



# مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال چهارم، شماره ۴  
شماره پیاپی ۱۶، زمستان ۱۳۹۸، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال  
Iran Polymer Technology; Research and Development



## شناسنامه |

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر 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

## فهرست مطالب |

۳ ... سخن نخست « .....

### ... مقالات علمی «

۵ توسعه روش‌های جداسازی به وسیله‌ی ابزارهای .....  
حدیث وکیلی، زهرا طالب‌پور

۱۹ پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل .....  
یگانه داودآبادی فراهانی، محبوبه تنهایی، وحید صفری فرد

۳۳ مروری بر خواص رنگی، ریزساختار و کاربرد نانوالیاف .....  
حدیثه سادات موسوی، سعیده گرچی کندی، امیرمسعود اعرابی

۴۷ مروری بر آلیاژ پلی‌یورتان گرمانرم/ پلی‌پروپیلن .....  
محسن نجفی، نرگس نظری، سیده فاطمه سیدان

۶۳ بررسی اثر میدان مغناطیسی بر فرایند الکتروریسی نانو .....  
فاطمه پارسا مود، پدram پیوندی، محمدعلی توانایی

۸۱ عوامل موثر بر میرایی صوتی شبکه‌های پلیمری .....  
سید محمد صادق جعفری علوی، زهرا مقصود

### ... معرفی انجمن‌ها «

۹۳ آموزش علوم پلیمری در جنوب قاره آفریقا .....  
هوری میوه‌چی

### ... تبلیغات «

۹۴ .....

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 جهان اسلام (ISC) درج می شود.

## سخن نخست ...

هر عمل دارد به علمی احتیاج کوشش از دانش همی گیرد رواج  
چو کسب علم کردی در عمل کوش که علم بی عمل زهری ست بی نوش  
چه حاصل زانکه دانی کیمیا رامس خود را نکرده زر سارا  
جامی

سیاره زمین را امروزه می توان سیاره پلیمرها نامید. چرا که حضور گسترده پلیمرها در همه ی جنبه های زندگی از موارد ساده تا فناوری های پیشرفته به هر سو که نظر کنیم، به چشم می خورد. امروزه علم و فناوری پلیمر از شکل یک دانش تک بعدی و وابسته به شیمی و مهندسی شیمی خارج شده و شاهد خلق محصولات و دست آوردهای نوینی در سایه فعالیت های بین رشته ای هستیم. به این ترتیب پلیمرها در بخش های مختلف مانند بخش بهداشت و درمان شامل مهندسی پزشکی، زیست داروها، دارورسانی هدفمند، مهندسی بافت، فناوری های زیستی، زیست حسگرها و عملگرها، کشاورزی، ورزش و سرگرمی، جداسازی غشایی، الکترونیک، بخش دفاعی، عمران، هوافضا، حمل و نقل، چسب ها، پوشش ها، الیاف و البسه، محیط زیست، توسعه پایدار و مدیریت سبز... حضور دارند. این تنوع کاربرد محصولات پلیمری از یک سو و پتانسیل های کشور در صنایع نفت و پتروشیمی و تنوع مواد اولیه از سوی دیگر، می تواند با عملکردی هدفمند، منجر به حرکت کشور به سمت اقتصادی توانمند و قطع وابستگی در بسیاری از محصولات شده، زمینه های اشتغال زیادی را با رویکردهای نو، ضمن ایجاد ارزش افزوده فراوان فراهم آورد. از طرف دیگر ضرورت بازنگری در روش های سنتی تولید، ارتقای بهره روری، افزایش کیفیت محصولات، رقابت در بازار جهانی و لزوم توجه به چشم انداز صنعت جهان به سمت فناوری های سبز و اعمال مقررات محیط دوستانه، ضرورت توسعه دانش و آگاهی نسبت به پلیمرها را در سطوح اجتماعی، صنعتی و دانشگاهی به روش های ساده و شیوا نشان می دهد. یکی از روش های کارآمد در معرفی گسترده ی بسترهای کارآفرینی در صنایع پلیمر، معرفی کاربردهای نوین و تحولات پیشروی صنایع پلیمر، معرفی بسترهای نوین تحقیقات به روز علم پلیمر به دانشگاهیان و صنایع پلیمری کشور، انتشار مجلات علمی ترویجی است.

اهمیت نقش این مجلات در ایجاد تعامل با سطوح مختلف جامعه برای توسعه دانش پلیمر، لزوم معرفی جایگاه ثروت آفرین دانش پلیمر به عموم مردم جامعه به غیر از فعالان پلیمری و حتی در سطح آموزش و پرورش نباید از نظر دور بماند. با انتشار هدفمند و برنامه ریزی شده مجلات علمی-ترویجی است که ریشه دانش نه فقط در دانشگاه، که در لایه های پایین تر جامعه در آموزش و پرورش شکل می گیرد و به محیط های آموزشی و پژوهشی و سپس به صنعت نفوذ کرده، در رگ های جامعه جریان می یابد. مسئولیتی که شاید مجلات علمی-پژوهشی نتوانند به خوبی از عهده آن برآیند.

در مجلات علمی-ترویجی ضمن این که بایستی به دنبال افزایش سطح آشنایی و آگاهی

مخاطبان دانشگاهی و صنعتی کشور با مباحث پیشرفته علوم و فناوری پلیمر باشیم باید به مشکلات صنایع و راه حل آن‌ها توجه کرده، باعث عمق بخشیدن و گسترش نگرش دانشجویان، پژوهشگران، کارشناسان، مهندسان و صاحبان صنایع در زمینه‌های جدید و مورد نیاز کشور شویم و به فرهنگ سازی علم پلیمر در بستر جامعه پردازیم به صورتی که منجر به توسعه پایدار و ماندگار کشور عزیزمان شود.

لذا علاوه بر مقالاتی که به بیان جامع موضوعی نو، مروری انتقادی بر نوشتارهای علمی، گردآوری مطالب بادی و ویژه برای مخاطبی خاص، تخلیص مقدمه پایان نامه‌های کارشناسی ارشد یا دکترا یا خلاصه مقالات جالب می پردازند، بایستی جایگاهی را به موضوع آموزش‌های مهارت افزا، شناخت دقیق مطالبات جامعه و صنعت، بسترهای نوین کارآفرینی و تحقیق، بیان رویکرد صنایع دنیا و چشم انداز آینده صنایع، فرهنگ‌سازی عمومی دانش پلیمر توأم با توسعه سبز، درکنار رصد تحولات علمی اختصاص دهیم.

نشریه علمی و ترویجی پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران فرصت خوبی را در اختیار ما قرار می‌دهد که به این مسایل با هدف افزایش توانمندی اقتصاد کشور و بهره‌گیری حداکثری از پتانسیل‌های میهن اسلامی پردازیم.

فاطمه رفیع منزلت

عضو هیئت تحریریه و

عضو هیئت علمی گروه شیمی پلیمر دانشگاه اصفهان



## واژه‌های کلیدی:

ساخت افزودنی  
چاپ سه بعدی  
پلیمر  
روش‌های جداسازی  
تراشه

# توسعه روش‌های جداسازی به وسیله‌ی ابزارهای پلیمری ساخته‌شده با چاپگر سه بعدی

حدیث وکیلی<sup>۱</sup>، زهرا طالب پور<sup>۲</sup>

۱ تهران، دانشگاه الزهراء(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، دانشجوی کارشناسی

ارشد شیمی تجزیه

۲ تهران، دانشگاه الزهراء(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، دانشیار شیمی تجزیه

## چکیده ...

روش ساخت افزودنی یا چاپ سه بعدی، فرایندی است که طی آن اشیاء از روی مدلی سه بعدی ساخته می‌شوند. این روش در مقایسه با روش‌های ساخت کاهشی، دارای مزیت‌های بسیاری همانند تولید تک مرحله‌ای طرح‌های پیچیده و متشکل از چندین نوع ماده، کاهش زمان ساخت، قابلیت یکپارچه‌سازی اجزا و افزایش قابلیت ادغام مواد است. در حال حاضر، بیش از نیمی از قطعاتی که توسط روش ساخت افزودنی تولید می‌شوند از پلیمرها ساخته شده‌اند. مواد پلیمری مانند آکریلونیتریل بوتادی‌ان استایرن، پلی لاکتیک اسید، پلی آمید و پلی کربنات و رزین‌های اپوکسی در فناوری چاپ سه بعدی بسیار کاربرد دارند. به تازگی استفاده از روش ساخت افزودنی در تهیه ابزارهای مورد نیاز برای جداسازی مواد، گسترش پیدا کرده است. هدف این مقاله آشنایی با روش‌های مختلف چاپ سه بعدی برای ساخت قطعات متفاوت پلیمری مانند ستون‌ها و فازهای ساکن سوانگاری (کروماتوگرافی)، جاذب‌های استخراجی و تراشه‌ها است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ztalebpour@alzahra.ac.ir

## ۱ مقدمه

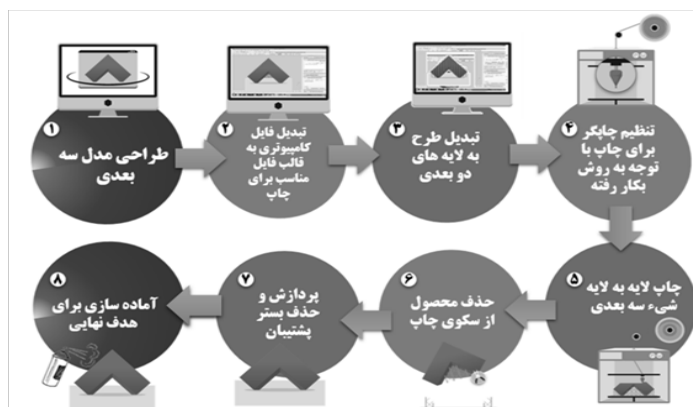
ساخت اشیای سه بعدی به روش های مختلف صورت می گیرد. روش های سنتی و رایج، روش های کاهشی هستند (Subtractive Manufacturing) که در طی این روش ها، فرایند ساخت، از توده ی جامد آغاز شده و با روش هایی همچون فرزکاری و تراشکاری، جسم سه بعدی ساخته می شود [۱]. قدیمی ترین تحقیقات برای ساخت اشیای سه بعدی با روش های پیشرفته، در دهه ی ۱۹۶۰ به استفاده از فوتوپلیمرها در اوهایو برمی گردد. هدف از انجام این آزمایش بررسی پلیمری شدن رزین ها توسط دو پرتو متقاطع لیزر با طول موج های مختلف بود [۲]. در اواخر دهه ی ۱۹۷۰، روش فوتوگرافی جامد توسط شرکت "Dynell Electronics" اختراع شد. در این روش برای بریدن سطح مقطع بر اساس مدل رایانه ای از لیزر استفاده می شد و پس از تجمع این لایه ها بر روی یکدیگر، شی سه بعدی به دست می آمد [۲]. در دهه ی ۱۹۸۰، برای اولین بار اصطلاح نمونه سازی سریع (Rapid Prototyping) به عنوان مجموعه ای از فنون برای ساخت مدل های جامد سه بعدی معرفی شد. پیشرفت این روش ها منجر به معرفی روش "ساخت افزودنی" (Additive Manufacturing) توسط محققانی در تگزاس در سال ۱۹۸۶ شد [۳]. در این روش ابتدا، مدلی سه بعدی در رایانه به کمک نرم افزار رایانه ای (Computer Aided Design (CAD)) طراحی می شود؛ سپس این مدل سه بعدی با عملیات برش نرم افزار Sliced CAD Model، به صدها یا هزاران لایه افقی تقسیم می شود. در پایان، شی فیزیکی بر اساس طرح رایانه ای با قرار گرفتن لایه لایه ی مواد، بدون کاهش از نمونه ی اولیه و هدررفت ماده ساخته می شود [۴]. از زمان ابداع این روش تاکنون، پیشرفت های عمده ای در روش های ساخت افزودنی رخ داده است. قطعه ی مورد چاپ می تواند از جنس فلز، سرامیک، مواد زیستی و نانومواد باشد. همچنین، هر ماده ی پلیمری یا بر پایه ی پلیمر که بتواند در دمای مناسب (بدون تخریب) ذوب شود، گزینه احتمالی برای استفاده در این روش است. از طرفی برای ایجاد یک یا چندین خاصیت ویژه در شی نهایی، می توان از ترکیب هر کدام از مواد استفاده کرد. با توجه به تنوع و طیف گسترده ی خواص مکانیکی و شیمیایی پلیمرها، این دسته از مواد بیشترین استفاده را در روش ساخت افزودنی دارند. پلیمرهایی که در این روش استفاده

می شوند، می توانند از نوع گرمانرم (Thermoplastic)، گرماسخت (Thermoset)، الاستومر (Elastomer)، پلیمر ترکیب شده با پرکننده ها و پلیمر مخلوط با مواد زیستی باشد. طراحی و انتخاب پلیمر مناسب می تواند منجر به ساخت موادی با قابلیت های خاص و بهبود یافته، خواص مکانیکی مناسب و تخلخل و پایداری بالا شود. پلی-کربنات (Polycarbonates (PC)، آکریلونیتریل بوتادی ان استایرن (Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)، پلی اتر (Polyethers) و پلی اترکتون (Polyether ether ketone (PEEK) از پلیمرهای پر کاربرد در این زمینه هستند [۵].

به دلیل استفاده ی گسترده از مواد پلیمری در کاربردهای مختلف، چاپگر سه بعدی به عنوان ابزار ساخت سریع و محبوب، در حال ورود به زمینه های مختلف علوم و صنعت است. تنوع کاربردهای اخیر چاپگر سه بعدی در علوم مختلف، از جمله پزشکی، مهندسی، فیزیک و شیمی، نشان دهنده ی محبوبیت این روش در بین محققان و صنعتگران است. همچنین این روش در زمینه های زیستی، مهندسی بافت، مطالعات زیست محیطی، ساخت وسایل و شیشه آلات آزمایشگاهی و آزمایشگاه بر روی تراشه (Lab-on-a-chip) نیز کاربرد دارد [۶].

## ۲ مراحل ساخت جسم سه بعدی با چاپگر سه بعدی

در شکل ۱ مراحل ضروری چاپ جسم سه بعدی با استفاده از چاپگر سه بعدی نمایش داده شده است. همان طور که پیش از این نیز بیان شد، در مرحله ی اول، مدل سه بعدی توسط نرم افزار رایانه ای یا پوشش گر سه بعدی طراحی می شود. در مرحله ی دوم، فایل رایانه ای به قالب فایل مناسب برای چاپ تبدیل می شود. سپس طرح رایانه ای توسط نرم افزار، برش داده شده و به لایه های دوبعدی تفکیک می شود (مرحله ی سوم). هر یک از این لایه ها به عنوان مقطع افقی نازکی برش داده شده از سطح مقطع شی نهایی هستند. در مرحله ی چهارم، شرایط بهینه برای چاپ در دستگاه تنظیم می شود و در مرحله ی پنجم، چاپگر، هر لایه را مطابق طرح بر روی لایه ی قبلی ساخته شده، چاپ می کند (دلیل انتخاب واژه ی ساخت افزودنی هم به این دلیل است). در مرحله ی ششم، شی از سکوی چاپ، جدا شده، عملیات پردازش بر روی آن (مرحله ی هفتم) صورت می گیرد. یکی از کارهای انجام شده در مرحله ی پردازش، حذف بستر پشتیبان (Support) است. اجسام



شکل ۱ مراحل ساخت یک جسم سه بعدی.

دستگاه ذکر می‌شود. این مولفه و مولفه‌های مرتبط با منبع انرژی دستگاه (مانند دما و شدت لیزر) از جمله عوامل قابل تنظیم در حین فرایند ساخت هستند. اما، هیچ فاکتوری به اندازه‌ی قدرت تفکیک  $X-Y$ ، کیفیت محصول چاپی را تعیین نخواهد کرد [5].

همانند هر دستاورد جدید و تازه‌ای که به سرعت در روند توسعه قرار دارد، مزیت‌ها و محدودیت‌هایی برای این گونه از روش‌ها وجود دارد که در جدول ۱، بیان شده است.

### ۳ روش‌های ساخت افزودنی با چاپگر سه بعدی

دسته‌بندی روش‌های ساخت افزودنی از دیدگاه‌های مختلف صورت می‌گیرد. یکی از شیوه‌های تقسیم‌بندی این روش‌ها، بر اساس نوع فرایند افزایش است که بیان‌کننده‌ی روش ساخت هرلایه و همچنین ماده‌ی مورد استفاده برای ساخت است. این دیدگاه منجر

سه بعدی ساخته شده با روش ساخت افزودنی، می‌توانند بدون استفاده از بستر پشتیبان یا به همراه آن تهیه شوند. در طول فرایند چاپ، بستر پشتیبان با پرکردن حفرات شی در حال ساخت، از سقوط شی جلوگیری می‌کند [6]. پس از اتمام ساخت، این بستر توسط روش مناسبی حذف می‌شود. در مرحله‌ی هشتم، ساختار چاپ شده برای کاربرد از پیش تعیین شده‌ی آن، آماده می‌شود.

از جمله عوامل مهم در چاپ سه بعدی، قدرت تفکیک است. این مولفه در سه بعد بررسی می‌شود.  $X-Y$  دو بعد در صفحه هستند که مربوط به حرکت افقی لیزر یا افشانک بوده (بسته به روش) که می‌تواند در تک‌لایه حرکت کند و  $Z$  بعد سوم را به وجود می‌آورد که ضخامت لایه‌ها را تعیین می‌کند. به طور معمول، قدرت تفکیک در جهت محور  $Z$  که به عوامل مختلفی بستگی دارد در برگی مشخصات

جدول ۱ مزایا و معایب روش چاپ سه بعدی [7].

محدودیت‌ها	مزیت‌ها
هزینه‌های بیشتر برای تولید اشیاء بزرگ	ایجاد طراحی‌های پیچیده در یک مرحله برای ساخت محصولات مختلف
محدودیت برای انتخاب مواد، رنگ و پرداخت محصولات بعد از چاپ	شخصی‌سازی ساخت با تغییر در مدل طراحی شده‌ی کامپیوتری بر اساس نظر مشتری، بدون نیاز به هیچ سیستم ابزاری و فرآیند جدید
قدرت تحمل محدود اشیاء ساخته شده با برخی از فرآیندهای چاپ سه بعدی	هدررفت کمتر در مقایسه با روش‌های کاهشی و معمول و همچنین قابلیت استفاده‌ی مجدد بیشتر مواد برای چاپ دوباره
	کاهش زمان چرخه‌ی طراحی و تولید
	توانایی ادغام مواد با جنس‌های مختلف

به تقسیم روش‌های ساخت افزودنی به هفت دسته‌ی مختلف می‌شود که مشخصات آن‌ها در جدول ۲ بیان شده است [۳]. در ادامه از میان این روش‌ها تنها به فرایندهایی اشاره می‌شود که استفاده از مواد پلیمری در آن‌ها، بیشترین کاربرد را دارد.

### ۳-۱ پلیمری شدن مخزنی (Vat Photopolymerization)

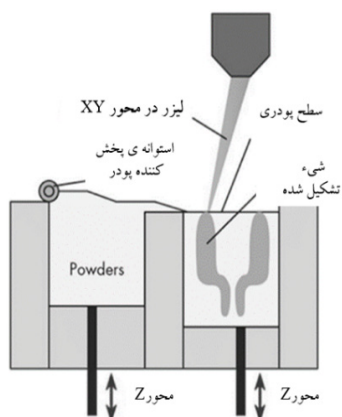
پلیمری شدن مخزنی، یکی از فرایندهای ساخت افزودنی است که در آن از فوتوپلیمرهای مایع برای ساخت اشیای سه بعدی استفاده می‌شود [۷]. اگر این پلیمرها در معرض نور قرار گیرند، با شروع واکنشی شیمیایی، خواص شیمیایی و مکانیکی آن‌ها تغییر یافته، اصلاح می‌شوند. از پلیمرهای معروف استفاده شده در این فرایند می‌توان به پلی آمید، پلی ایزوپرن، رزین‌های اپوکسی و آکریلات اشاره کرد [۸]. رزین‌های اپوکسی به عنوان مونومرهای پلیمری شدن کاتیونی، خواص مکانیکی بهتری نسبت به آکریلات‌ها دارند (در پلیمری شدن رادیکال آزاد) و همچنین در مقابل رزین‌های آکریلات، تغییر حجم کمتر و ثبات ابعاد بیشتری از خود نشان می‌دهند [۵].

از معروف‌ترین روش‌های این فرایند، استرئولیتوگرافی (Stereolithography) است که از دو نور لیزر هم‌دوس (Coherent) استفاده می‌کند. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در این روش، سکویی برای ساخت شی سه بعدی درون مخزن نیمه‌شفاف حاوی رزین فوتوپلیمر مایع، غوطه‌ور می‌شود. با برخورد نور لیزر تک نقطه‌ای به داخل مخزن که مسیر حرکت آن توسط مدل رایانه‌ای برش خورده مشخص می‌شود، پلیمر، جامد می‌شود. بعد از ساخت هر لایه‌ی دو بعدی، سکو بسته به مدل دستگاه، یا به سمت بالا و یا به سمت پایین حرکت می‌کند تا لایه‌ی جدیدی از رزین روی لایه‌ی ساخته شده‌ی قبلی را بپوشاند. در نهایت، این امر تا ساخت کامل شی سه بعدی ادامه می‌یابد. در پایان نیز از نور فرابنفش برای بهبود خواص مکانیکی نهایی شی ساخته شده، استفاده می‌شود.

یکی از مزایای اصلی روش استرئولیتوگرافی نسبت به روش‌های دیگر چاپ سه بعدی موجود، قدرت تفکیک بالا است که توسط باریکه‌ی فوتون‌های اعمال شده تعیین می‌شود [۱]. محصول این روش، مقاومت بیشتری

جدول ۲ دسته‌بندی فرایندهای ساخت افزودنی با چاپگر سه بعدی [۳، ۵ و ۶]

ردیف	نام روش فرآیند افزایش	توضیحات	ضخامت لایه (میکرومتر)	بزرگ‌ترین ابعاد ساخته شده (میلی متر مکعب)
۱	پلیمریزاسیون مخزنی (Vat Photopolymerization)	استفاده از رزین فوتوپلیمر مایع و انجام پلیمریزاسیون توسط نور UV	۱۰۰-۱۵۰	۸۰۰ * ۷۰۰ * ۲۱۰۰
۲	ذوب بستر پودری (Powder bed fusion)	استفاده از پلیمر پودری و حرارت دادن آن توسط نور لیزر تا نزدیک به دمای ذوب	۱۰۰-۲۰۰	۵۵۰ * ۵۵۰ * ۷۵۰
۳	افشاندن مواد (Material jetting)	استفاده از قطرات پلیمری و سخت شدن آن‌ها پس از افشاندن شدن توسط نور UV	۱۶-۲۳	۲۰۰ * ۲۵۰ * ۳۸۰
۴	روغن رانی مواد (Material extrusion)	استفاده از مواد پلیمری به شکل سیم و یا فیلامنت و سپس خروج آن‌ها از یک منفذ داغ	۱۸۰-۲۵۰	۹۱۴ * ۶۱۰ * ۹۱۴
۵	افشاندن حامل (Binder jetting)	استفاده از پلیمر پودری و افشاندن ماده‌ی اتصال دهنده	۹۰	۱۰۰۰ * ۲۰۰ * ۴۰۰ میلی متر مکعب
۶	لایه نشانی با انرژی مستقیم (Direct energy deposition)	استفاده از مواد پلیمری پودری و یا به شکل سیم و ذوب آن‌ها با لیزر ویا بیم الکترونی	۸۹-۲۰۳	گزارش نشده است.
۷	لایه گذاری (Sheet lamination)	اتصال صفحات نسرامیکی و یا کامپوزیتی با اولتراسونیک یا لیزر	۱۰۰-۱۹۰	گزارش نشده است.



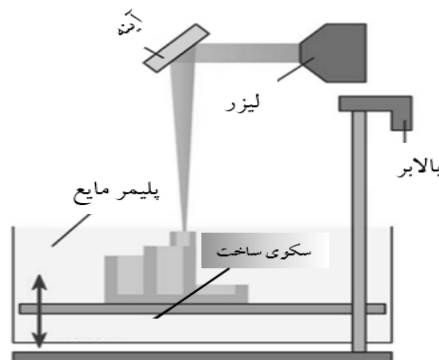
شکل ۳ ساختار دستگاه چاپگر سه‌بعدی با روش ذوب انتخابی با لیزر [۱].

شیء، از هوای فشرده استفاده می‌شود [۶]. محفظه ساخت دستگاه لیزر در بیشتر موارد با گاز بی‌اثر آرگون پر شده است تا از اکسایش در حین ذوب و سخت شدن پلیمر جلوگیری کند. موادی که در این روش استفاده می‌شوند، مواد گرمانرمی هستند که می‌توانند هم بی‌شکل و هم نیمه‌بلوری باشند [۵]. همچنین مواد سرامیکی سیلیکون کاربید و آلومینا با اتصال‌دهنده‌های مختلف همچون آلومینیوم، پلی‌متاکریل آمید (PMMA) و کوپلیمرها از دیگر مواد مورد استفاده در این روش هستند [۱۰].

از مزایای این روش عدم نیاز به بستر پشتیبان است، زیرا لایه‌های پودری در زیر جسم در حال ساخت، به‌عنوان بستر پشتیبان عمل می‌کنند. از طرف دیگر راه‌اندازی دستگاه ذوب انتخابی لیزر، به‌علت استفاده از منابع حرارت بالا از قبیل لیزر یا پرتو الکترونی برای مواد با دمای ذوب بالا، هزینه بالایی دارد و به‌عنوان محدودیت روش مطرح می‌شود [۱].

### ۳-۳ افشاندن مواد (Material Jetting)

افشاندن مواد یکی دیگر از فرایندهای ساخت افزودنی است. ساختار چاپگر سه‌بعدی با این فرایند در شکل ۴ نشان داده شده است. در صورتی که از مواد پلیمری و چند افشاننده‌ی مواد در این روش استفاده شود، نام روش Polyjet Photopolymer است. این فرایند بر اساس چاپگرهای دو بعدی ابداع شده است. در این روش، به‌جای افشاندن جوهر و چاپ عکس دو بعدی، قطره‌هایی از مواد فوتوپلیمر و گرمانرم و ماده‌ی نگه‌دارنده‌ی شیء سه‌بعدی، طبق الگویی از پیش تعیین شده، افشانده می‌شوند [۵].



شکل ۲ ساختار دستگاه چاپگر سه‌بعدی با روش استرئولیتوگرافی [۱].

نسبت به محصولاتی دارد که از پلیمری شدن مونومرها به روش عادی تولید می‌شوند. همچنین سطح نرم‌تر نسبت به محصولات روش ۴ و ۵ ذکر شده در جدول ۲، از مزایای دیگر این روش است. با این حال، راه‌اندازی سامانه‌های تولید افزودنی مبتنی بر استرئولیتوگرافی به دلیل هزینه‌های بالا در صنایع تولیدی بزرگ، رواج پیدا نکرده است.

### ۲-۳ ذوب بستر پودری (Powder Bed Fusion)

یکی دیگر از فرایندهای روش ساخت افزودنی، ذوب بستر پودری است که به نام روش ذوب انتخابی لیزر (Selective Laser Sintering) نیز معروف است [۶]. ساختار چاپگر سه‌بعدی با این روش در شکل ۳ نشان داده شده است [۱]. در این روش از مواد پلیمری پودری و لیزرهایی در ناحیه‌ی فروسرخ با طول موج‌های ۹ تا ۱۲ میکرومتر مانند لیزر دی‌اکسیدکربن برای ذوب کردن و جوش دادن مواد به یکدیگر، استفاده می‌شود [۹]. نور لیزری که توسط نرم افزار کنترل می‌شود، مواد پلاستیکی پودری را تا دمای نزدیک به نقطه‌ی ذوب آن‌ها حرارت می‌دهد [۸]. بستری که شیء سه‌بعدی بر روی آن در حال تشکیل است هم تا حدود نقطه‌ی ذوب مواد پلیمری، گرم می‌شود. بعد از تشکیل لایه‌ی اول، سکو به اندازه‌ی ارتفاع یک لایه پائین آمده و بعد لایه‌ی جدیدی از مواد پودری از منبع حاوی آن بر روی لایه‌ی ساخته شده‌ی قبلی توسط غلتک قرار می‌گیرد. این عمل تا پایان ساخت شیء مورد نظر تکرار می‌شود. برای حذف مواد پودری باقی مانده و ذوب نشده در ساختار

می‌کند و طبق طرح، مواد بر روی سکوی متحرکی که در جهت Z حرکت می‌کند قرار می‌گیرند. سپس مواد بر روی بستر، سخت شده و لایه را تشکیل می‌دهند [۳]. با تکمیل چاپ هر لایه، سکو پایین می‌آید و این روند تا زمانی که شی در حال ساخت تکمیل شود، تکرار می‌شود [۶].

گاهی اوقات ممکن است همجوشی بین لایه‌ها ضعیف باشد که می‌تواند مقاومت ساختاری کمی را در محصولات نهایی ایجاد کند. برای مقابله با این مسئله راهکارهایی از قبیل بالا بردن درجه حرارت داخلی (جایی که سکو در آن قرار دارد) و تابش گاما به محصول نهایی پیشنهاد می‌شود [۶]. طراحی این مدل آن قدر ساده است که می‌توان با فرایند مشابه آن از مواد با گرانش بالا مثل بتن، رس، بافت ارگانیک یا حتی مواد غذایی برای ساخت اشیای پیچیده‌تر، حجیم‌تر و خوراکی‌ها بهره برد [۳]. فرایند لایه ذوبی به دلیل ارزان بودن و سرعت بالای آن در چاپ شی سه بعدی، نسبت به سایر روش‌ها شناخته شده‌تر است.

در مقایسه‌ی این چهار فرایند ساخت افزودنی، با توجه به جدول ۲ می‌توان بیان کرد که دو روش روزن رانی مواد و ذوب انتخابی لیزر، لایه‌های با ضخامت کمتری تولید می‌کنند و قدرت تفکیک بالاتری نسبت به دو روش دیگر دارند. روش روزن رانی مواد، توانایی ساخت ابعاد بزرگ‌تری را دارد و همچنین صاف بودن سطح چاپ در روش استرئولیتوگرافی بهتر از ذوب انتخابی لیزر است [۱]. شکل ۶ مقایسه‌ی قدرت تفکیک

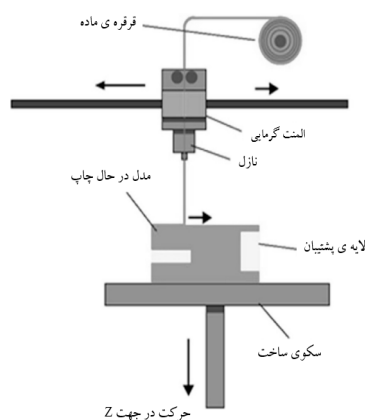
فوتوپلیمر مایع به‌طور مستقیم، در هر مرحله از ساخت تک لایه، توسط منبع داخل چاپگر، تحت تابش UV قرار گرفته و جامد می‌شود [۸]. سرعت قرارگیری قطرات پلیمری بر روی صفحه‌ی ساخت که با گرانش مایع پلیمری در ارتباط است استفاده از مواد مختلف در این روش را محدود می‌کند [۵].

از مزایای مهم این روش، استفاده از چندین ماده با خصیلت‌های مختلف است. به‌عنوان مثال طیف وسیعی از شفافیت، انعطاف پذیری، سختی و رنگ را می‌توان در جسم چاپ شده با این روش مشاهده کرد [۱۲]. با این حال در این فناوری فقط از مواد موم‌مانند استفاده می‌شود [۱۳].

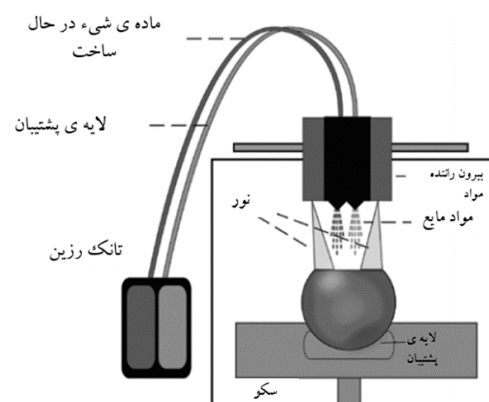
### ۳-۴ روزن رانی مواد (Material Extrusion)

فرایند روزن رانی مواد که به نام لایه ذوبی (Fused Deposition Modeling) نیز معروف است، یکی از پرطرفدارترین و به‌صرفه‌ترین فناوری‌های چاپی است که به‌طور گسترده در صنایع استفاده می‌شود. ساختار چاپگر سه بعدی با این فرایند در شکل ۵ نشان داده شده است [۱]. مواد در این روش به شکل سیم یا فیلامنت‌های گرم‌مانومی هستند که از لحاظ جنس، طیف بسیار گسترده‌ای دارند. آکریلونیتریل بوتادین-استایرن، پلی اتیلن ترفتالات، پلی کربنات، نایلون، پلی وینیل الکل و شیشه، از مواردی هستند که در این زمینه استفاده می‌شوند [۶].

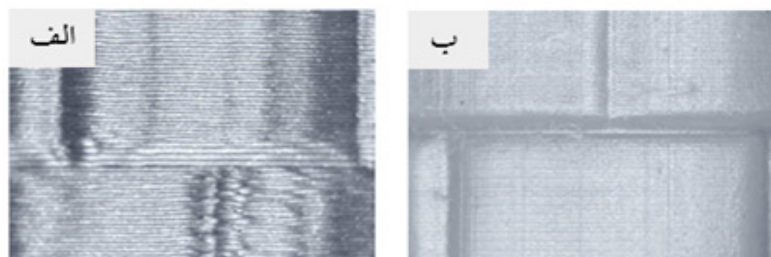
الیاف گرم‌انرم، از طریق منفذی داغ، نیمه جامد می‌شوند. منفذ، طبق طراحی رایانه‌ای در دو جهت X و Y حرکت



شکل ۵ ساختار چاپگر سه بعدی با فرایند روزن رانی مواد [۱].



شکل ۶ ساختار دستگاه چاپگر سه بعدی با فرایند افشاندن مواد [۱۱].



شکل ۶ مقایسه‌ی قدرت تفکیک روش الف) لایه‌ی ذوبی و ب) استرنئولیتوگرافی، هردو به ضخامت ۱/۰ میلی‌متر [۱۴].

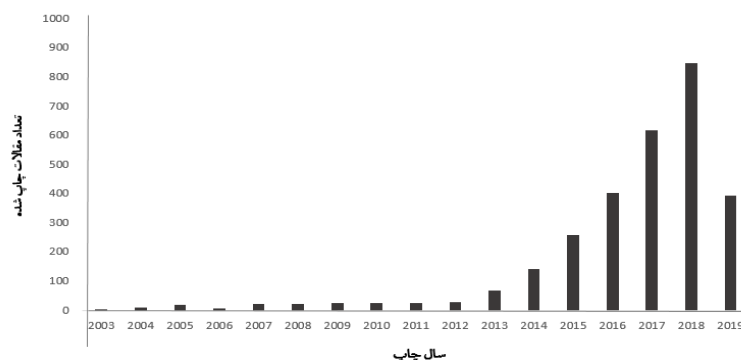
(Separation)، جداسازی (Separation) و پس از جداسازی (Post-Separation) تقسیم کرد. به تازگی فناوری چاپ سه بعدی با ساخت ابزار پلیمری در هر سه بخش از این علم ورود پیدا کرده است. روند افزایش تعداد مقالات منتشر شده پیرامون تجهیزات و مواد تولید شده به وسیله‌ی چاپ سه بعدی که در یک یا چند نوع از روش‌های جداسازی به کار گرفته شده‌اند گواه این مطلب است [۱۵]. در بیشتر موارد کاربرد مهم فن چاپ سه بعدی در علم جداسازی مربوط به ساخت تجهیزات پلیمری برای روش‌های آماده‌سازی نمونه از جمله سامانه‌های استخراجی در مرحله‌ی پیش از جداسازی، ستون‌ها و فازهای ساکن سوانگاری در بخش جداسازی و آشکارسازها و محفظه‌های تشخیصی در مرحله‌ی پس از جداسازی است که در ادامه به مثال‌هایی در هر یک از قسمت‌ها اشاره می‌شود.

برای دو روش استرنئولیتوگرافی و رزن رانی مواد را نشان می‌دهد. با وجود یکسان بودن ضخامت لایه‌ها، روش استرنئولیتوگرافی، سطح هموارتری را چاپ کرده است [۱۴].

#### ۴ روند توسعه کاربرد چاپگرهای سه بعدی

شکل ۷ روند افزایش مقالات چاپ شده در زمینه‌ی کاربرد پلیمرها در چاپگرهای سه بعدی را از سال ۲۰۰۳ تاکنون نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد تعداد مقالات چاپ شده در این زمینه به سرعت رو به افزایش است. بیشتر مقالات منتشر شده مربوط به معرفی روش‌های پردازش و چاپ مواد پلیمری است. همچنین در چند سال اخیر، دستاوردهای قابل توجهی در توسعه کامپوزیت‌های پلیمری قابل چاپ با عملکرد بهبود یافته وجود دارد [۷].

یکی از زمینه‌های مهم در شیمی، علم جداسازی است. این علم را می‌توان به سه بخش پیش از جداسازی (Pre-)



شکل ۷ روند رو به رشد تعداد مقالات منتشر شده با جستجوی کلید واژه‌های چاپگرهای سه بعدی و پلیمر در موتور جستجوی اسکوپوس در بازه زمانی سال ۲۰۰۳ تا ۲۰۱۹.



به وسیله ی چاپگرهای سه بعدی و توسعه ی مداوم مواد جدید قابل چاپ، می تواند سامانه های جداسازی مانند روش های مختلف سوانگاری و الکتروفورز موئینه را بنابر نیاز، شخصی سازی کرده، دو مولفه حساسیت و انتخاب پذیری را افزایش دهد.

تا به حال چندین مقاله در زمینه ی ساخت ستون، تراشه، فاز ساکن روش های سوانگاری و الکتروفورز موئینه با استفاده از فناوری چاپ سه بعدی، منتشر و عوامل موثر بر کیفیت کار بررسی شده است.

### ۶-۱ ساخت تراشه ی یکپارچه ی سوانگاری

در مقاله ای که توسط Conan Fee و همکاران در سال ۲۰۱۴ به چاپ رسیده است، از روش پلیمری شدن مخزنی (در بخش ۱-۳ توضیح داده شد) برای ساخت فاز ساکن از نوع پلیمرهای یکپارچه به همراه اجزای کمکی دستگاه همچون دیواره ی ستون، توزیع کننده ها و جمع کننده های جریان و اتصالات به دیگر اجزای دستگاه سوانگاری استفاده شده است [۱۸]. در این مطالعه بستر متخلخل با سه هندسه ی مختلف ساخته شده است؛ به طوری که ذرات اکتاهدرال (ارتفاع ۱۱۵ میکرومتر) در آرایش ساختمان مکعبی ساده ی یکپارچه، با کانال های موازی یا کانال هایی به شکل تیغ ماهی (Heribonge) قرار می گیرند. شکل ۹ این سه هندسه ی متفاوت را نمایش می دهد.

اجزای چاپ شده از الیگومرهای اورتان آکریلات غیر متخلخل یا ABS ساخته شده اند. پس از ساخت، لایه های پودری ABS با نور UV بهبود پیدا کرده، سخت می شوند. در این کار از موم پارافین به عنوان لایه ی پشتیبان استفاده شده است. پس از اتمام چاپ



شکل ۸ جاذب چاپ شده توسط چاپگر سه بعدی با روش روزن رانی مواد [۱۷].

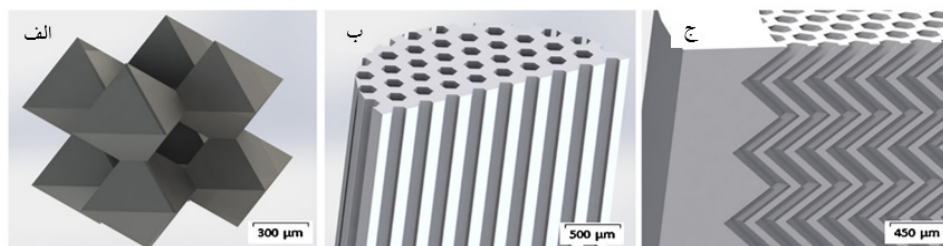
### ۵ پیش از جداسازی

آماده سازی نمونه در مراحل پیش از جداسازی در بسیاری از روش های شیمی تجزیه، گام بسیار مهمی است؛ زیرا اغلب روش ها در برابر نمونه ها پاسخ نمی دهند یا نتایج به دست آمده به دلیل وجود مزاحمت ها دچار انحراف از واقعیت می شود. آماده سازی، جزء مراحل است که با پیچیدگی های زیادی همراه است و به ابزار مختلف برای استخراج نیاز دارد. با وجود چاپگرهای سه بعدی، تهیه ی این ابزار یا جاذب ها به مراتب ساده تر شده اند. در بررسی های اخیر از روش های ساخت افزودنی برای تهیه ی جاذب های مورد استفاده در روش های پیش تغلیظ استفاده شده است؛ زیرا این روش ها کم هزینه، سریع و ساده هستند و خطاهای بالقوه ای که به علت تکرارناپذیری در تولید مجدد برخی از جاذب ها وجود دارد را کاهش می دهند. اگرچه ممکن است استفاده از این جاذب ها در همه ی موارد دقت و صحت کافی را به همراه نداشته باشد، اما از روش هایی که در آن ها از کارتریج، الیاف یا تیغه پوشیده شده از جاذب استفاده می شود، کم هزینه تر هستند. در اولین گزارشی که در این زمینه به چاپ رسیده است، جاذب های تهیه شده با چاپگرهای سه بعدی برای استخراج ترکیبات با غلظت کم و جرم مولکولی پایین مانند استروئیدها در نمونه های زیستی با روش ریز استخراج فاز جامد- سوانگاری مایع با کارایی بالا- طیف سنج جرمی (SPME-LC-MS) استفاده شده است. به منظور ساخت جاذب در این مطالعه از روش روزن رانی مواد استفاده شده و جاذب بدون استفاده از لایه ی پشتیبان چاپ شده است [۱۶]. جنس ماده ی سازنده ی جاذب، نوعی الیاف گرمانرم به نام Lay FOMM است که ساختار متخلخل دارد و در درجه حرارات بالای دمایی مشخص، قابل انعطاف و شکل پذیر است. این ماده از پلیمر پلاستیکی الاستومریک و پلی وینیل آکریلات ساخته شده است. اگر این ماده در آب قرار بگیرد قسمت پلیمری آن به عنوان قسمت متخلخل و انعطاف پذیر عمل خواهد کرد [۱۷]. شکل نهایی چاپ شده ی این جاذب در شکل ۸ نشان داده شده است.

### ۶ جداسازی

ستون ها و بسترهای فاز ساکن از مهم ترین اجزا در سامانه های جداسازی هستند. امکان تولید این تجهیزات





شکل ۹ سه طراحی مختلف هندسی برای بستر: الف) دانه‌های مکعبی ساده ب) کانال‌های موازی ج) کانال‌های استخوان ماهی [۱۸].

به صورت لایه لایه ساخته شده که در میان محفظه کانال دورانی محصور است. همچنین لایه‌ی پشتیبان شبکه‌ای (همانند شبکه‌ی تیتانیوم) برای اطمینان از اتصال اجزا به سکوی ساخت و صحت ابعاد مورد نظر در شی نهایی، در روند ساخت به کار گرفته شده است. در شکل ۱۱ کانال طراحی شده به همراه دو دسته با طول مساوی در سمت چپ و راست نشان داده شده است، باید به این نکته توجه کرد که اندازه‌ی کانال محصورشده در محفظه‌ی فلزی که می‌تواند توسط چاپگر چاپ شود به عوامل مختلفی همچون قدرت تفکیک چاپگر، ماده‌ی اولیه برای چاپ و پیچیدگی کانال بستگی دارد. قدرت تفکیک چاپگر با پودر تیتانیوم در این مقاله،  $0.75$  نانومتر در جهت X-Y و  $0.25$  میلی‌متر در جهت Z گزارش شده است. نویسندگان این مقاله ادعا دارند که روش ذوب انتخابی لیزر در صنعت چاپ سه‌بعدی، باعث تولید دقیق پیچیده‌ترین ستون با آلیاژ تیتانیوم شده است که با روش‌های دیگر غیرقابل ساخت است [۱۹].

به منظور کاربرد این کانال، فاز ساکن پلیمری یکپارچه بر پایه‌ی پلی (بوتیل متاکریلات-اتیلن گلیکودی متاکریلات) به روش پلیمری شدن حرارتی و به صورت درجا (In situ)، در این ستون ساخته شد. تصاویر SEM مربوط به کانال‌های ستون و فاز ساکن متصل به آن در شکل ۱۲ آورده شده است. در مقایسه‌ی کار قبلی همین تیم تحقیقاتی که از جنس استیل برای دیواره‌ی ستون استفاده شده است [۲۰]. ستون تیتانیومی به دلیل تفاوت در جنس دیواره‌ی ستون‌ها و پیوندهای بین دیواره و بستر فاز ساکن، پایداری هیدرولیتیکی بالاتری دارد، بنابراین سطوح، فعال‌تر و پیوندها محکم‌تر شده، سیلانی شدن راحت‌تر صورت می‌گیرد. در نهایت کارایی ستون ساخته شده برای جداسازی پروتئین‌ها و پپتیدها مورد

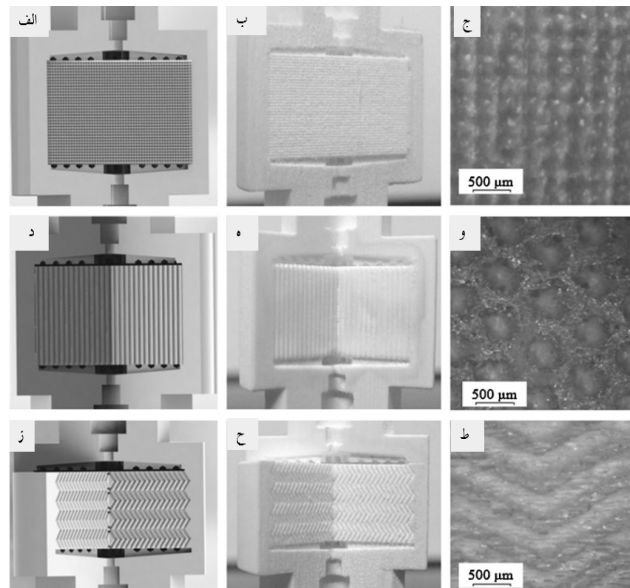
ستون، لایه‌ی پشتیبان با شستشوی متناوب توسط آب در دمای  $70^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و سیکلوگزان صددرصد تا سه ساعت حذف می‌شود. قدرت تفکیک چاپگر سه‌بعدی مورد استفاده در این روش  $28$  میکرومتر گزارش شده است.

ستون‌هایی که در این مقاله به روش چاپ سه‌بعدی ساخته شده‌اند در حجم‌های  $1/5$  و  $2$  میلی‌لیتری هستند. قطر داخلی آن‌ها  $16$  میلی‌متر و ضخامت دیواره‌ی آن‌ها  $2$  میلی‌متر است. به علاوه در این روش تراشه‌ای با تمام اجزای ذکر شده در یک مرحله ساخته می‌شوند و نیازی به سرهم‌بندی اجزا نیست.

چنین دستاوردی، این امکان را فراهم می‌کند تا ذرات بستر در جای مشخص و با جهت‌گیری از پیش تعیین شده، قرار گرفته، همچنین در بسترهای یکپارچه، هندسه‌های دقیقی از منافذ داخلی ساخته شوند. شکل ۱۰ کنترل دقیق اندازه‌ها را در بستر ریزساختار و همبستگی بین مدل رایانه‌ای و ستون چاپ شده را در آرایش‌های هندسی مختلف نشان می‌دهد. در پایان، آزمون توزیع زمان اقامت (Residence Time Distribution)، برای مقایسه‌ی هندسه‌ی بسترها و کارایی طرح‌های مختلف توزیع‌کننده بر روی ستون‌های تهیه شده به کار گرفته شد.

## ۶-۲ ساخت ستون‌های سوانگاری

در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۶ توسط Vipul Gupta و همکارانش به چاپ رسیده است، از روش ذوب انتخابی لیزر برای ساخت ستون سوانگاری از جنس آلیاژ تیتانیوم استفاده شده است. برای این منظور، محفظه‌ی مکعبی شکل به ابعاد  $5 \times 30 \times 30$  میلی‌متر، توسط پودر آلیاژ تیتانیوم طبق روش توضیح داده شده در بخش ۳-۲،



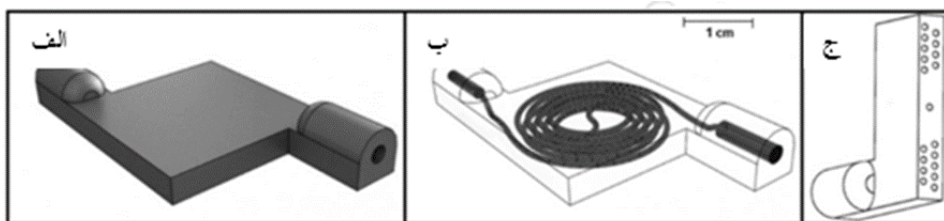
شکل ۱۰ مقایسه‌ی فایل رایانه‌ای CAD با برش ستون‌های چاپ شده. الف) مدل رایانه‌ای مکعبی ساده، ب) مدل مکعبی چاپ شده. ج) دانه‌های مکعبی ساده با ۲۰ برابر بزرگ‌نمایی. د) مدل رایانه‌ای آرایش موازی. ه) مدل چاپ شده آرایش موازی. و) آرایش موازی با ۲۰ برابر بزرگ‌نمایی. ز) مدل رایانه‌ای آرایش استخوان ماهی (ط) آرایش استخوان ماهی با ۲۰ برابر بزرگ‌نمایی [۱۸].

بر روی صفحه، توسط حلال یا مخلوطی از حلال‌های مناسب بر اساس پدیده‌ی موئینگی به حرکت در می‌آید. پیشرفت‌های اخیر در این زمینه، استفاده از بسترهای جدید و مینیاتورسازی برای جداسازی مخلوط‌های غیرفرار است. در مطالعه‌ای که به تازگی در این زمینه به چاپ رسیده است، بستر پلیمری برای سوانگاری صفحه‌ای با استفاده از روش ساخت افزودنی به‌طور مستقیم چاپ شد که از لحاظ اندازه و ضخامت صفحه، از آن با عنوان ریزساختار یاد شده است. روش ساخت این وسیله افشاندن مواد است که در بخش ۳-۳ توضیح داده شد.

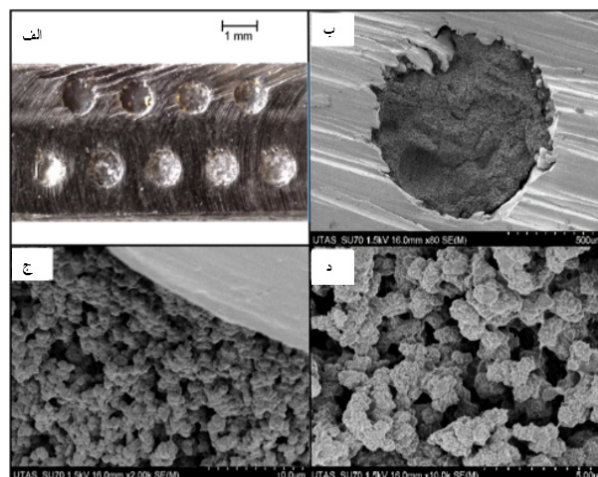
بررسی قرار گرفت و در مقایسه با فاز ساکن مشابه، نتایج قابل قبولی به دست آمد [۲۱].

### ۳-۶ ساخت ریزساختارها با فناوری چاپ سه‌بعدی برای سوانگاری مسطح

سوانگاری لایه نازک یا مسطح، روشی برای جداسازی مخلوط‌های غیرفرار است. در این روش به‌طور معمول جاذبی متشکل از مواد معدنی (سیلیکا یا آلومینا) یا مواد آلی (سلولز یا پلی‌آمید) استفاده می‌شود که بر روی صفحه نگه‌دارنده ثابت شده است. نمونه بعد از قرارگیری



شکل ۱۱ طراحی ستون‌های آلیاژ تیتانیوم: الف) تصویر ستون چاپ شده با چاپگر سه‌بعدی، ب) نمای دورانی ستون به همراه دو دسته و ج) سطح مقطع عرضی [۱۹].



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از بستر پلیمری یکپارچه BuMA-co-EDMA که به‌صورت *In situ* درون ستون آلیژ تیتانیوم چاپ شده با چاپگر سه‌بعدی، قرار گرفته است. تصویر الف) برش عرضی و نمایش حضور پلیمر در کانال‌ها، ب) تصویر SEM نمایش کانال منفرد و پوشش بستر یکپارچه در سطح دارای پستی و بلندی کانال، ج) تصویر SEM بستر فاز ساکن و دیواره‌ی ستون، د) تصویر SEM از ساختارهای کروی کوچک و منافذ بین آن‌ها [۱۹].

زنجیره‌های آلیفاتیک و آروماتیک است. لایه‌ی پشتیبان در ساخت این صفحه، ماده‌ای ژل مانند به نام SUP707 است که در آب حل می‌شود.

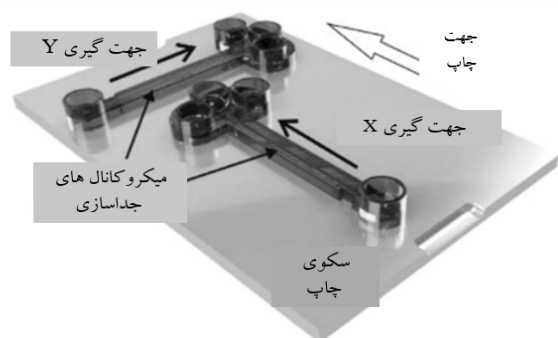
حجم تزریق به این سامانه ۰/۵ میکرولیتر است. از دیگر مزایای این سامانه، ساخت تک مرحله‌ای و قابلیت استفاده‌ی مجدد آن است. به‌منظور ارزیابی کارایی جداسازی بستر ساخته شده به روش چاپ سه‌بعدی، آزمایشی بر روی رنگدانه‌های محلول در آب انجام شد و نتایج این آزمایش با نتایج حاصل از بستری از جنس سلولز مورد مقایسه قرار گرفت.

#### ۴-۶ ساخت تراشه‌ی ژل الکتروفورز لوله‌ی موئین با چاپگرهای سه‌بعدی

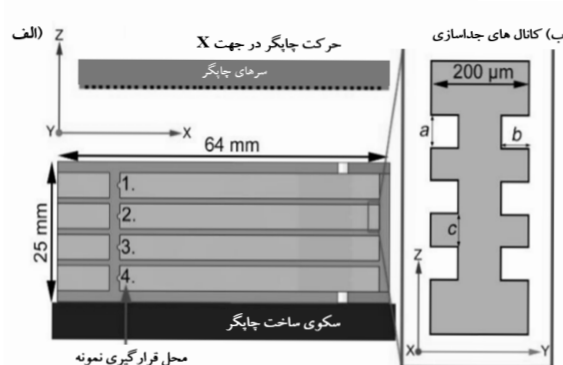
در این مقاله برای اولین بار، کاربرد موفقیت آمیز چاپگرهای سه‌بعدی به روش افشاندن مواد برای ساخت تراشه ریزسیال ژل الکتروفورز موئینه ارائه شده است. شکل ۱۴ طرح‌واره این تراشه را نشان می‌دهد [۲۳]. با توجه به روش انتخاب شده در چاپ سه‌بعدی، همان‌طور که در بخش ۳-۳ توضیح داده شد، این تراشه‌ها می‌توانند از مواد پلیمری همچون شیشه، سیلیکون، پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) و مخلوطی از دیگر پلیمرها با شیشه ساخته شوند. در این مطالعه

شکل ۱۳ طراحی این صفحه را نشان می‌دهد. کانال‌ها در هر دو طرف بشقابک تولید می‌شوند و طراحی آن‌ها به گونه‌ای است که هیچ‌گونه راه ارتباطی بین کانال‌های دو سمت بشقابک وجود نداشته باشد. طول و ضخامت این ریزساختار بر صفحه‌ی X-Y و عرض آن در جهت حرکت سکو تولید شده است. ضخامت لایه‌های پلیمری بستر فاز ساکن، ۱۶ میکرومتر است و این همان قدرت تفکیک چاپگر سه‌بعدی است.

در این بررسی ضخامت لایه‌هایی که کانال‌های جداسازی را به وجود می‌آورند و جهت‌گیری کانال‌های جداسازی درون تراشه، تغییر داده شده است. جهت جریان برای انجام عمل جداسازی وابسته به جهت چاپ است. موازی بودن سرهای چاپگر با تراشه‌ی در حال چاپ (جهت X) یا عمود بودن این دو نسبت به هم (جهت Z)، دو امکان متفاوت برای چاپ است [۲۲]. جنس ماده‌ی چاپ، فوتوپلیمری است که از مخلوط مونومر آکرلیک/ الیگومر آکرلیک، آغازگر نوری و استر آکرلیک اسید ساخته شده و به نام "Veroclear" معروف است. این ماده رزینی شفاف است. نتایج ویژه‌شناسی نشان دادند بستری که از پلیمری شدن این ماده تشکیل می‌شود دارای بار منفی بوده، غنی از گروه‌های کربونیلی، استری، آمیدی و گروه‌های



شکل ۱۴ طرح جهت گیری تراشه (میکروکانال جداسازی) در رابطه با جهت چاپ [۲۳].



شکل ۱۳ سوانگاری مسطح چاپ شده با استفاده از چاپ سه بعدی. الف) تراشه‌ی سوانگاری صفحه‌ای به همراه ۴ صفحه‌ی جداسازی. ب) طراحی سامانه از جهت محور X [۲۲].

اتصال سامانه جداسازی به انواع سامانه‌های تشخیص و بدنه یا محفظه‌ی آشکارسازها، با استفاده از چاپ سه بعدی ساخته شده‌اند. دستیابی به اجزای پیچیده، باریک و توخالی در آشکارسازها با روش‌های معمولی بسیار سخت است. با وجود چاپگرهای سه بعدی این امر بسیار ساده شده است. امروزه در زمینه ساخت دستگاه‌های طیف‌سنجی با ویژگی‌های خاص، از فناوری چاپ سه بعدی استفاده می‌شود. در گزارش منتشر شده، تراشه‌ای با قطر کانال ۸۰۰ میلی‌متری و طول مسیر تشخیص نوری ۱۰ میلی‌متری به عنوان قسمتی از سامانه اسپکتروفوتومتر، با استفاده از روش افشاندن مواد ساخته شده که توسط الیاف‌های نوری پلی‌متاکریل آمید (PMMA) به منبع نور و آشکارساز متصل شده است. سازندگان این سامانه این تراشه را جایگزین مناسبی برای ظروف محتوی نمونه (کووت پلاستیکی (Cuvett)) می‌دانند [۲۴]. شکل ۱۵ طرح‌واره این تراشه را به همراه الیاف‌های نوری پلیمری نشان می‌دهد.

## ۸ نتیجه گیری

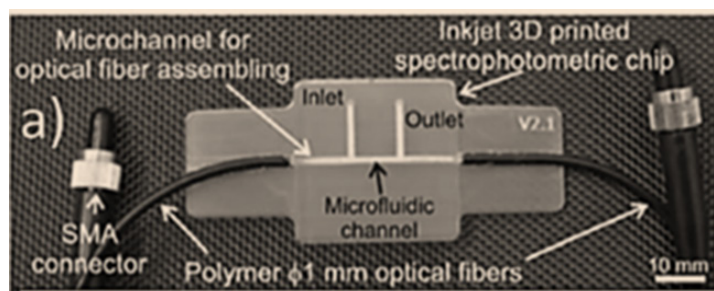
تمرکز این مقاله‌ی مروری بر بررسی نقش روش چاپ سه بعدی در ساخت محصول‌های پلیمری است که به سرعت در حال جایگزینی با روش‌های معمولی است. در این روش طرح‌های پیچیده، با نرم‌افزارهای رایانه‌ای در یک مرحله قابل طراحی هستند و در ادامه اشیایی با ابعاد دقیق و صحیح ساخته می‌شوند. تمام

پلاستیک بادوام و نیمه شفاف به نام VisiJet M3 Crystal برای ساخت این تراشه استفاده شده است که خاصیت فلئورسانسی ندارد و امکان استفاده از آشکارساز فلئورسانس را فراهم می‌کند. لایه‌ی پشتیبان، ماده‌ای موم مانند از جنس پلاستیک به نام VisiJet S300 است. این ماده، در آب نامحلول بوده، توسط حرارت و ذوب شدن، از ساختار نهایی حذف می‌شود. کاهش طول ستون جداسازی از چند ده دسی متر به چند سانتی متر یا کمتر در این طراحی باعث شده تا زمان هر آزمون به طور قابل توجهی کاهش یابد.

به علاوه در این طراحی ولتاژهای بسیار پایین تر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند و محل تزریق و تشخیص نمونه را می‌توان یکپارچه کرد. قدرت تفکیک در جهت Z در کمترین مقدار خود، ۱۶ میکرومتر گزارش شده است. زمان و هزینه‌ی ساخت، مولفه‌های دیگری هستند که می‌تواند برتری روش ساخت افزودنی را به وضوح نشان دهد. روش‌های عادی ساخت این وسیله بین ۲ الی ۳ روز زمان برده، به طور تقریبی حدود ۴۰ یورو برای هر تراشه هزینه بر است. اما برای همان تراشه با روش ساخت افزودنی، این اعداد به ترتیب، به ۳ ساعت و ۰/۶ یورو کاهش می‌یابد.

## ۷ پس از جداسازی (Post-Separation)

در سال‌های اخیر تجهیزات مختلفی برای مراحل پس از جداسازی، از جمله معرفی نمونه یا حدفاصل‌های



شکل ۱۵ تراشه‌ای برای مشخصه‌یابی اسپکتروفوتومتری سیالات به همراه فیبرهای نوری پلیمری [۲۴].

## ۹ نگاهی به آینده

علاوه بر آن که فناوری و انواع فرایندهای چاپ سه‌بعدی در حال رشد و توسعه است و به سرعت در تمام زمینه‌ها ورود پیدا می‌کند، اما در کنار این موضوع، چاپ چهاربعدی هم نگرشی است که به زودی به فناوری بسیار مهمی تبدیل خواهد شد. چاپ چهاربعدی نوعی از چاپ سه‌بعدی است که در آن، شی سه‌بعدی پس از ساخت، به دلیل ویژگی ذاتی، به خودی خود تغییر شکل می‌دهد و شکل نهایی را ایجاد می‌کند. این تغییر شکل ذاتی در اثر پاسخ به عوامل محیطی بسیاری همچون فشار، دما، نور، آب، باد و ... است.

## تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه الزهرا (س) بابت حمایت‌های صورت گرفته قدردانی می‌شود.

فرایندهای به‌کارگرفته شده در این فناوری باید با دقت و صحت کامل، همان شی طراحی شده را با جزئیات چاپ کنند؛ ویژگی‌های مکانیکی قابل انتظار را برآورده سازند؛ در مقایسه با روش‌های معمولی کم‌هزینه‌تر یا دست‌کم قابل مقایسه باشند، قدرت تفکیک را با توجه به هدف مورد نظر فراهم کنند، در کوتاه‌ترین زمان عمل کنند، با موادی که متناسب با نوع فناوری چاپگر مورد نظر هستند، شی مورد نظر را ساخته و کم‌ترین هدررفت را در مصرف مواد داشته باشند. در نهایت این که اگرچه برای قطعات بزرگ و انتخاب برخی از مواد، محدودیت وجود دارد، اما با توجه به مزیت‌های ذکر شده، برطرف کردن این محدودیت‌ها نیز قابل پیش‌بینی است؛ به طوری که تاکنون بزرگ‌ترین شی سه‌بعدی در حال چاپ با چاپگرهای سه‌بعدی، هواپیماهایی با قطعات کامپوزیتی است.



## مراجع

1. Dizon J. R. C., Espera A. H., Chen Q., Advincula R. C., Mechanical Characterization of 3D-printed Polymers, *Additive Manufacturing*, 20, 44–67, **2018**.
2. Su A., & Al'Aref S. J., History of 3D Printing. 3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine, Academic, USA, **2018**.
3. Zhang Y., Jarosinski W., Jung Y.-G., Zhang J., Additive Manufacturing processes and equipment, *Additive Manufacturing*, Butterworth-Heinemann, UK, **2018**.
4. Perry C., What is 3D Printing? The Definitive Guide | 3D Hubs. <https://www.3dhubs.com/guides/3d-printing/>. htm available in 25, **2019**.
5. González-Henríquez C. M., Sarabia-Vallejos M. A., Rodríguez-Hernández J., Polymers for Additive Manufacturing and 4D-printing: Materials, Methodologies, and Biomedical Applications, *Progress in Polymer Science*, 94, 57–116, **2019**.
6. Gross B., Lockwood S. Y., Spence D. M., Recent Advances in Analytical Chemistry by 3D printing, *Analytical Chemistry*, 89, 57–70, **2017**.
7. Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D., 3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective, *Composites Part B: Engineering*, 110, 442–458, **2017**.
8. Pandey, R., Photopolymers in 3D Printing Applications MSc Thesis, Arcada, 2014.
9. Ko D.-H., Gyak K.-W., Kim D.-P., Emerging Microreaction Systems Based on 3D Printing Techniques and Separation Technologies, *Flow Chemistry*, 7, 72–81, **2017**.
10. Hon K., Gill T., Selective Laser Sintering of SiC/Polyamide Composites, *CIRP Annals*, 52, 173–176, **2003**.
11. Groth C., Kravitz N. D., Jones P. E., Graham J. W., Redmond W. R., Three-dimensional Printing Technology, *Journal of Clinical Orthodontics*, 48, 475–485, **2014**.
12. Molitch-Hou M., Overview of Additive Manufacturing Process, *Additive Manufacturing*, Butterworth-Heinemann, UK, **2018**.
13. Material Jetting - Additively. <https://www.additively.com/en/learn-about/material-jetting>. htm available in 27, **2019**.
14. Grieser, F., What Resolution Can 3D Printers Print? | All-3DP. <https://all3dp.com/3d-printer-resolution/>. htm available in 26, **2019**.
15. Kalsoom U., Nešterenko P. N., Paull B., Current and Future Impact of 3D Printing on the Separation Sciences, *Trends in Analytical Chemistry*, 105, 492–502, **2018**.
16. Konieczna L., Belka M., Okońska M., Pyszka M., Bączek T., New 3D-printed Sorbent for Extraction of Steroids from Human Plasma Preceding LC–MS Analysis, *Journal of Chromatography A*, 1545, 1–11, **2018**.
17. Belka M., Ulenberg S., & Bączek T., Fused Deposition Modeling Enables the Low-Cost Fabrication of Porous, Customized-Shape Sorbents for Small-Molecule Extraction, *Analytical Chemistry*, 89, 4373–4376, **2017**.
18. Fee C., Nawada S., Dimartino S., 3D printed Porous Media Columns with Fine Control of Column Packing Morphology, *Journal of Chromatography A*, 1333, 18–24, **2014**.
19. Gupta V., Talebi M., Deverell J., Sandron S., Nešterenko P. N., Heery B., Paull B., 3D Printed Titanium Micro-Bore Columns Containing Polymer Monoliths for Reversed-Phase Liquid Chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 910, 84–94, **2016**.
20. Sandron S., Heery B., Gupta V., Collins D. A., Nešterenko E. P., Nešterenko P. N., Paull B., 3D printed Metal Columns for Capillary Liquid Chromatography, *Analyst*, 139, 6343–6347, **2014**.
21. Vonk R. J., Vaaſt, A., Eeltink S., Schoenmakers P. J., Titanium-scaffolded Organic-Monolithic Stationary Phases for Ultra-High-Pressure Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1359, 162–169, **2014**.
22. Macdonald N. P., Currivan S. A., Tedone L., Paull B., Direct Production of Microstructured Surfaces for Planar Chromatography Using 3D Printing, *Analytical Chemistry*, 89, 2457–2463, **2017**.
23. Walczak R., Adamski K., Kubicki W., Inkjet 3D Printed Chip for Capillary Gel Electrophoresis, Sensors and Actuators, *B: Chemical*, 261, 474–480, **2018**.
24. Adamski K., Kubicki W., & Walczak R., Inkjet 3D Printed Microfluidic Devices, MIXDES - 23rd International Conference Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, Poland, **2016**.

## مروری بر کاربرد پلیمرزومها در سامانه‌های نوین دارورسانی

آرزو مشاک<sup>۱\*</sup>، حمید موبدی<sup>۱</sup>، آزاده غایی<sup>۲</sup>

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه سامانه‌های نوین دارورسانی

۲ تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین، گروه مهندسی علوم زیستی، بخش

مهندسی پزشکی

### چکیده ...

پلیمرزوم‌ها، وزیکول‌هایی در مقیاس نانو هستند که توسط کوپلیمرهای قطعه‌ای دوگانه‌دوست تشکیل می‌شوند. این سامانه‌ها از خواصی چون ویژگی‌های مکانی، ماندگاری مناسب دارو در جریان خون و پایداری مطلوب برخوردارند؛ از اینرو کاربرد آن‌ها در رهایش کنترل‌شده‌ی مواد فعال زیستی مورد توجه قرار گرفته است. با انتخاب کوپلیمرهای قطعه‌ای مناسب، این سامانه‌ها قادرند با پاسخگویی به محرک‌های محیطی مانند دما، pH و عوامل اکسایش-کاهش، داروهای آب‌دوست و همچنین آب‌گریز را به‌طور کنترل شده در محل مشخص شده آزاد کنند. این توانایی به خصوص در رهایش داروهای ضدسرطان که عمدتاً آب‌گریز و نامحلول هستند مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله پلیمرزوم‌ها و کاربرد آن‌ها به‌عنوان حامل دارو معرفی می‌شود. روش‌های ساخت و سازوکار پاسخگویی به تغییرات محیطی تشریح شده، در نهایت سامانه‌های ساخته‌شده برای کنترل رهایش دارو، پروتئین، آنزیم و ژن معرفی می‌شوند.

### واژه‌های کلیدی:

سامانه‌های رهایش  
کنترل شده دارو  
پلیمرزوم‌ها  
کوپلیمرهای قطعه‌ای  
دوگانه‌دوست  
پلیمرهای حساس به محیط  
سامانه‌های پاسخگو به محرک

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.mashak@ippi.ac.ir

## ۱ مقدمه

لیپیدها و پلیمرها موادی هستند که به طور گسترده در صنعت پزشکی و داروسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای قرن‌ها این مواد از منابع طبیعی تهیه و عمدتاً به عنوان مواد پشتیبان یا افزودنی به کار برده می‌شدند. امروزه، با پیشرفت علم پزشکی، طیف وسیعی از لیپیدها و پلیمرهای طبیعی، نیمه‌صنعتی و صنعتی، در فرمول‌بندی داروها استفاده می‌شوند و امکان تولید فراورده‌های دارویی به شکل خوراکی، موضعی یا تزریقی را فراهم می‌آورند. با وجود اختلافات ساختاری قابل ملاحظه، لیپیدها و پلیمرها اغلب عملکرد مشابهی دارند. آن‌ها می‌توانند برای تهیه ماتریس‌های قابل حل، فرمول‌بندی‌های رهایش کنترل‌شده و سامانه‌های هدفمند کلژییدی شامل نانوذرات و وزیکول‌ها استفاده شوند یا برای بهبود فرایند نفوذ به کار روند. با این وجود، تفاوت‌هایی در خواص مکانیکی، نقطه ذوب، زیست‌تخریب‌پذیری، حلالیت و ...، آن‌ها را برای دستیابی به سامانه‌هایی با عملکرد متفاوت، مناسب می‌کند [۱-۲]. در این مقاله به ساختارهای وزیکولی تهیه شده از پلیمرهای مختلف اشاره خواهد شد. کاربرد این ساختارها در علم داروسازی به عنوان حامل‌های دارو مورد توجه قرار خواهد گرفت.

وزیکول‌ها گویچه‌هایی هستند که به صورت حفرات حاوی آب تشکیل شده‌اند. چنانچه این وزیکول‌ها از سرهم‌بندی فسفولیپیدهای طبیعی ساخته شوند؛ لیپوزوم نامیده می‌شوند و در صورتی که کopolymerهای قطعه‌ای دوگانه‌دوست، ساختار گویچه را تشکیل دهند پلیمرزوم نامیده می‌شوند.

پلیمرزوم‌ها دارای هسته‌ای آبی هستند که توسط دولایه از جنس کopolymerی احاطه شده است. این غشای پلیمری باعث می‌شود وزیکول‌های محکم تری نسبت به لیپوزوم‌ها تشکیل شود. کاربرد پلیمرزوم‌ها در تهیه فراورده‌های دارویی، آرایشی و رنگ مورد توجه قرار گرفته است [۳-۴].

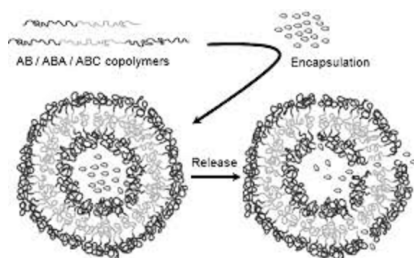
ویژگی‌هایی چون ویژگی‌های مکانی، ماندگاری مناسب دارو در جریان خون، امکان اصلاحات ساختاری متعدد و در نتیجه اثربخشی بهتر، پلیمرزوم‌ها را در مقایسه با لیپوزوم‌ها به گزینه مناسب‌تری برای بارگذاری دارو تبدیل کرده است. این مواد می‌توانند هم‌زمان مواد آب‌دوست را در هسته خود و مواد آب‌گریز را در غشای

لایه‌ای خود در بر بگیرند (شکل ۱) [۴].

سه دهه قبل، Zhang و همکاران [۵] در سال ۱۹۹۵ میلادی اولین گزارش در مورد تشکیل وزیکول‌ها با کopolymer پلی (استایرن)-b-پلی (آکرلیک اسید) را منتشر کردند که بعداً توسط Discher [۶] پلیمرزوم نامگذاری شد. در مطالعات بعدی ارتباط بین جرم مولی و ضخامت دولایه با خواص غشا در کopolymer پلی اتیلن گلیکول-b-پلی بوتادین مطالعه شد. از آن به بعد انتشار مقالات با تمرکز بر کاربرد لیپوزوم‌ها و پلیمرزوم‌ها برای بارگذاری داروهای آب‌دوست و آب‌گریز رشد چشمگیری داشته است [۲، ۷-۵].

اگرچه لیپوزوم‌ها از نظر ایمنی و تجزیه‌پذیری دارای مزایایی هستند، ماهیت شکننده لایه‌های لیپیدی و مشکلات موجود در فرمول‌بندی و عملکرد لیپیدها، توسعه آن‌ها را در موارد خاص نظیر سامانه‌های خوراکی رهایش کنترل‌شده‌ی دارو محدود می‌کند. از طرف دیگر ظهور پلیمرزوم‌ها، با تطبیق‌پذیری شیمیایی، پایداری و مقاومت بالا، فرصت‌های رهایشی جدید را ایجاد کرده است. وزیکول‌های پلیمری نسبت به لیپوزوم‌ها مزایایی چون داشتن خواص نفوذپذیری مناسب، ماندگاری مناسب دارو در جریان خون، امکان دستیابی به بازده بالای بارگذاری داروهای آب‌گریز با غشاهای ضخیم‌تر و همچنین بارگذاری هم‌زمان چند دارو و بالاخره امکان مهندسی دقیق ساختار پلیمری، متناسب با رهایش مطلوب و موردنظر دارند.

با وجود این هنوز نمونه تجاری فراورده‌های پلیمرزومی وارد بازار مصرف نشده است. این امر می‌تواند به دلیل دشواری و زمان‌بر بودن فرایند اخذ مجوزها و تأییدیه‌های لازم برای ماده افزودنی جدید



شکل ۱ طرح‌واره ساختار پلیمرزوم و رهایش دارو از آن [۴].



جدول ۱ معرفی برخی پلیمرها مورد استفاده در تهیه پلیمرزوم‌ها

کوپلیمر	ساختار شیمیایی	کوپلیمر	ساختار شیمیایی
PB-b-PEO		PIB-b-PEO	
PEG-PLA		PDMS-b-PEO	
PEE-b-PEO		PDMS-b-PMOXA	
PCL-b-PEO		PEG-PCL	

تنش برشی از طریق هم‌زدن یا به‌کاربردن جریان AC یا فراصوت، لایه‌های مختلف فیلم پس از هیدراته، جدا شده و می‌توانند وزیکول‌ها را در غلظت کم پلیمر ایجاد کنند. به این ترتیب هم‌زمان با تشکیل وزیکول‌ها، محلول حاوی دارو درون آن به دام افتاده و بارگذاری انجام می‌شود. با این روش می‌توان داروهای محلول در آب را بارگذاری کرد. برای مثال دوکسوروبیسین هیدروکلرید درون پلیمرزوم‌های مختلف بارگذاری شده است. همچنین داروهای آب‌گریز می‌توانند از قبل به همراه پلیمر به کمک حلال آلی مخلوط شده، در فیلم پلیمری قرار بگیرند. احتیاط‌های لازم بایستی در رابطه با سمیت حلال‌های آلی در نظر گرفته شوند. با این روش پاکلیتاکسل و کمپوتوسین درون غشای پلیمرزوم کپسوله شده‌اند. نتایج نشان داد. فرمول‌بندی‌های تهیه شده می‌توانند در دمای کمتر از دمای اتاق به مدت بیشتر از چهارماه پایدار بمانند [۱۰-۱۲].

در دومین راهبرد تهیه وزیکول‌های حاوی دارو از محلول یونیمری استفاده می‌شود. در این روش ابتدا پلیمر دوگانه‌دوست در حلال آلی حل می‌شود. انتخاب حلال برای انحلال قطعه آب‌دوست و آب‌گریز مرحله‌ای مهم و کلیدی است معمولاً از حلال‌هایی مثل دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، تتراهیدروفوران و دی‌اکسان می‌توان استفاده کرد. برای مثال پس از انحلال کوپلیمرها در DMF به محلول به دست آمده آب اضافه می‌شود در این صورت

(Excipient) جدید توسط سازمان‌های نظارتی یا مربوط به مشکلات تولید مقیاس بالای نانوپلیمرزوم‌های تک‌توزیعی باشد [۲].

سامانه‌های تهیه شده از اختلاط لیپیدها و پلیمرها باعث افزایش کارایی سامانه‌های وزیکولی شده است. در وزیکول‌های دولایه هیبریدی پلیمر-لیپید خواص مکانیکی توسط بخش پلیمری و از طرف دیگر برهم‌کنش‌ها و افزایش نفوذپذیری توسط بخش لیپیدی تأمین می‌شود [۸]. جدول ۱ ساختار شیمیایی برخی پلیمرهای سازنده پلیمرزوم‌ها را نشان می‌دهد.

## ۲ بارگذاری دارو درون پلیمرزوم‌ها

برای بارگذاری دارو درون پلیمرزوم‌ها دو روش پیشنهاد می‌شود [۹]:

- حین فرایند تشکیل وزیکول‌ها
- پس از تشکیل وزیکول‌ها

### ۲-۱ بارگذاری دارو در حین فرایند تشکیل وزیکول‌ها

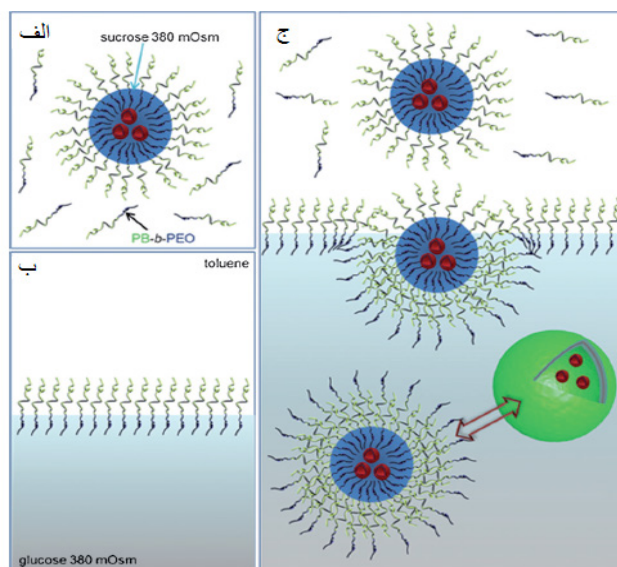
کپسوله کردن دارو درون پلیمرزوم‌ها با روش‌های مختلف امکان‌پذیر است. دو روش آب‌دار کردن فیلم پلیمری و تعویض حلال برای بارگذاری دارو، هم‌زمان با تشکیل وزیکول‌ها به کار می‌روند [۹]. در این روش ماتریس یا فیلم پلیمری درون محلول آبی یا محلول بافر که حاوی دارو است، قرار داده می‌شود. با اعمال

تولوئن و محلول آبی گلوکز ۳۸۰ mOsm ریخته می شود (شکل ۲ الف). کوپلیمر دو قطعه ای PB-b-PEO در تولوئن حل شده و قطرات امولسیون را در سطح مشترک پایدار می کند (تشکیل لایه کوچک تر داخلی) (شکل ۲ ب). در مرحله آخر نیروی گریز از مرکز و محلول غلیظ ساکارز (در مقایسه با گلوکز) درون قطرات، این قطرات را مجبور به عبور از سطح مشترک می کند. در این صورت لایه دوم و بزرگ تر وزیکول ها ساخته می شود (شکل ۲ ج) [۱۳]. امولسیون دوگانه آب/روغن/آب درون ابزارهای میکروسیالی، روش جایگزینی برای روش های معمولی ساخت پلیمرزوم ها است. در این روش سرهم بندی کوپلیمرها مستقیماً توسط قطرات امولسیون دوگانه حین تبخیر حلال آلی که برای حل کردن کوپلیمر استفاده شده بود انجام می شود [۹]. Theile و همکاران دستگاه میکروسیالی را طراحی کردند که وزیکول ها طی فرایند پیوسته و تکرارپذیری با قابلیت کنترل اندازه ذرات ساخته می شوند. در این روش از اختلاط دو حلال خودداری شده و با تزریق جداگانه مشکلاتی از قبیل تشکیل وزیکول ها در دیواره مجرا جلوگیری می شود [۱۴]. روش میکروسیالی برای کپسوله کردن رنگ های آب گریز و مولکول های آب دوست درون وزیکول های PEG-PLLA توسط Kim و همکاران استفاده شده است. با این روش

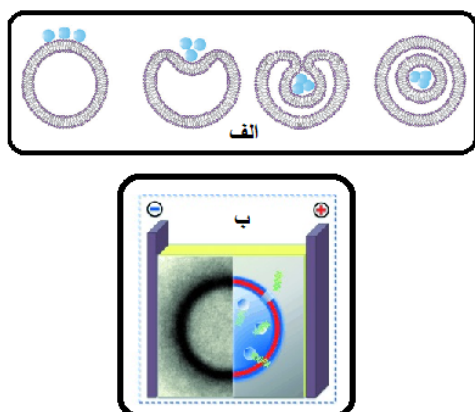
قطعه آب گریز کوپلیمر به دلیل اثر ضدحلالی آب، تجمع یافته، در نتیجه، محلول با تشکیل وزیکول ها کدر می شود. پس از آن می توان با کمک کیسه دیالیز حلال DMF را جداسازی کرد [۱۲].

یکی دیگر از روش های تهیه پلیمرزوم های حاوی دارو روش جابه جایی حلال یا رسوب گذاری نانو است. در این روش وزیکول های چندمحفظه ای با اندازه خیلی بزرگ به نام وزوزوم ها (Vesosomes) به روش امولسیون تشکیل می شوند. بدین ترتیب که پلیمرزوم بزرگ حاوی پلیمرزوم کوچک تری است که پلیمرزوم های کوچک تر قبلاً از طریق آب زدایی فیلم حاوی دارو تشکیل شده بودند [۱۳].

سرعت رهایش داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین از وزوزوم های چندمحفظه ای توسط Marguet مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق پلیمرزوم های داخلی به روش نانورسوبی کوپلیمر قطعه ای PTMC-b-PGA تشکیل و سپس محلول تعلیقی حاصل درون پلیمرزوم های بزرگتر کوپلیمر قطعه ای PB-b-PEO از طریق امولسیون-سانتریفیوژ تثبیت شده است. به طور خلاصه در عمل، بخشی از امولسیون معکوس محلول آبی (در این مورد تعلیقی نانوپلیمرزوم PTMC-b-PGA با ساکارز ۳۸۰ mOsm sucrose در تولوئن بر روی سطح مشترک



شکل ۲ تشکیل وزوزوم های حاوی دوکسوروبیسین [۱۳].



شکل ۳ تهیه پلیمرزوم‌های حاوی دارو با استفاده از الف) فرایند شبه اندوسیتوزی، ب) میدان الکتریکی [۱۹-۱۸]

عوامل مختلفی بر سرعت رهایش دارو از پلیمرزوم‌ها موثر هستند. خواص شیمیایی و زیستی دارو و پلیمر از عوامل مهم هستند. معمولاً وزن مولکولی دارو، حلالیت آن در محیط بدن و امتزاج‌پذیری آن در ماتریس پلیمری بر منحني رهایش دارو تأثیرگذار است. هرچه دارو، خصلت آب‌دوستی بیشتری داشته باشد، به دلیل جذب آب و تخریب بیشتر دیواره ویزیکول‌ها، رهایش سریع‌تر اتفاق می‌افتد. در اصل، رهایش کنترل‌شده دارو از نانوحامل‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر از طریق سازوکار نفوذ هدایت می‌شود که در آن نیروی محرکه نفوذ دارو به محیط، گرادیان غلظت دارو در ماتریس پلیمری است [۲۰، ۵]. از عوامل موثر بر نفوذپذیری دارو در پلیمرزوم‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۵]:

- ترکیب شیمیایی کوپلیمر قطعه‌ای (طول، ترکیب، هندسه مولکولی، حلالیت در آب)
- ضخامت غشای پلیمرزوم
- ضریب نفوذپذیری مولکول دارو درون کوپلیمر قطعه‌ای
- خصلت آب‌دوستی و آب‌گریزی مولکول‌های دارو
- باردار و بدون بار بودن مولکول‌های دارو
- میزان اسیدی بودن محیط بیرون و درون ویزیکول‌ها
- کوپلیمرهای قطعه‌ای مورد استفاده در ساختار ویزیکول‌ها نیز نقش موثری در سازوکار رهایش دارو ایفا می‌کنند. حساسیت هر قطعه به محرک خارجی همچون pH، شرایط اکسید-احیا، دما و تخریب آنزیمی، تولید ویزیکول‌های پاسخگو با قابلیت‌های

اندازه ویزیکول‌های تهیه‌شده را می‌توان کنترل کرد. برای تهیه ویزوزوم، ویزیکول‌های کوچک با قطر  $5\mu\text{m}$  را درون ویزیکول‌های  $30\mu\text{m}$  کپسوله کردند [۱۵]. در مقاله مروری که توسط Wang و همکاران منتشر شده به تهیه نانو و میکروذرات مختلف از جمله ویزیکول‌ها اشاره شده است [۱۶].

## ۲-۲ بارگذاری دارو پس از تشکیل ویزیکول‌ها

در این روش بارگذاری دارو پس از تشکیل ویزیکول‌ها انجام می‌شود. برای اولین بار Ahmed و همکاران بارگذاری پاکلیتاکسل را با تزریق به درون تعلیقی پلیمرزوم‌های PEG-PLA انجام دادند [۱۱]. Nahire و همکاران داروهای جمسیتابین و دوکسوروبیسین را پس از تشکیل ویزیکول‌های تهیه‌شده از PEG-S-S-PLA به روش گرادیان pH بارگذاری کردند. نتایج به دست آمده نشان داد بازده کپسوله‌شدن برای جمسیتابین و دوکسوروبیسین به ترتیب حدود ۴۵-۴۰ و ۲۷ درصد بوده است [۱۷]. الکترونفوژ (Electropermeabilisation) روش دیگری است که برای کپسوله کردن مولکول‌هایی نظیر DNA، پروتئین‌ها، mRNA یا داروهای زیست‌فعال در درون پلیمرزوم‌ها به کار می‌رود. این روش در زیست‌شناسی مولکولی برای انتقال مولکول‌های خارجی به درون سلول مورد استفاده قرار می‌گیرد. اصول کار، مبتنی بر استفاده از میدان الکتریکی خارجی است که باعث افزایش نفوذپذیری سطح غشایی می‌شود (شکل ۳) [۱۹-۱۸].

علاوه بر محرک‌های فیزیکی برای کپسوله کردن داروها، الهام گرفتن از طبیعت و نحوه ورود به درون سلول‌ها می‌تواند مفید باشد. در این راستا سازوکاری مبتنی بر فرایند اندوسیتوز پیشنهاد شده است. این روش توسط Jaskiewicz و همکاران با استفاده از پلیمرزوم‌های PDMS-PMOXA و نانوذرات پلی‌استایرن و  $\text{SiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفت. از طریق برهم‌کنش نانوذرات با غشای پلیمرزوم، انحنایی ایجاد می‌شود، با پیشرفت آن، پلیمرزوم کوچکی تشکیل می‌شود که همانند فرایند اندوسیتوز به داخل قسمت اصلی پلیمرزوم کشیده می‌شود. در نتیجه نانوذرات در حفره دولایه‌ای به دام می‌افتند [۱۹].

## ۳ سازوکار رهایش دارو از پلیمرزوم‌ها

Du و همکاران کوپلیمر دوقطعه‌ای PMPC-PDPA را برای تشکیل وزیکول‌های حساس به pH تهیه کردند. قطعه PDPA حساس به pH است نتایج مربوط به مطالعه با روش DLS نشان داد در pH اسیدی کوپلیمر در آب محلول است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده به خاطر پروتون‌دار شدن گروه آمین نوع سوم در زنجیره‌های PDPA، دیواره وزیکول‌ها آب‌دوست‌تر شده و انحلال بیشتری نشان می‌دهند. با تجزیه وزیکول‌ها رهایش داروی کپسوله‌شده به سرعت اتفاق می‌افتد [۲۵]. پلیمرزوم‌های حاوی دوکسوروبیسین از پلی (اتیلن گلیکول)- پلی (ε-کاپرولاکتون)- پلی (گلوتامیک اسید) با اندازه ذره‌ای ۱۸۰ nm توسط Zhao و همکاران تهیه شده است. نتایج سنجش WST-1 نشان داد کوپلیمر سمیت کمی و سازگاری مناسبی پس از ۴۸ ساعت دارد. همچنین پلیمرزوم‌های حاوی دارو اثر ضدسرطانی بیشتری نسبت به داروی آزاد نشان می‌دهند [۲۶]. پلیمرزوم‌های تهیه شده از پلی اتیلن-گلیکول با انتهای کربوکسیل برای کپسوله کردن داروی آب‌دوست متوترکسات و داروی آب‌گریز کورکومین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد ابعاد وزیکول‌های کروی با اندازه ۷۰ nm می‌تواند با اسیدی شدن محیط افزایش یابد [۲۷].

## ۲-۴ پلیمرزوم‌های حساس به دما

توانایی پاسخگویی به دما در محلول پلیمری به این صورت است که با تغییر درجه حرارت، حداقل یکی از ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی (مانند حلالیت، تعادل آب‌دوستی-آب‌گریزی و صورت‌بندی) آن تغییر می‌کند. به‌طورکلی این پلیمرها دمای بحرانی‌ای دارند که با عبور از این دما تغییر فاز اتفاق می‌افتد. از اینرو به دو

مختلف را امکان‌پذیر می‌کند. در بیشتر کوپلیمرهای دوقطعه‌ای، پلی اتیلن گلیکول به‌عنوان قطعه آب‌دوست باعث افزایش حلالیت در محیط آبی می‌شود. همچنین پلی کاپرولاکتون، پلی (لاکتید) یا پلی (بوتادین) به‌عنوان قطعه‌های آب‌گریز استفاده می‌شوند. از طرف دیگر با تغییر درصد هر جزء قطعه در کوپلیمر نهایی می‌توان سرعت آزادسازی دارو را تنظیم کرد. مثلاً افزایش بخش PEG باعث آزادسازی سریع‌تر می‌شود. Rameez و همکاران از کوپلیمر دوقطعه‌ای با PCL و PLA به‌عنوان بخش آب‌گریز و PEO به‌عنوان بخش آب‌دوست برای تشکیل وزیکول‌های حامل اکسیژن بر پایه هموگلوبین استفاده کردند [۲۱].

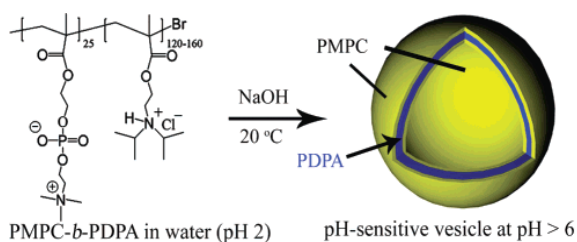
همچنین تشکیل وزیکول‌های پایدار در محیط آبی با استفاده از کوپلیمر سه‌قطعه‌ای ABA و ABC نیز مطالعه شده‌اند. کوپلیمرهای PEO-PDMS-PMOXA، PEO-PCL و PAA و PMOXA-PDMS-PMOXA برای بارگذاری داروهای مختلف بررسی شده‌اند [۲۲-۲۳].

نقش عوامل محیطی نیز بر سازوکار رهایش دارو مورد توجه قرار گرفته است. به‌طور کلی برای آزادسازی دارو از ساختار وزیکول‌ها روش‌های شیمیایی، فیزیکی و تنظیم نفوذپذیری دخیل هستند. در روش شیمیایی از عواملی چون تغییر pH، دما یا عوامل اکسندسته به نوع کوپلیمر سازنده وزیکول‌ها، برای خروج دارو استفاده می‌شود. از محرک‌های فیزیکی نیز می‌توان به اعمال فشار مکانیکی یا استفاده از پرتو UV اشاره کرد. در روش تنظیم نفوذپذیری نیز از محرک‌های فیزیکی و شیمیایی به‌طور هم‌زمان برای کنترل رهایش دارو استفاده می‌شود. مثلاً با تغییر شرایط محیطی با شبکه‌ای شدن ساختار کوپلیمری، رهایش دارو تنظیم می‌شود [۲۴، ۹].

## ۴ پلیمرزوم‌های پاسخگو به محرک‌های محیطی

### ۱-۴ پلیمرزوم‌های پاسخگو به pH

pH اسیدی در بافت‌های ملتهب و یا تومورها (pH ۶.۸-۶) این امکان را مهیا می‌سازد که دارورسانی با استفاده از حامل‌های حساس به pH انجام شود. این وزیکول‌ها می‌توانند از کوپلیمرهای قطعه‌ای در pH بالاتر از pKa خود تشکیل شوند در این حالت بخش آب‌گریز شامل گروه‌های بدون بار هستند، پس از اسیدی شدن محیط، با یونیزه شدن گروه‌های عاملی و افزایش آب‌دوستی کوپلیمر، انحلال‌پذیری آن افزایش می‌یابد.



شکل ۴ ساختار شیمیایی کوپلیمر قطعه‌ای PMPC-PDPA [۲۵].

در ساختار خود قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با آب است. با افزایش دما، به دلیل افزایش اغتشاش مولکولی، پیوند هیدروژنی تضعیف شده و برهم‌کنش پلیمر-آب کاهش یافته، در این صورت فاز پلیمری از حالت محلول خارج می‌شود. همچنین گروه آمین نوع دوم دارای بخش ایزوپروپیل آلکین با خصلت آب‌گریزی است که با افزایش دما، آب‌گریزی آن به دلیل برهم‌کنش پلیمر-پلیمر غالب خواهد شد. با توجه به برگشت‌پذیر بودن این فرایند، می‌توان تعادل آب‌دوستی-آب‌گریزی پلیمر را برای طراحی سامانه مناسب دارورسانی در جهت مناسب هدایت کرد [۲۷، ۵].

گروه‌های تحقیقاتی راهی یافته‌اند تا بتوانند LCST مربوط به این پلیمر را در دمای بالاتری تنظیم کنند. برای دستیابی به دمای بالاتر می‌توان از کوپلیمر شدن مونومر NIPAAm با مونومری آب‌دوست استفاده کرد. درحقیقت مونومر آب‌دوست، تعادل آب‌دوستی-آب‌گریزی را به سمت آب‌دوستی جابه‌جا می‌کند که منجر به برهم‌کنش بیشتر با مولکول‌های آب اطراف می‌شود. در این صورت پیوند هیدروژنی بیشتری تشکیل خواهد شد. این امر به نوبه خود به دمای بالاتری برای غلبه بر این پیوندهای هیدروژنی جدید نیاز دارد. نتیجه این خواهد بود که در دمای بالاتر زنجیرهای کوپلیمر، خودسرهم‌بندی را انجام خواهند داد [۲۸، ۵].

برای اولین بار استفاده از PNIPAAm به عنوان نانوحامل دارو در اواخر دهه ۹۰ میلادی توسط Gammas گزارش شده است. آن‌ها وزیکول‌های کوپلیمر PNIPAAm و قطعه‌هایی مانند پلی‌استایرن یا پلی‌L-لاکتید را برای کپسوله کردن دوکسوروبیسین سنتز کردند و سرعت رهایش دارو و زنده‌مانی سلولی را در دمای ۳۷ و ۴۲/۵°C ارزیابی کردند [۲۹].

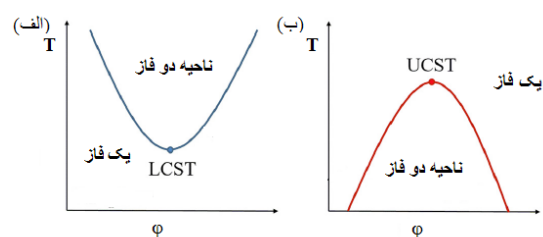
با وجود موفقیت‌هایی که در مطالعات اولیه و دانشگاهی بر روی این گونه کوپلیمرها انجام شده، پیشرفتی از نانوحامل‌های پلیمری پاسخگو به دما پس از مرحله بالینی گزارش نشده است. این در حالی است که لیپوزوم‌های پاسخگو به دما پیشرفت‌های بیشتری داشته‌اند تاجایی که فرآورده Thermo Dox® برای رهایش داروی دوکسوروبیسین در محل تومورهای سرطانی تهیه شده است [۳۰].

### ۳-۴ پلیمرزوم‌های حساس به عوامل اکسایش-کاهش

گروه تقسیم می‌شوند: پلیمرهایی که در نتیجه افزایش دما حل می‌شوند یا پلیمرهای دارای دمای انحلال بحرانی بالاتر (UCST) و آن‌هایی که با افزایش دما نامحلول می‌شوند یا پلیمرهای دارای دمای انحلال بحرانی پایین‌تر (LCST). در هر دو مورد برای پلیمرهای LCST و پلیمرهای UCST، تعادلی در برهم‌کنش پلیمر-پلیمر یا پلیمر-محیطی آبی وجود دارد. در حقیقت دمای محلول تعیین می‌کند که زنجیره پلیمری با یک زنجیره دیگر یا با محیط اطرافش برهم‌کنش بیشتری داشته باشد. در موردی که برهم‌کنش پلیمر-پلیمر غالب است، زنجیرها تمایل دارند به هم وصل شده، تعلیقی‌کداری تشکیل شود و برعکس. مثلاً برای پلیمرهای LCST در دمای بالاتر از نقطه LCST پلیمر و مولکول‌های محیط اطراف نمی‌توانند برهم‌کنش داشته باشند در نتیجه با جمع شدگی زنجیرهای پلیمری، محلول‌کداری تشکیل می‌شود (شکل ۵) [۵].

از این خاصیت در سامانه‌های دارورسانی و زیست‌فناوری استفاده می‌شود. برای مثال در مواردی که دمای توده توموری نسبت به دمای بدن بالاتر است می‌توان با انطباق دمای انحلال بحرانی، پلیمری حساس به دما در محدوده‌ی دمای بدن و دمای تومور، سامانه‌ای را برای رهایش کنترل شده داروی ضدسرطان طراحی کرد.

در سال‌های اخیر، نانوحامل‌های حساس به دما مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. اگرچه طیف وسیعی از کوپلیمرهای قطعه‌ای پاسخگو به دما سنتز شده‌اند اما پلی-N-ایزوپروپیل آکریل آمید PNIPAAm با LCST بین ۳۰ تا ۳۴ درجه سانتی‌گراد، کاربردهای متنوعی در طراحی سامانه‌های دارورسانی دارد. این پلیمر دارای گروه آویزان آمید نوع دوم است و به دلیل زوج الکترون‌های موجود



شکل ۵ دیاگرام فازی محلول پلیمری الف) LCST ب) UCST.



بطور کلی، سامانه ایده‌آل دارورسانی کنترل شده برپایه پلیمرزوم‌ها دارای خواصی چون زیست‌سازگاری، زیست تخریب‌پذیری و سهولت عامل‌دار شدن هستند. این مواد می‌توانند به عنوان حامل داروهای آبدوست، آبگریزی، پروتئین‌ها و ژن‌ها بکار روند.

#### ۱-۵ پلیمرزوم‌ها به عنوان حامل داروهای آب دوست

Danafara از کوپلیمر mPEG-PCL برای بارگذاری داروی آب دوست آناپریل مائتات استفاده کرد. نتایج به دست آمده از آزمون TEM نشان داد اندازه وزیکول‌های به دست آمده حدود ۸۰ nm بوده، بازده کپسوله شدن ۸۵ درصد است [۳۵]. متوکسی-پلی (اتیلن گلیکول)، mPEG اصلاح شده با گروه‌های جانبی اتیل P-آمینوبنزوات (EAB) توسط Xu و همکاران برای تهیه پلیمرزوم‌های پلی فسفازن استفاده شده است. پلیمرزوم‌های تهیه شده قادرند داروی آب دوست دوکسوروبیسین هیدروکلرید و همچنین داروی آب-گریز دوکسوروبیسین پایه را کپسوله کنند [۳۶]. پلیمرزوم‌های حساس به دمای پلی فنولیک با اندازه ذرات کمتر از ۵۰۰ nm از کوپلیمر دو قطعه‌ای PVCLn-PVPONm با تانیک اسید که پلی فنولی آب کافت شونده است توسط Kozlovskaya تهیه شده است. توانایی کپسوله کردن دوکسوروبیسین و درشت مولکول فلورسین ایزوتیوسیانات FITC-دگستران درون پلیمرزوم‌های تهیه شده در دما و pH فیزیولوژی، مورد مطالعه قرار گرفت [۳۷]. پراواستاتین Paravastatin اولین بار در وزیکول‌های پلیمری PMOXA-PDMS-PMOXA بارگذاری شده، توانایی آن برای درمان پلاک‌های آترواسکلروتیک آسیب‌پذیر (دلیل بروز حمله قلبی) بررسی شد [۳۸].

#### ۲-۵ پلیمرزوم‌ها به عنوان حامل داروهای آب گریز

پاکلیتاکسل (Tax) یکی از پرمصرف‌ترین داروهای ضدسرطان آب‌گریز است. این دارو در آب حلالیت کمی دارد. در مطالعات Burt و همکاران، پاکلیتاکسل در لایه آب‌گریز وزیکول‌های پلیمری PB-PEO بارگذاری شده است. البته وزیکول‌های پلیمری بارگذاری شده با پاکلیتاکسل زمانی که بر روی سلول‌های سرطانی سینه انسانی آزموده شدند در مقایسه با پاکلیتاکسل آزاد سمیت سلولی کمتری نشان دادند. وزیکول‌های پلیمری PB-PEO ممکن است ظرفیت بارگذاری کمتری (۱۳٪) در مقایسه با ساختار میسلی (بیشتر از ۲۵٪) داشته باشند؛ اما آن‌ها

کاربرد وزیکول‌های پلیمری حساس به اکسایش در زمینه درمانی، زیست‌حسگرها و زیست‌آشکارسازها مورد توجه قرار گرفته است. Napoli و همکاران از پلی (پروپیلن سولفید) (PPS) به عنوان قطعه آب‌گریز با PEG برای تشکیل کوپلیمر قطعه‌ای ABA استفاده کردند. پایین بودن دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) پلیمر PPS، تشکیل وزیکول در دمای اتاق را بدون استفاده از کمک حلال، امکان‌پذیر می‌کند. بخش آب‌گریز مرکزی وزیکول‌ها یعنی PPS با تبدیل به سولفون‌ها اکسید می‌شود و بدین ترتیب خلصت آب دوستی وزیکول‌ها را افزایش می‌دهد [۳۱]. با تثبیت گلوکز اکسیداز (GOD) در پلیمرهای حساس به pH، وزیکول‌های حساس به گلوکز ساخته می‌شوند. گلوکونیک اسید که از واکنش گلوکز با GOD به دست آمده سبب اسیدی شدن محیط اطراف وزیکول شده، با تغییر ساختاری آن رهایش دارو اتفاق می‌افتد. Tai و همکاران از پلیمر دو قطعه‌ای PEG و پلی سرین اصلاح شده با کتال برای تهیه وزیکول‌های حساس به گلوکز حاوی انسولین نوترکیب انسانی (Recombinant Human Insulin) و GOD استفاده کردند [۳۲].

پلیمرهای دارای پیوندهای دی سولفیدی بین قطعه‌های آب‌گریز و آب دوست مورد توجه قرار گرفته‌اند. این پلیمرها به دلیل ثبات در محیط خارج سلولی و ناپایداری در محیط داخل سلول به دلیل اکسایش-کاهش قادر به آزادسازی دارو هستند. سامانه کوپلیمری پاسخگو به اکسایش-کاهش با پیوند دی سولفیدی برای تهیه پلیمرزوم‌های متوکسی پلی اتیلن گلیکول-پلی کاپرولاکتون (mPEG-SS-PCL-OH) حاوی دوکسوروبیسین با اندازه ذره‌ای ۱۲۰ nm استفاده شده است. نمونه‌ها با بازده ۸۶ درصد تهیه شده، تحت آزمون‌های برون‌تنی و درون‌تنی قرار گرفت. پایداری کلژییدی پلیمرزوم‌های حاوی دارو، حدود ۷۲ ساعت گزارش شده است [۳۳]. برای کپسوله کردن دوکسوروبیسین از پلیمرزوم‌های تهیه شده از خودسره‌بندی پلی (اتیلن گلیکول)-b-پلی (تری متیلن کربنات-کو-دی تیولان تری متیلن کربنات) (PEG-P(TMC-DTC)) و (PEG-P(TMC-DTC)) عامل‌دار شده با eNGQGEQc استفاده شده است. حلقه دی تیولان در ساختار پلیمرزوم نقش اکسنده دارد و می‌تواند به عوامل اکسایش پاسخ دهد [۳۴].

#### ۵ نقش پلیمرزوم‌ها به عنوان حامل دارو

سرم گاوی را به عنوان مدل پروتئینی در کوپلیمر سه قطعه‌ای دو محیط دوسط PEO-PCL-PLA کپسوله کردند. پروتئین بر سطح خارجی وزیکول‌های پلیمری پیوند شده بود. این وزیکول‌های پلیمری زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر و همچنین مورد تأیید سازمان FDA هستند. بازده بارگذاری و امکان کپسوله کردن پروتئین‌های کوچک مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین وزیکول‌های پلیمری PEO-PLA و PEO-PCL برای کپسوله کردن هموگلوبین استفاده شده است [۲۲-۲۱]. اندازه گیری اتصال اکسیژن نشان داد که فرایند کپسوله شدن اثری بر خواص اتصال هموگلوبین ندارد. Li و همکاران از پلیمرزوم‌های پاسخگو به pH تهیه شده از ۲-۳-۵-آمینو-۱-کربوکسیپنتیل-اورئیدو-پنتان دی‌اوتیک اسید ۲-۳-۵-۱-amino-۵-carboxypentyl]-ureido]-pentanedioic acid برای کپسوله کردن آلبومین سرم گاوی و سیتوکروم C استفاده کردند [۴۶]. در مطالعه انجام شده توسط علی‌بلندی و همکاران از کوپلیمر دکستران-پلی (لاکتید-کو-گلیکولیک اسید) برای کپسوله کردن انسولین استفاده کردند. این سامانه با بازده کپسوله شدن حدود ۹۰ درصد تهیه شد و آزمون‌های برون تنی و درون تنی برای تجویز خوراکی آن انجام شد [۴۷].

### ۵-۵ پلیمرزوم‌ها به عنوان حامل آنزیم

آنزیم‌ها می‌توانند در درمان بیماری مورد استفاده قرار بگیرند ولی در بدن طول عمر کوتاهی دارند، به همین دلیل برای افزایش پایداری، کپسوله کردن آن‌ها در لیپوزوم‌ها و پلیمرزوم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات Meier و همکاران نشان داد پروتئین‌های عملکردی می‌توانند در لایه‌های پلیمری وزیکول‌های تهیه شده از کوپلیمر سه قطعه‌ای PMOXA-PDMS متصل شوند. این وزیکول‌ها قادر خواهند بود که نقش نانوراکتور را داشته باشند؛ در این صورت آنزیم‌ها و پروتئین‌های کانالی متنوعی را حمل کنند. برای مثال نانوراکتورهای پلیمرزومی از این کوپلیمر سه قطعه‌ای سنتز شده، می‌توانند پروتئین کانالی Ompf,  $\beta$ -لاکتاماز، هیدرولاز نوکلئوزید، هورس رادیش پراکسیداز (Horseradish Peroxidase) و تریپسین را حمل کنند. باید اشاره کرد که نانوراکتورهای عملکردی فقط زمانی به دست می‌آید که پروتئین‌های کانالی مانند

ماندگاری بیشتر (حدود ۴ ماه) و رهایش کندتری در مدت زمان دو هفته نشان می‌دهند [۳۹]. همچنین از پلیمرزوم‌های تهیه شده از mPEG-PCL و mPEG-PDLLA و شکل اصلاح شده DMS-PMOXA برای بارگذاری پاکلیتاکسل استفاده شده است [۴۰-۴۱].

فلوتامید عامل ضد آندروژنی غیراستروئیدی است که به دلیل انحلال پذیری کم و نیمه عمر ۵-۶ ساعته دارای فراهمی زیستی پایینی است. استفاده از پلیمرزوم‌ها برای کپسوله کردن این دارو می‌تواند راهکار مناسبی برای افزایش فراهمی زیستی آن باشد. Youssef و همکاران از کوپلیمر PEG-PCL برای ساخت وزیکول‌های حاوی فلوتامید استفاده کردند. اندازه پلیمرزوم‌های تهیه شده حدود ۱۵۰ nm گزارش شده است. آزمون‌های پایداری نیز افزایش پایداری در مقایسه با نمونه لیپوزومی را نشان می‌دهد [۴۲].

### ۳-۵ پلیمرزوم‌ها به عنوان حامل داروهای چندگانه

دوکسوروبیسین و پاکلیتاکسل هر دو برای بهبود محدودیت‌های حلالیتی و اثر سمیت سلولی در وزیکول‌های پلیمری بارگذاری شده‌اند. مخلوط کوپلیمرهای قطعه‌ای PEG-PLA و PEG-PB برای تهیه وزیکول‌های پلیمری حاوی هر دو دارو مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اثر سامانه کنترل رهایش دارو بر روی مدل‌های موش و سلول‌های سرطان سینه انسان مورد بررسی قرار گرفت. وزیکول‌های حاوی دو دارو پس از ۲ روز ۲/۵ برابر اثر آپوپتوز نشان دادند [۴۳]. پلیمرزوم‌های ساخته شده از کوپلیمر پلی اتیلن گلیکول-کلسترول و زنجیر دسیل برای بارگذاری سه داروی مختلف شامل: دوکسوروبیسین، ۵-فلورووراسیل و لوکورین استفاده شده است. وزیکول‌های بارگذاری شده با مخلوط هر سه دارو به طور هم‌زمان دارای اندازه ذره حدود ۱۳۳ nm بودند [۴۴]. پلیمرزوم‌های تهیه شده از کوپلیمر متوکسی-پلی (اتیلن گلیکول)-پلی (ε-کاپرولاکتون)-پلی (گلوتامیک اسید) برای کپسوله کردن دوکسوروبیسین و وراپامیل هیدروکلرید توسط Li و همکاران استفاده شده است. نتایج آزمون‌های برون تنی نشان داد که سامانه، حساس به pH بوده، سرعت رهایش هر دو دارو نسبت به نمونه شاهد کندتر شده است [۴۵].

### ۴-۵ پلیمرزوم‌ها به عنوان حامل پروتئین

Wittmann و همکاران در سال ۲۰۰۷ آلبومین

زنجیره جانبی ایمیدازولی حساس به pH توسط اسیدفولیک به عنوان بخش هدف (Targeting-moiety) عاملدار شده است. در pH=7/4 کوپلیمرهای PEG-pImHeMA-pGMA درون پلیمرزوم‌ها سرهم می‌شوند و در pH=5-6/5 ساختار آن تغییر کرده، دچار تجزیه می‌شود. این پلیمرزوم‌ها توانایی بارگذاری و رهایش الیگونوکلوئوتیدهایی با وزن مولکولی حدود 13/3 kDa با بازده کپسوله شدن 5/4% مولی را دارند [50].

### ۶ نتیجه‌گیری و چشم‌اندازهای آینده

در این مقاله تهیه و کاربرد سامانه‌های دارورسانی برپایه کوپلیمرهای قطعه‌ای سنتزی حساس به عوامل خارجی معروف به پلیمرزوم‌ها تشریح شده است. این سامانه‌ها با پاسخگویی به تغییرات شرایط محیطی همچون دما، میزان اسیدی بودن محیط و عوامل اکسایش/کاهش امکان تنظیم دقیق زمان و محل رهایش دارو را فراهم می‌کنند. از این رو، شرایط بارگذاری و ساخت سامانه‌های حاوی داروها، پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک مختلف و سازوکار رهایش بررسی شده است. خصوصیات فیزیکی شیمیایی و نفوذپذیری وزیکول‌های پلیمری ساخته شده، توانایی رهایش نسبتاً کنترل شده را از این نوع سامانه‌ها فراهم می‌آورد. هرچند خواص مناسب این سامانه‌ها، فرصتی عالی برای توسعه سامانه‌های درمانی انعطاف‌پذیر و موثر در جامعه علمی ارائه می‌دهند؛ با این حال، برای غلبه بر محدودیت‌هایی همچون بازده کم بارگذاری دارو و وجود باقی‌مانده حلال‌های آلی در محصول نهایی بایستی تحقیقات در زمینه فرمول‌بندی‌های پلیمرزومی سنتزی بیشتر مورد توجه قرار گیرد.

Ompf (The Outer Membrane Protein F) درون پلیمرزوم درج شده باشند تا نفوذپذیری غشا از طریق بردن مواد به درون و انتقال محصولات به محیط خارج کنترل شود [48، 49].

### ۵-۶ پلیمرزوم‌ها به عنوان حامل ژن

توانایی رهایش ایمن و دقیق مواد ژنتیکی به محل هدف در محیط‌های پیچیده زیستی برای موفقیت ژن‌درمانی بسیار مهم است. وکتورهای ویروسی و غیرویروسی زیادی به دلیل ایمنی و اثربخشی آن‌ها ایجاد و ارزیابی شده است. پلیمرها به عنوان وکتورهای غیرویروسی نیز برای درمان اختلالات ژنتیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این رو، برای رهایش کنترل شده ژن‌درمانی از وزیکول‌های پلیمری حامل DNA پلاسمیدی استفاده می‌شود [49]. در مطالعات انجام شده توسط Battaglia و همکاران DNA در وزیکول‌های پلیمری PMPC-PDPA کپسوله شد. این وزیکول‌ها به pH حساس هستند و می‌توانند محتویات خود را در محیط اسیدی (pH 5/5) در اندوزوم‌ها و لیزوزوم‌ها آزاد کنند. آزمایش‌های لومیفراز لومینسنس نشان داده که این پلیمرزوم می‌تواند از DNA در مدت زمان دو هفته در محیط آبی محافظت کند. همچنین در مقایسه با لیپیدهای تجاری در دسترس، دارای سمیت سلولی کمتری است [10].

Gallon و همکاران برای رهایش الیگونوکلوئوتید فعال، وزیکول‌های حساس به pH را از سه قطعه‌ای PEG-b-pImHeMA-pGMA تهیه کردند. این پلیمرزوم‌ها از دو قطعه آب‌دوست انتهایی از جنس PEG و پلی گلیسرول متاکریلات و قطعه مرکزی پلی‌ایمیدازول - هگزیل متاکریلات (Poly-ImHeMA) تشکیل شده است.



## مراجع

- Allen L.V., Ansel H.C., Ansel's Pharmaceutical Dosage Forms and Drug Delivery Systems, Wolters Kluwer, 10th ed., Philadelphia, USA, **2013**.
- Siepmann J., Faham A., Clas S., Boyd B., Jannin V., Bernkop-Schnürch A., Zhao H., Lecommandoux S., Evans J., Allen C., Merkel O., Costabile G., Alexander M., Wildman R., Roberts C., Leroux J., Lipids and Polymers in Pharmaceutical Technology: Lifelong Companions, *International Journal of Pharmaceutics*, 558, 128–142, **2019**.
- Zhang X., Zhang P., Polymersomes in Nanomedicine - A Review, *Current Nanoscience*, 13, 124-129, **2017**.
- Onaca O., Enea R., Hughes D., Meier W., Stimuli-Responsive Polymersomes as Nanocarriers for Drug and Gene Delivery, *Macromolecular Bioscience*, 9, 129–139, **2009**.
- Zhang, L., Eisenberg, A., Multiple Morphologies of "Crew-Cut" Aggregates of Polystyrene-b-Poly(Acrylic Acid) Block Copolymers, *Science*, 268, 1728–1731, **1995**.
- Discher B.M., Won Y.Y., Ege D.S., Lee J.C.M., Bates F.S., Discher D.E., Hammer D.A., Polymersomes: Tough Vesicles Made from Diblock Copolymers, *Science*, 284, 1143–1146, **1999**.
- Shahriari M., Taghdisi S.M., Abnous K., Ramezani M., Synthesis of Hyaluronic Acid-based Polymersomes for Doxorubicin Delivery to Metastatic Breast Cancer, *International Journal of Pharmaceutics*, 572, 118835, **2019**.
- Peyret A., Zhao H., Lecommandoux S., Preparation and Properties of Asymmetric Synthetic Membranes based on Lipid and Polymer Self-assembly, *Langmuir*, 34, 3376–3385, **2018**.
- Messenger L., Gaitzsch J., Chierico L., Battaglia G., Novel Aspects of Encapsulation and Delivery Using Polymersomes, *Current Opinion in Pharmacology*, 18, 104–111, **2014**.
- Battaglia G., Ryan A.J., Pathways of Polymeric Vesicle Formation, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 10272-10279, **2006**.
- Ahmed F., Pakunlu R.I., Brannan A., Bates F., Minko T., Discher D.E., Biodegradable Polymersomes Loaded with Both Paclitaxel and Doxorubicin Permeate and Shrink Tumors, Inducing Apoptosis in Proportion to Accumulated Drug, *Journal of Controlled Release*, 116:150-158, **2006**.
- Hu Y., Qiu L. Polymersomes: Preparation and Characterization. In: Weissig V., Elbayoumi T. (eds) Pharmaceutical Nanotechnology. Methods in Molecular Biology, Humana, New York, NY, **2019**.
- Marguet M., Edembe L., Lecommandoux S., Polymersomes in Polymersomes: Multiple Loading and Permeability Control, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 1173-1176, **2012**.
- Thiele J., Abate A.R., Shum H.C., Bachtler S., Forster S., Weitz D.A., Fabrication of Polymersomes Using Double-Emulsion Templates in Glass-Coated Stamped Microfluidic Devices, *Small*, 6, 1723-1727, **2010**.
- Kim S.H., Nam J., Kim J.W., Kim D.H., Han S.H., Weitz D.A., Formation of Polymersomes with Double Bilayers Templated by Quadruple Emulsions, *Lab on a Chip*, 13, 1351-1356, **2013**.
- Wang J., Li Y., Wang X., Wang J., Tian H., Zhao P., Tian Y., Gu Y., Wang L., Wang C., Droplet Microfluidics for the Production of Microparticles and Nanoparticles, *Micromachines*, 8, 22, **2017**.
- Nahire R., Haldar M.K., Paul S., Ambre A.H., Meghni V., Layek B., Katti K.S., Gange K.N., Singh J., Sarkar K., Mallik S., Multifunctional Polymersomes for Cytosolic Delivery of Gemcitabine and Doxorubicin to Cancer Cells, *Biomaterials*, 35, 6482-97, **2014**.
- Wang L.G., Chierico L., Little D., Patikarnmonthon N., Yang Z., Azzouz M., Madsen J., Armes S.P., Battaglia G., Encapsulation of Biomacromolecules within Polymersomes by Electroporation, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 11122-11125, **2012**.
- Jaskiewicz K., Larsen A., Lieberwirth I., Koynov K., Meier W., Fytas G., Kroeger A., Landfester K., Probing Bioinspired Transport of Nanoparticles into Polymersomes, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 4613-4617, **2012**.
- Zhao Y., Li X., Zhao X., Yang Y., Li H., Zhou X., Yuan W., Asymmetrical Polymer Vesicles for Drug Delivery and Other Applications, *Frontiers in Pharmacology*, 8, 374, **2017**.
- Rameez S., Alostha H., Palmer A. F., Biocompatible and Biodegradable Polymersome Encapsulated Hemoglobin: A Potential Oxygen Carrier, *Bioconjugate Chemistry*, 19, 1025, **2008**.
- Wittemann A., Azzam T., Eisenberg A., Biocompatible Polymer Vesicles from Biamphiphilic Triblock Copolymers and Their Interaction with Bovine Serum Albumin, *Langmuir*, 23, 4, 2224-2230, **2007**.
- Bain J., Berry M.E., Dirks C.E., Staniland S.S., Synthesis of ABA Tri-Block Co-Polymer Magnetopolymersomes via

- Electroporation for Potential Medical Application, *Polymers*, 7, 2558-2571, **2015**.
24. Yassin M.A., Appelhans D., Mendes R.G., Rummeli M.H., Voit B., pH-Dependent Release of Doxorubicin from Fast Photo-Cross-Linkable Polymersomes Based on Benzophenone Units, *Chemistry-A European Journal*, 18, 12227-12231, **2012**.
25. Du J., Tang Y., Lewis A. L., Armes S. P., pH-Sensitive Vesicles Based on a Biocompatible Zwitterionic Diblock Copolymer, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 17982, **2005**.
26. Zhao L., Zhang X., Liu X., Li J., Luan Y., pH-responsive Poly(ethylene glycol) -Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Poly(glutamic acid) Polymersome as an Efficient Doxorubicin Carrier for Cancer Therapy, *Polymer International*, 66, 1579-1586, **2017**.
27. Bordat A., Boissenot T., Nicolas J., Tsapis N., Thermoresponsive Polymer Nanocarriers for Biomedical Applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 138, 167-192, **2019**.
28. Qin S., Yan Geng Y., Dennis E. Discher D.E., Yang S., Temperature-Controlled Assembly and Release from Polymer Vesicles of Poly(ethylene oxide)-block-poly(N-isopropylacrylamide), *Advanced Materials*, 18, 2905-2909, **2006**.
29. Gammas S., Suzuki K., Sone C., Sakurai Y., Kataoka K., Okano T., Thermo-Responsive Polymer Nanoparticles with a Core-Shell Micelle Structure as Site-Specific Drug Carriers, *Journal of Controlled Release*, 48, 157-164, **1997**.
30. Celsion Corporation, ThermoDox®, Enhancing the Efficacy of Doxorubicin with Heat-activated Liposome Technology, <https://celsion.com/thermodox/>, htm available in 22, December **2019**.
31. Napoli A., Tirelli N., Kilcher G., Hubbell J. A., New Synthetic Methodologies for Amphiphilic Multiblock Copolymers of Ethylene Glycol and Propylene Sulfide, *Macromolecules*, 34, 8913-8917, **2001**.
32. Tai W., Mo R., Di J., Subramanian V., Gu X., Buse J.B., Gu Z., Bio-Inspired Synthetic Nanovesicles for Glucose-Responsive Release of Insulin, *Biomacromolecules*, 15, 3495-3502, **2014**.
33. Nehate C., Nayal A., Koul V., Redox Responsive Polymersomes for Enhanced Doxorubicin Delivery, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5, 1, 70-80, **2019**.
34. Zou Y., Meng F., Deng C., Zhong Z., Robust, Tumor-Homing and Redox-Sensitive Polymersomal Doxorubicin: A Superior Alternative to Doxil and Caelyx?, *Journal of Controlled Release*, 239, 149-158, **2016**.
35. Danafara H., Synthesis and Characterization of mpeg-PCL Copolymers as a Polymersomes for Delivery of Enalapril as a Model Hydrophilic Drug, *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 14, 25-38, **2018**.
36. Xu J., Zhao Q., Jin Y., Qiu L., High Loading of Hydrophilic/Hydrophobic Doxorubicin into Polyphosphazene Polymersome for Breast Cancer Therapy, *Nanomedicine*, 10, 349-58, **2014**.
37. Kozlovskaya V., Liu F. Xue B. Ahmad F., Alford A., Saeed M., Kharlampieva E., Polyphenolic Polymersomes of Temperature-Sensitive Poly(N-vinylcaprolactam)-block-Poly(N-vinylpyrrolidone) for Anticancer Therapy, *Biomacromolecules*, 18, 2552-2563, **2017**.
38. Broz P., Ben-Haim N., Grzelakowski M., Marsch S., Meier W., Hunziker P., Inhibition of Macrophage Phagocytotic Activity by a Receptor-Targeted Polymer Vesicle-Based Drug Delivery Formulation of Pravastatin, *Journal of Cardiovascular Pharmacology*, 51, 246-52, **2008**.
39. Burt H. M., Zhang X. C., Toleikis P., Embree L., Hunter W. L., Development of Copolymers of Poly(D,L-lactide) and Methoxypolyethylene Glycol as Micellar Carriers of Paclitaxel, *Colloids and Surfaces B*, 16, 161-171, **1999**.
40. Lee J.S., Feijen J., Biodegradable Polymersomes as Carriers and Release Systems for Paclitaxel Using Oregon Green® 488 Labeled Paclitaxel as a Model Compound, *Journal of Controlled Release*, 158, 312-318, **2012**.
41. Porta F., Ehrsam D., Lengerke C., Schwabedissen H., Synthesis and Characterization of PDMS-PMOXA-Based Polymersomes Sensitive to MMP-9 for Application in Breast Cancer, *Molecular Pharmaceutics*, 15, 4884-4897, **2018**.
42. Youssef S.F., Elnaggar Y., Abdallah O.Y., Elaboration of Polymersomes Versus Conventional Liposomes for Improving Oral Bioavailability of the Anticancer Flutamide, *Nanomedicine (Lond.)*, 13, 3025-3036, **2018**.
43. Ahmed F., Pakunlu R.I., Brannan A., Bates F., Minko T., Discher D.E., Biodegradable Polymersomes Loaded with both Paclitaxel and Doxorubicin Permeate and Shrink Tumors, Inducing Apoptosis in Proportion to Accumulated Drug, *Journal of Controlled Release*, 116, 150-8, **2006**.
44. Aibani N., Nesbitt H., Marino N., Jurek J., O'Neill C., Martin C., Di Bari I., Sheng Y., Logan K., Hawthorne S., McHale A., Callan J.F., Callan B., Electroneutral Polymersomes for Combined Cancer Chemotherapy, *Acta Biomaterialia*, 80, 327-340, **2018**.
45. Li N., Zhang P., Huang C., Song Y., Garg S., Luan Y., Co-delivery of Doxorubicin Hydrochloride and Verapamil Hydrochloride by pH-Sensitive Polymersomes for the Reversal of Multidrug Resistance, *RSC Advances*, 5, 77986-77995, **2015**.
46. Li X., Yang W., Zou Y., Meng F., Deng C., Zhong Z., Efficacious Delivery of Protein Drugs to Prostate Cancer Cells

- by PSMA-Targeted pH-Responsive Chimaeric Polymersomes, *Journal of Controlled Release*, 220, 704-714, **2015**.
47. Alibolandi M., Alabdollah F., Sadeghi F., Mohammadi M., Abnous K., Ramezani M., Hadizadeh F., Dextran-b-poly(lactide-co-glycolide) Polymersome for Oral Delivery of Insulin: In vitro and In vivo Evaluation, *Journal of Controlled Release*, 227, 58-70, **2016**.
48. Van Dongen S.F., Nallani M., Cornelissen J.J., Nolte R.J., van Hest J.C., A Three-Enzyme Cascade Reaction Through Positional Assembly of Enzymes in a Polymersome Nanoreactor, *Chemistry*, 15, 1107-14, **2009**.
49. Wang F., Gao J., Xiao J., Du J., Dually Gated Polymersomes for Gene Delivery, *Nano Letters*, 18, 5562-5568, **2018**.
50. Gallon E., Matini T., Sasso L., Mantovani G., Armiñan de Benito A., Sanchis J., Caliceti P., Alexander C., Vicent M.J., Salmaso S., Triblock Copolymer Nanovesicles for pH-Responsive Targeted Delivery and Controlled Release of siRNA to Cancer Cells, *Biomacromolecules*, 16, 1924-1937, **2015**.



## مروری بر خواص رنگی، ریزساختار و کاربرد نانوالیاف نورتاب مبتنی بر نقاط کوانتومی

حدیثه سادات موسوی<sup>۱</sup>، سعیده گرچی کندی<sup>۱\*</sup>، امیرمسعود اعرابی<sup>۲</sup>

۱ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

۲ پژوهشگاه رنگ، پژوهشکده مواد رنگ‌زا

### چکیده ...

مواد نانو ساختار به دلیل خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد و کاربرد روزافزون در دهه‌ی اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانو ساختارهای صفر بعدی مانند نقاط کوانتوم و یک بعدی مانند نانوالیاف با ارائه‌ی خواص منحصر به فرد در حیطه‌های بسیاری از جمله نوری، الکترونیکی و مغناطیسی کاربرد دارند. به دلیل کمبود اطلاعات در مورد این مواد، کاربرد آن‌ها با محدودیت روبه‌رو شده است. نانوالیاف ساخته شده با نقاط کوانتوم، رفتارهای نوری جالبی از خود نشان می‌دهند. استفاده از نقاط کوانتوم برای تولید نانوالیاف علاوه بر دارا بودن مزایا نسبت به رنگ‌زاهای فلورسنتی مرسوم، خواص جالبی مانند قابلیت تنظیم طول موج نشر شده، ارائه می‌دهد. در این مطالعه، عوامل اثرگذار نقاط کوانتوم بر رفتار نانوالیاف بررسی می‌شود. از جمله این موارد می‌توان به چگونگی قرار گرفتن در نانولیف، غلظت و نحوه‌ی سنتز نقاط کوانتوم اشاره کرد. توده شدن نقاط کوانتوم در لیف موجب از دست رفتن برخی از خواص نوری نقاط کوانتوم می‌شود و تغییرات غلظت باعث تغییر در خواص ریزساختاری و نوری می‌شود و نحوه‌ی سنتز نقاط کوانتوم، خواص نوری آن‌ها را متأثر می‌کند.

### واژه‌های کلیدی:

نانوالیاف  
نقاط کوانتوم  
رنگ  
خواص نوری  
الکترونیسی

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

s.gorji@aut.ac.ir

## ۱ مقدمه

نانوساختارهای یک‌بعدی با کاربردهای لومینوسنسی (Luminescence) در سال‌های اخیر در کاربردهایی از قبیل دیودهای ساطع‌کننده نور (LED)، نمایشگرهای تمام‌رنگی، لیزرها و ذخیره‌کننده‌های اطلاعات [۱]، گیرنده‌ها (Detector)، منابع نوری، حسگرها (Sensors) [۲] و غیره کاربرد پیدا کرده‌اند. از میان روش‌های مختلف برای تولید نانوالیاف با خواص نورتابی، نقاط کوانتوم (Quantum Dots) به خاطر دارا بودن مزایایی از قبیل قابل تنظیم بودن طول موج نشر نور، توجه بسیاری را به خود معطوف کرده‌اند [۳]. خواص نوری نانوالیاف پر شده با نقاط کوانتومی به موارد متفاوتی وابسته است. از جمله‌ی این موارد می‌توان به جایگیری نقاط کوانتوم در الیاف [۴]، غلظت نقاط کوانتوم [۵-۸]، ریزساختار (Morphology) و قطر نانوالیاف [۹] اشاره کرد. به همین دلیل، در تحقیقات منتشرشده به روش‌های مختلف خواص نوری و ریزساختاری نانوالیاف تولیدشده، بررسی می‌شود.

## ۲ نانوالیاف

در صنعت نساجی نانوالیاف به عنوان الیافی با قطر کمتر از صد هزار نانومتر تعریف می‌شود [۱۰]. این دسته نانوساختارهای تک‌بعدی به دلیل داشتن اندازه‌ی کوچک، سطح ویژه‌ی بزرگ و در نتیجه خواص الکتریکی، مغناطیسی و نوری منحصر به فرد، بسیار مورد توجه واقع شده‌اند [۱۱].

این مواد با استفاده از روش‌های مختلف از جمله الکترووریسی (Electrospinning)، الکترواستاتیک‌وریسی (Electrostatic Spinning)، ذوب‌وریسی (Melt processing)، پلیمرشدن بین‌سطحی (Interfacial Polymerization) و غیره قابل تولید هستند [۱۲]. در دهه‌ی اخیر، الکترووریسی به عنوان روشی جهان‌شمول برای تولید نانوالیاف در مقیاس نانومتری مطرح شده است [۱]. الکترووریسی روشی کارآمد و ارزان قیمت برای تولید نانوالیاف است که قابلیت تولید دوباره را بالا برده، توجه روزافزونی را به خود معطوف کرده است؛ به طوری که بالغ بر ۲۰۰۰ مقاله در هر سال پیرامون این موضوع منتشر می‌شود و بخش عظیمی از خصوصیات ریزساختاری و در پی آن خواص نوری نانوالیاف به شرایط الکترووریسی وابسته است [۱۳-۱۴].

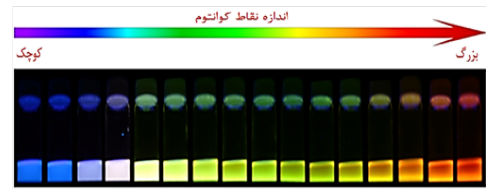
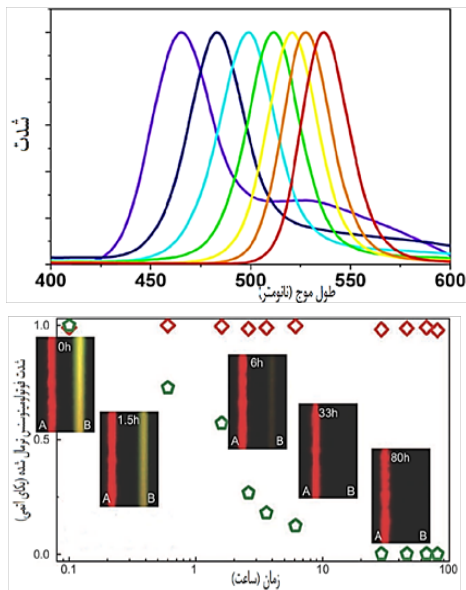
تولید نانوالیاف از طریق الکترووریسی به چند روش انجام می‌گیرد:

- ۱) الکترووریسی پلیمرهایی که دارای خاصیت نورتابی هستند.
- ۲) استفاده از پلیمرهای خنثی و پر کردن آن‌ها با موادی که دارای خاصیت نورتابی هستند که از آن جمله نقاط کوانتوم و مواد رنگ‌زای فلورسنت است.

## ۳ نقاط کوانتوم

تقویت خصوصیات مواد با استفاده از نانوفناوری جداییت روزافزونی در حیطه‌ی پلیمر به خود اختصاص داده است؛ چراکه مواد (ترکیبات) تقویت شده در مقایسه با پلیمرهای خالص، خواص مکانیکی ساختاری بهتری از خود نشان می‌دهد. نوع و خواص پرکننده (Filler) به کار گرفته شده، خاصیت نانو کامپوزیت‌ها را تعیین می‌کند. نانوذرات نیمه‌هادی (نقاط کوانتوم) استفاده شده به عنوان تقویت‌کننده‌های پلیمر، به دلیل ویژگی‌های غیرمعمول از جمله خواص نوری وابسته به اندازه‌ی ذره، مورد توجه قرار گرفتند. خواص نوری قابل تنظیم آن‌ها می‌تواند با قرار گرفتن در داخل پلیمر، مشخص شده و موجب نشر نور داخل پلیمرها شود [۶]. نقاط کوانتوم در واقع نانوذرات بلوری نیمه‌هادی با اندازه‌ای کمتر از شعاع بوهر (Bohr Radius) است که اضافه و کم شدن الکترون به آن‌ها می‌تواند اثر قابل توجهی بر آن‌ها بگذارد؛ چراکه خواص کوانتومی، برخاسته از محدوده الکترون و حفره درونشان است. اندازه این نقاط کوانتوم بر خواص نوری و الکترونی اثرگذار است و خواص آن‌ها را از حالت توده‌ای متمایز می‌کند. یکی از ویژگی‌های این مواد، قابل تنظیم بودن شکاف انرژی (Band Gap) است که از این طریق طول موج نور جذب شده و انتشار یافته تنظیم می‌شود.

هرچه اندازه ذره بزرگ‌تر باشد طول موج‌های جذب شده بلندتر است [۷]. این ذرات دارای کاربردهای فراوان در زمینه‌های الکترونیکی، نوری و زیستی هستند [۳]. از جمله مزایای نقاط کوانتوم این است که برخلاف نیمه‌هادی‌ای سخت و شکننده، این قابلیت را دارند که به شکل‌های مختلف مثل ورق یا شکل‌های سه‌بعدی درآیند. همچنین می‌توانند با پلیمرهای آلی و رنگ‌زاهای مخلوط شوند یا داخل فیلم‌های متخلخل وارد شوند [۷]. کمبود اطلاعات در زمینه نقاط کوانتوم منجر به محدودیت کاربرد آن‌ها شده است [۵].



شکل ۱-۱ رابطه طول موج منتشر شده و اندازه ذرات نقاط کوانتوم [۳]

شکل ۲-۱ مقایسه تغییرات طول موج نانوالیاف تولید شده به وسیله نقاط کوانتوم (سبز رنگ) و نانوالیاف های تولید شده با رنگ زاهای فلورسنت (قرمز رنگ) با گذشت زمان نقاط کوانتوم با قطر ۵۸۰ نانومتر و نقاط سبز مربوط به سامانه نانولیف/ ماده‌ی رنگ‌زا با قطر ۵۳۰ نانومتر [۱۵].

اخیر، تحقیقات نظری و عملی در این زمینه پیشرفت چشمگیری داشته است [۳].

### ۲-۳ کاربردهای نقاط کوانتوم

با توجه به این که نقاط کوانتوم دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند و سطحی حساس به تغییرات شیمیایی دارند، گزینه مناسبی برای به کارگیری به عنوان حسگرهای نوری هستند. به عنوان مثال می توان برای اندازه گیری رطوبت نسبی محیط از این مواد استفاده کرد [۱۵]. همچنین در قرن های اخیر دیودهای ساطع کننده نور بر پایه نقاط کوانتوم توجه زیادی از لحاظ تحقیقاتی و تجاری را به خود معطوف کرده اند و جایگزین خوبی برای LED های معمول بوده اند. همین طور در سلول های خورشیدی (Solar cells) کاربرد پیدا کرده اند. از دیگر کاربردهای نقاط کوانتوم می توان به تقویت کننده ها (Amplifiers) و لیزرها اشاره کرد [۳].

### ۴ عوامل اثرگذار بر رنگ و رفتار نوری نانوالیاف حاوی نقاط کوانتوم

عوامل بسیار زیادی بر رفتار نوری و ریزساختاری نانوالیاف اثرگذار است. از آن جمله می توان به عوامل تولید نانوالیاف

به دلیل کاربردهای بیشتر و خواص نوری قابل تنظیم با تغییر اندازه ذرات، استفاده از نقاط کوانتوم مورد توجه قرار گرفته است [۲]. همچنین نقاط کوانتوم نسبت به رنگ زاهای فلورسنتی دارای خواص بهتری هستند که از جمله ی آن ها می توان به این موارد اشاره کرد که طیف رنگ زاهای فلورسنتی کوتاه و پهن است؛ درحالی که نقاط کوانتوم طیف باریک و بلندی دارند و سرعت از دست رفتن رنگ در نقاط کوانتوم کمتر است [۶]. شکل ۱ ویژگی های ذکر شده در مورد نقاط کوانتومی اعم از وابستگی اندازه به طول موج را نشان می دهد و ثابت می کند در مقایسه با نانوالیافی که توسط مواد رنگ زای فلورسنت پر شده اند، الیاف تولید شده بر اساس نقاط کوانتوم پایداری بیشتری در خصوص از دست دادن رنگ نشان می دهد. چنین خصوصیتی، این مواد را به گزینه های خوبی برای استفاده در کاربردهایی که به مدت زمان و پایداری زیاد نیاز دارند، تبدیل کرده است [۱۵].

### ۱-۳ تاریخچه تولید نقاط کوانتومی

فرایند سنتز PbS بیش از ۲۰۰۰ سال پیش با استفاده از مواد ارزان قیمت طبیعی مانند  $PbO \cdot Ca(OH)_2$  و آب انجام گرفت. رومی ها و یونانی ها از آن برای رنگ کردن موی سر استفاده می کردند. در زمان های دور، کنترل اندازه ی نقاط کوانتوم استفاده شده در ساخت لیوان های سیلیکاتی یکی از روش های بسیار قدیمی برای کنترل رنگ لیوان بوده است. در اوایل قرن بیستم از سولفید کادمیوم و سلنید کادمیوم برای تولید رنگ قرمز- زرد در لیوان های سیلیکونی استفاده شد و بعدها با استفاده از تفرق اشعه ایکس مشخص شد این دو منجر به تولید رنگ می شوند. پس از آن مشخص شد که با تغییر اندازه یا استوکیومتری نسبت کادمیوم و سلنیوم می توان به رنگ های دیگری دست پیدا کرد. در دو دهه



و شرایط الکتروریسی اشاره کرد یا عواملی که بر خواص نوری نقاط کوانتوم اثر می‌گذارد را مد نظر داشت.

#### ۱-۴ روش پخش نقاط کوانتوم در نانوالیاف

جاسازی نقاط کوانتوم در نانوالیاف از طریق الکتروریسی توسط بسیاری از محققان تأیید شده است و خواص خوبی به دست آمده است [۶]. به دو روش می‌توان نقاط کوانتوم را به ماتریس پلیمری اضافه کرد [۲]:

(۱) اضافه کردن کلویدهای آماده‌ی نقاط کوانتوم

(۲) واکنش در داخل ماتریس پلیمری

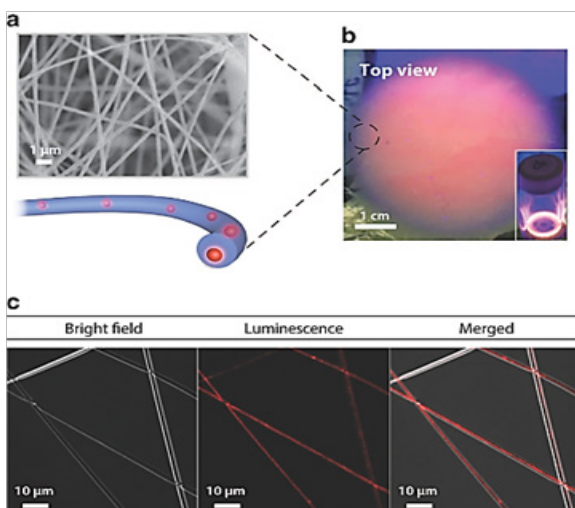
در روش اول نقاط کوانتوم در حلال‌هایی که امکان توده شدن ندارند و می‌بایست حل شوند به ماتریس پلیمری اضافه می‌شوند [۴]. در این روش قطر ذرات و توزیع اندازه‌ی آن‌ها به طور دقیق کنترل می‌شود. اما حضور نقاط کوانتوم ممکن است خواص رئولوژیکی محلول الکتروریسی را تحت تأثیر قرار بدهد. تنوع در خواص رئولوژیکی حتی می‌تواند منجر به لخته شدن و مسدود شدن دهانه‌ی دستگاه نخریسی شود.

در روش دوم این قبیل مشکلات حل می‌شود؛ درحالی‌که ممکن است حضور مولکول‌های اولیه موجب به خطر افتادن خواص فیزیکی و شیمیایی محلول الکتروریسی شود. همچنین در این روش توزیع نقاط کوانتوم، بهتر کنترل می‌شود؛ درحالی‌که کنترل اندازه‌ی قطر و توزیع اندازه ذرات مشکل است [۲]. از دیگر مزایای این روش تولید مستقیم نقاط کوانتوم داخل فیلم است که از فرایند تولید چندمرحله‌ای جلوگیری می‌کند. همچنین گفته شده است که نقاط کوانتوم تولیدشده با این روش خواص نوری عالی‌ای از خود نشان می‌دهد و شدت نور با زمان افزایش پیدا می‌کند. یکی دیگر از مزایای تولید با این روش، امکان تولید دوباره نقاط کوانتوم به گونه‌ای است که خاصیت پیشین را داشته باشند [۱۶]. با وجود مطالعات بسیار، هنوز هم چالش توزیع نقاط کوانتوم داخل نانوالیاف وجود دارد [۶]. پخش یکنواخت نقاط کوانتوم و لخته نشدن آن‌ها در نانولیف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است؛ چرا که خواص شیمی فیزیکی نمونه‌های عاملی مثل رنگ‌زاهای آلی، نقاط کوانتوم، گرافن و نانوساختارهای دیگر نسبت به حالت توده متفاوت است. مثلاً در دیودهای ساطع کننده نور، ایجاد تجمع منجر به بروز مشکلاتی از جمله جابه‌جایی طیفی، پهن شدن طیف و کاهش بازده کوانتومی می‌شود.

در مورد جامدات، بالا بردن ضخامت فیلم به طوری که این مواد در حالت مجزا از هم باقی بمانند، مسأله‌ای چالش برانگیز است. یکی از مشاهدات کلیدی نشان داد که با کاهش قطر لیف، به طور غیرمنتظره‌ای تجمع نقاط کوانتوم کمتر شده، فاصله آن‌ها بیشتر می‌شود [۴]. با بررسی طیف فتولومینوسنس و تنزل طول عمر، مشاهده می‌شود که نقاط کوانتوم در حالت جدا از هم نسبت به زمانی که به حالت توده‌های دویعدی هستند، طیف روشن تر و طول عمر بیشتری دارند.

در مطالعه دیگری نقاط کوانتوم سلنیدکادمیوم داخل پلی‌متیل متاکریلات الکتروریسی شد و سپس نانوالیاف با قطرهای متفاوت تهیه و خصوصیات آن‌ها بررسی شد. در فرایند الکتروریسی به دلیل کشش بالا و تبخیر حلال، نیروی کششی زیادی بر نقاط کوانتوم تحمیل شده و باعث می‌شود نقاط کوانتوم در جهت کشش مرتب شوند. در این مطالعه از نانوالیاف با قطرهای ۲۵، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر استفاده شد. قطر نانوالیاف به مدت زمان الکتروریسی بستگی داشت. در شکل ۲ خواص ریزساختاری و نوری نانوالیاف با قطر ۲۵۰ نانومتر نشان داده شده است.

این نانوالیاف مشابه حالتی که نقاط کوانتوم در حلال قرار گرفته باشند، نور نارنجی ساطع می‌کند. در صورتی که پلی‌متیل متاکریلات فاقد نقاط کوانتوم، هیچ



شکل ۲ (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف شامل نقاط کوانتوم مجزا، (b) نانوالیاف شامل نقاط کوانتوم مجزا که روی فویل آلومینیومی قرار گرفته و تحت تهییج، نور نارنجی منتشر کرده است، (c) تصاویر لومینوسنس [۴].



تغییر کرده، افت نوری سریع تری دارند. این نتایج نشان می‌دهد که انتقال انرژی اکسایتون بر اثر انتقال دو قطبی- دو قطبی روی طیف فوتولومینوسنس و تنزل آن و طول عمر نقاط کوانتوم اثر دارد. در این مطالعه جابه‌جایی به رنگ قرمز در لخته‌های نقاط کوانتوم تأیید شده است [۴].

بنابراین به اهمیت پخش صحیح نقاط کوانتوم در طول نانوالیاف پی برده می‌شود و این مهم به دست می‌آید که با پخش ناصحیح در طول نانوالیاف و لخته شدن آن‌ها خواص نوری نقاط کوانتوم دستخوش تغییراتی می‌شود و می‌بایست از لخته شدن نقاط کوانتوم در طی فرایند الکترورسی ممانعت به عمل آورد، هرچند به دلیل اثراتی چون جایجایی محیط اطراف نقاط کوانتوم و حلال، تغییرات کوچکی در رفتار نوری آن‌ها زمانی که در نانوالیاف قرار داده می‌شوند، مشاهده خواهد شد.

## ۲-۴ غلظت نقاط کوانتوم

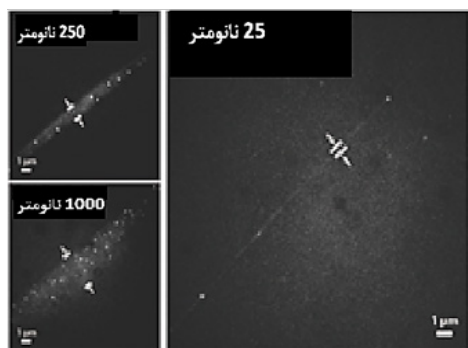
در تعدادی از مطالعات به بررسی اثر غلظت نقاط کوانتوم بر رفتار نوری و ریزساختار نانوالیاف پرداخته شده است.

در یکی از این مطالعات، ماتریس پلیمری پلی‌متیل متاکریلات به وسیله نقاط کوانتوم سولفیدکادمیوم و سلنیدکادمیوم با غلظت‌های ۲ و ۵ و ۱۰ درصد نسبت به پلی‌متیل متاکریلات پر شده است. ادعا شده است که افزایش غلظت نقاط کوانتوم موجب افزایش قطر و دانه زدن الیاف می‌شود [۶].

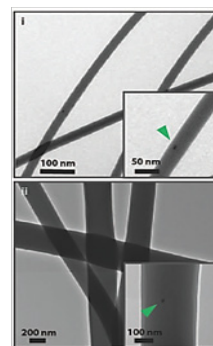
رفتار نوری الیاف با استفاده از آزمون‌های

نوری از خود منتشر نمی‌کند. شکل ۲c نشان می‌دهد که نقاط کوانتوم به خوبی در طول الیاف پخش شده است. برای به دست آوردن اطلاعات در مورد پخش نقاط کوانتوم در الیاف از آزمون میکروسکوپ الکترونی انتقالی (Transmission Electron Microscopy (TEM)) استفاده شد. در شکل ۳-۱ پلی‌متیل متاکریلات با قطرهای ۲۵ و ۲۵۰ نانومتر نشان داده شده و مشاهده می‌شود که نقاط کوانتوم بدون این که لخته شوند، توزیع شده‌اند. در شکل ۳-۲ اثر قطر نانوالیاف بر پخش نقاط کوانتوم نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، به میزانی که نانوالیاف نازک‌تر شده است نقاط کوانتوم با فواصل بیشتری از یکدیگر قرار گرفته‌اند. به صورت شگفت‌آوری دیده شد که زمانی که الیاف ۲۵ نانومتری را با میزان نقاط کوانتوم با غلظتی ده برابر الیاف ۲۵۰ نانومتری و ۱۰۰۰ نانومتری الکترورسی کنیم، فواصل نقاط کوانتوم در این الیاف بسیار بیشتر از دو نوع دیگر است. در نتیجه کنترل اندازه قطر الیاف، روشی برای کنترل تجمع نقاط کوانتوم در آن‌ها است [۴].

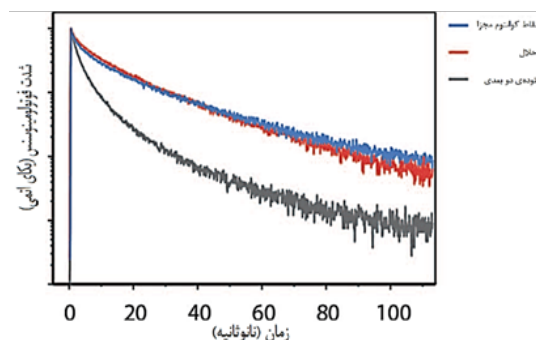
همچنین می‌توان از روش‌هایی مانند اصلاح سطحی نقاط کوانتوم و کنترل چگالی آن‌ها نیز استفاده کرد [۱۵]. به همین ترتیب نمودار تنزل فوتولومینوسنس در شکل ۴-۱ برای نقاط کوانتوم مجزا به رنگ قرمز، برای نقاط کوانتوم موجود در حلال به رنگ آبی و برای توده‌های نقاط کوانتوم به رنگ خاکستری نشان داده شده است. در شکل ۴-۲ به وضوح مشاهده می‌شود که نقاط کوانتوم در حالت مجزا و در حالت محلول، رفتار مشابهی نشان می‌دهند؛ در حالی که در مورد لخته‌ها این رفتار



شکل ۳-۲ پخش نقاط کوانتوم در نانوالیاف با قطرهای ۲۵، ۲۵۰ و ۱۰۰۰ نانومتر [۴].

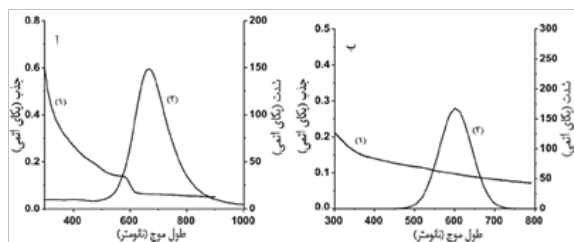


شکل ۳-۱ آزمون میکروسکوپ الکترونی انتقالی (i) نانوالیاف با قطر ۲۵ نانومتر، (ii) نانوالیاف با قطر ۲۵۰ نانومتر [۴].

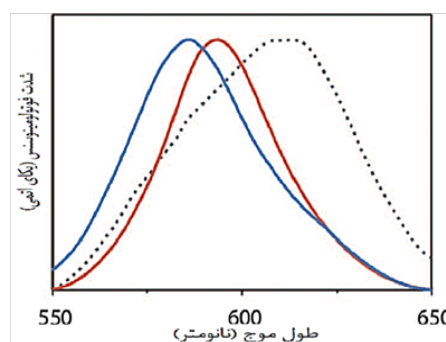


شکل ۴-۲ منحنی تنزل فوتولومینسانس در نانوالیاف، منحنی آبی مربوط به نقاط کوانتوم در محیط حلال، منحنی قرمز مربوط به قطر ۲۵۰ نانومتر، منحنی خاکستری مربوط به توده دوبعدی نقاط کوانتوم [۴].

کوانتومی است. جذب هر دو نقطه کوانتوم در نانوالیاف نسبت به نقاط کوانتوم در حالت آزاد دارای جابه‌جایی به سمت قرمز است که در اثر تغییر محیط نقاط کوانتوم و جایگزینی پلیمر است. سولفیدکادمیوم در حالت آزاد و داخل الیاف به ترتیب در ۴۸۱ و ۴۹۳ و سلنیدکادمیوم در هر دو حالت در ۶۰۳ نانومتر، قله دارند. همچنین نقاط کوانتوم در مقایسه با حالت توده‌ای جابه‌جایی به سمت رنگ آبی دارند. در حالت توده‌ای سولفیدکادمیوم و سلنیدکادمیوم به ترتیب در ۵۱۵ و ۷۱۳ نانومتر قله نشان می‌دهند. دنباله دار شدن طیف جذبی سلنیدکادمیوم داخل پلی‌متیل متاکریلات و همچنین جابه‌جایی به سمت رنگ قرمز، نشان‌دهنده توزیع ضعیف در نانوالیاف است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، تغییر در میزان غلظت نقاط کوانتوم منجر به تغییر در مکان قله نمی‌شود و تنها با افزایش غلظت قله به سمت بالاتر هدایت می‌شود که نشان می‌دهد افزایش غلظت نقاط

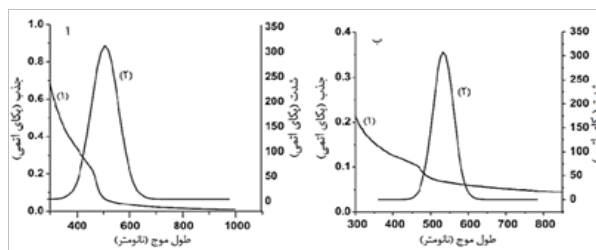


شکل ۵-۲ جذب نوری (۱) و طیف فوتولومینسانس (۲) آ: سلنیدکادمیم در حالت آزاد ب: سولفیدکادمیم در نانوالیاف [۶].

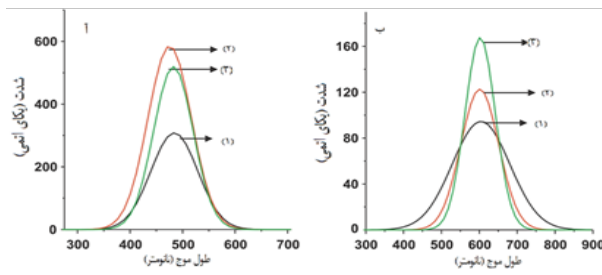


شکل ۴-۱ طیف فوتولومینسانس در نانوالیاف، منحنی آبی مربوط به نقاط کوانتوم در محیط حلال، منحنی قرمز مربوط به قطر ۲۵۰ نانومتر، منحنی خاکستری مربوط به توده دوبعدی نقاط کوانتوم.

فوتولومینسانس و جذب ماورای بنفش، ریزساختاربا استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روشی و آزمون میکروسکوپ الکترون انتقالی و برخی خواص الیاف با استفاده از آزمون تفرق اشعه ایکس و آزمون پایداری حرارتی و آزمون فرسوخ بررسی شد. برای آماده‌سازی محلول الکتروریسی از حلال‌های دی‌متیل فرامید و تولوئن که به ترتیب حلال مربوط به پلیمر و نقاط کوانتوم هستند، به نسبت ۵۰ به ۵۰ استفاده شد و سپس پلیمر با نسبت وزنی ۵۰ درصد وارد حلال شد. پس از آن نقاط کوانتوم با نسبت های ۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی به ماتریس پلیمری اضافه و با هم مخلوط شدند. شکل ۵ رفتار نوری و طیف لومینسانس نقاط کوانتومی سولفیدکادمیم و سلنیدکادمیم را در حالت آزاد و رفتار نوری این دو نقاط کوانتومی را در الیاف نشان می‌دهد. قله تهیج در طیف جذبی، نشان‌دهنده‌ی اثر تحدید



شکل ۵-۱ جذب نوری (۱) و طیف فوتولومینسانس (۲) آ: سولفیدکادمیم در حالت آزاد ب: سلنیدکادمیم در نانوالیاف.

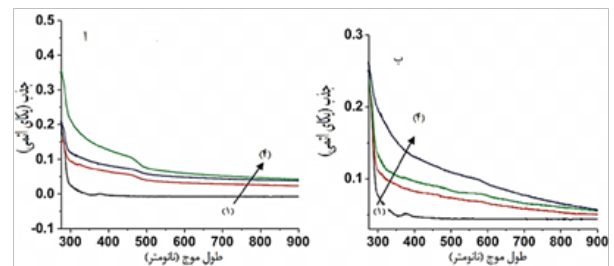


شکل ۶-۲ جذب نوری آ: سولفیدکادمیوم در نانو الیاف ب: سلنیدکادمیوم در نانوالیاف، (۱): ۲٪، (۲): ۵٪، (۳): ۱۰٪ وزنی [۶].

نانوالیاف بهبود می یابد. زمانی که غلظت نقاط کوانتوم ۵ درصد وزنی باشد، الیاف غیرموجی و تقریباً صاف با تعداد کمی دانه بر سطح آن تشکیل می شود. قطر الیاف بسته به میزان نقاط کوانتومی که در آن به کار برده شده است از ۴۰۰ تا ۶۵۰ نانومتر تغییر کرده، افزایش میزان نقاط کوانتوم منجر به افزایش قطر نانوالیاف می شود.

آزمون تفرق اشعه ایکس برای بررسی حضور نقاط کوانتوم و همچنین تشخیص بلوری بودن نقاط کوانتوم و پلیمر صورت گرفت. با توجه به شکل ۸ هیچ قله تفرقی مربوط به نقطه کوانتوم مشاهده نمی شود که نشان می دهد توزیع نقاط کوانتوم مناسب بوده است و لخته تشکیل نداده اند و مقادیر کوچک هم با این آزمون قابل شناسایی نیست.

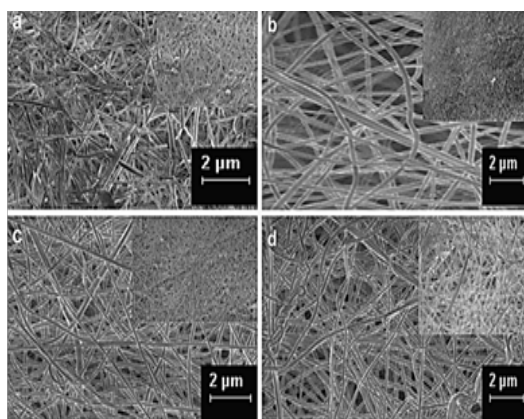
یکی دیگر از آزمون های استفاده شده، آزمون طیف سنجی فروسرخ برای بررسی تغییر عملیاتی طی



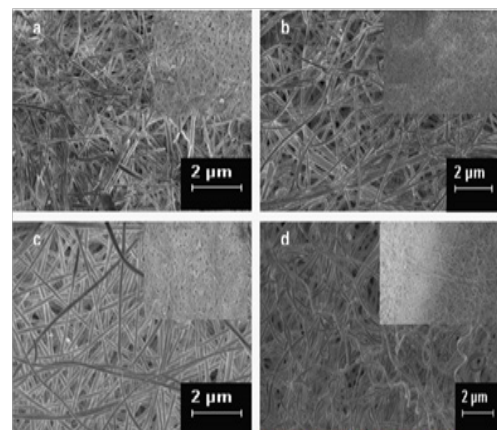
شکل ۷-۱ جذب نوری آ: سولفیدکادمیوم در نانو الیاف ب: سلنیدکادمیوم در نانوالیاف، (۱): ۰٪، (۲): ۲٪، (۳): ۵٪ و (۴): ۱۰٪ وزنی.

کوانتوم منجر به افزایش شدت نشر نور می شود. در شکل ۶ در غلظت ۲ درصد قله پهنی مشاهده می کنیم که خاصیت خوبی نیست و این گونه توجیه می شود که در این غلظت، توزیع نقاط کوانتوم در نانوالیاف نامتناسب است [۶]. افزایش میزان نقاط کوانتوم موجب باریک تر شدن طیف جذبی می شود؛ چرا که فعل و انفعالات، توزیع شدن یکنواخت نقاط در نانوالیاف را ارتقا می دهد. عدم تغییر مکان قله با افزایش میزان نقاط کوانتوم نشان می دهد که اثر تحدید کوانتومی از خواص خود نقطه ی کوانتومی است و به میزان آن بستگی ندارد [۵].

برای بررسی ریزساختار نیز از آزمون های میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy (SEM)) استفاده شد. چنانچه در شکل ۷ ملاحظه می شود با افزایش غلظت نقاط کوانتوم قطر نانوالیاف زیاد شده و همین طور سطح

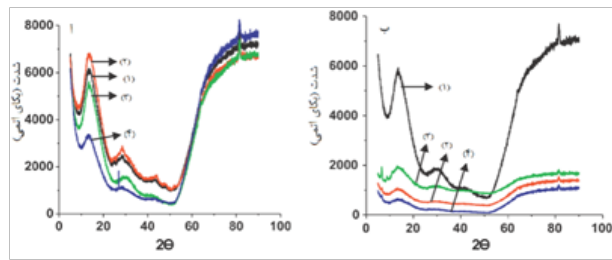


شکل ۷-۲ تصویر آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی سلنیدکادمیوم در نانوالیاف a: ۰٪، b: ۲٪، c: ۵٪ و d: ۱۰٪ وزنی [۶].



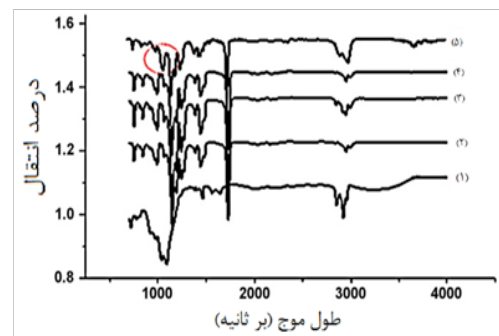
شکل ۷-۱ تصویر آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی سولفیدکادمیوم در نانوالیاف a: ۰٪، b: ۲٪، c: ۵٪ و d: ۱۰٪ وزنی.

شده است. حضور این قله در هر دو الیاف پر شده با سولفیدکادمیوم و سلنیدکادمیوم نشان می‌دهد که فعل و انفعالات یکسانی بین پلیمر و نقاط کوانتوم صورت می‌گیرد. در شکل ۱۰ تخریب الیاف پلیمری شامل دو مرحله است. اضافه کردن نقاط کوانتوم به نانوالیاف بدون ایجاد تغییر در ساختار، به پایداری حرارتی کمک می‌کند و اضافه شدن نقاط کوانتوم موجب کندشدن روند تخریب و اتفاق افتادن تخریب در دماهای بالاتر می‌شود [۶]. همچنین در مطالعه دیگری اثر غلظت سلنیدکادمیوم در ماتریس پلیمری دیگری بررسی شد که نتایج مشابهی داشت. در این مطالعه از ماتریس پلیمری پلی اتیلن اکسید استفاده و اثر غلظت نقاط کوانتوم با درصدهای ۲،۵ و ۱۰ در آن بررسی شد [۵]. در شکل ۱۱ نشان داده می‌شود که با افزایش غلظت، قطر الیاف افزایش یافته است و از ۴۹۱ نانومتر، برای پلیمر خالص به ۵۵۹ نانومتر می‌رسد. در شکل ۱۲ وجود دو قله بسیار برجسته در محدوده ۱۹ و ۲۵ درجه حضور پلی اتیلن اکساید بلوری را اثبات می‌کند. طیف‌های الیاف بدون نقاط کوانتوم و با نقاط کوانتوم تقریباً یکسان هستند، اگرچه در مورد نمونه ۵ درصد وزنی یک تغییر و جابه‌جایی اتفاق افتاده است ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت نقاط کوانتوم، قله‌های پهن‌تر

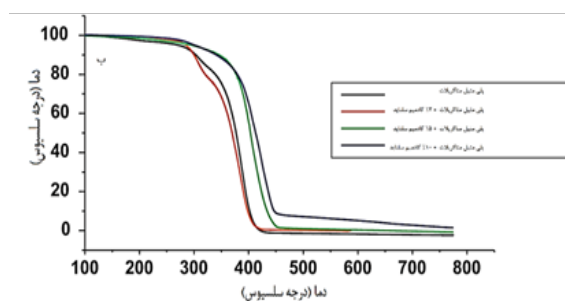
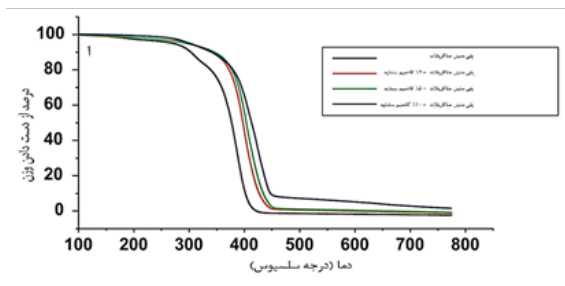


شکل ۸ الگوی تفرق اشعه ایکس آ: سولفیدکادمیوم در نانوالیاف ب: سلنیدکادمیم در نانوالیاف (۱): ۰٪، (۲): ۲٪، (۳): ۳٪، (۴): ۵٪ و (۵): ۱۰٪ وزنی [۶]

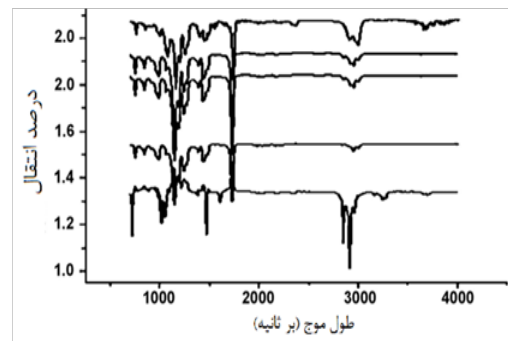
فرایند و واکنش شیمیایی بین نقاط کوانتوم و پلیمر است. شکل‌های ۹-۱ و ۹-۲ نتایج آزمون طیف‌سنجی فروسرخ است که برای غلظت‌های پایین نقاط کوانتوم، طیف فروسرخ شبیه به پلی متیل متاکریلات است؛ در حالی که برای غلظت‌های بالای نقاط کوانتوم، قله‌ای در ۱۰۵۹ ایجاد



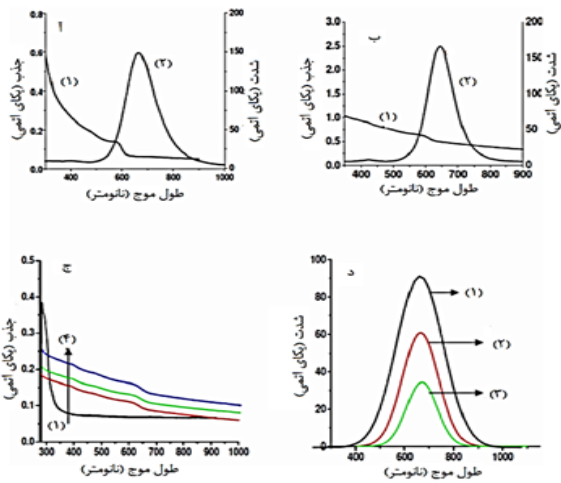
شکل ۹-۱-۲ طیف فروسرخ نانوالیاف حاوی سولفیدکادمیوم، (ii): ۰٪، (iii): ۲٪، (iv): ۵٪ و (v): ۱۰٪ وزنی



شکل ۱۰ آزمون پایداری حرارتی آ: سولفیدکادمیوم در نانو الیاف ب: سلنیدکادمیم در نانوالیاف [۶].



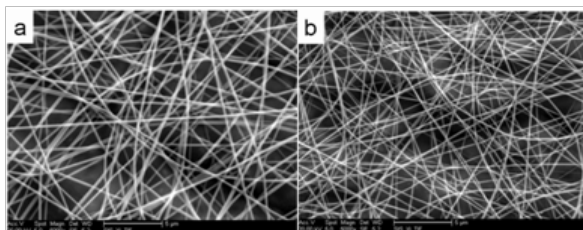
شکل ۹-۲-۱ طیف فروسرخ نانوالیاف حاوی سلنیدکادمیوم، (ii): ۰٪، (iii): ۲٪، (iv): ۵٪ و (v): ۱۰٪ وزنی [۶]



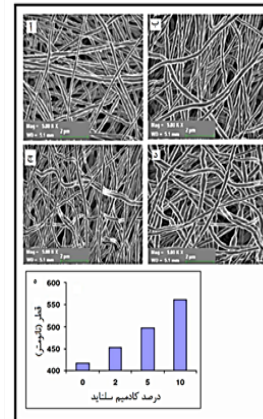
شکل ۱۳ جذب نوری (۱) و فتولومینوسنس (۲)، (آ) سلنیدکادمیوم، (ب) سلنیدکادمیوم داخل پلی اتیلن اکسید، جذب (ج) و نشر (د) (۱): ۰٪، (۲): ۲٪، (۳): ۵٪ و (۴): ۱۰٪ وزنی سلنیدکادمیوم در پلی اتیلن اکسید [۵].

دارند. تغییر در غلظت نقاط کوانتوم در این مطالعه نیز تغییری در مکان قله های جذب و نشر نشان نداده و تنها منجر به افزایش شدت می شود و اثر تحدید کوانتومی مناسب را اثبات می کند.

در شکل ۱۴ نشان داده شده است که با اضافه شدن نقاط کوانتوم به الیاف، قطر الیاف از ۱۹۹ نانومتر به ۱۶۷ نانومتر رسیده است. این پدیده این گونه توجیه می شود که با اضافه شدن نقاط کوانتوم به محلول الکتروریسی، هدایت الکتریکی محلول بالا می رود و بالا رفتن هدایت الکتریکی منجر به کشیدگی بالا در جهت نیروی الکتریکی شده و در نتیجه الیاف باریک تر و صاف تر می شوند.



شکل ۱۴ تصویر آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی (a) پلی فنیل وینیل خالص، (b) پلی وینیل وینیل با نقاط کوانتوم زینک سولفید [۷].

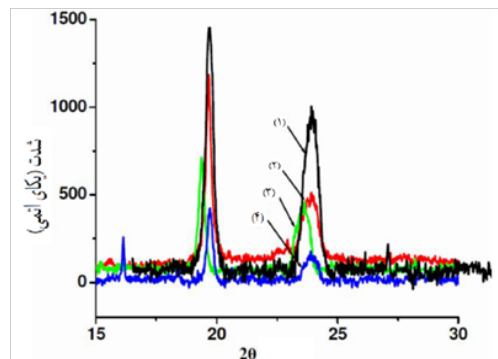


شکل ۱۱ تصویر آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی پلی اتیلن اکسید ۳٪ وزنی با آ: ۰٪، ب: ۲٪ و ج: ۵٪ و د: ۱۰٪ وزنی سلنیدکادمیوم، ه: نمودار فراوانی و مقایسه قطر و غلظت سلنیدکادمیوم [۵].

و با شدت کمتر حاصل شده اند. این امر از دست رفتن بلورینگی پلیمر را نشان می دهد و این گونه توجیه می شود که با افزایش غلظت نقاط کوانتومی و در نتیجه قرار گرفتن این مواد در فضاهای خالی لابه لای زنجیر پلیمری بلورینگی از بین خواهد رفت [۵].

در عین حال مطالعاتی نیز وجود دارد که نتیجه اضافه شدن نقاط کوانتوم به نانوالیاف را کاهش قطر الیاف بر شمرده اند [۹].

در شکل ۱۳ مشاهده می شود که جذب و نشر نقاط کوانتوم، زمانی که داخل نانوالیاف قرار می گیرند، به ترتیب ۶ و ۷ نانومتر جابه جایی به سمت رنگ قرمز



شکل ۱۲ الگوی تفرق اشعه ایکس (۱): ۰٪، (۲): ۲٪، (۳): ۵٪ و (۴): ۱۰٪ وزنی سلنیدکادمیوم در پلی اتیلن اکسید [۵].



### ۳-۴ اثر استوکیومتری بر خواص نانوالیاف

نحوه سنتز نقاط کوانتوم بر خواص نهایی و رفتار نوری آن‌ها اثرگذار است. به‌طورمثال در مورد چگونگی سنتز سلنیدکادمیوم روش‌های متفاوتی ارائه شده است که هر یک از این روش‌ها منجر به ارائه خواص متنوعی شده است، برخی از این روش‌ها عبارتند از [۱۶]:

- سنتز سلنیدکادمیوم در دمای اتاق با روش تزریق با استفاده از استات کادمیوم و سلنوسولفیت سدیم در اولتیک اسید.

- سنتز با روش سونو-شیمیایی با استفاده از استات کادمیوم، تری‌اوکتیل فسفین اکسید و هگزادسیل آمین. استفاده از انواع و طبقه‌های مختلف پلیمر به‌عنوان ماتریس پلیمری نیز منجر به دگرگونی خواص نوری، ساختاری و ریزساختارنقاط کوانتوم سنتز شده می‌شود:
- تولید سلنیدکادمیوم داخل پلی‌استایرن آلت مالئیک‌انیدرید، توسط واکنش در محل و در دما و فشار اتاق.

- سنتز کلویدهای سلنیدکادمیوم با اندازه کنترل‌شده از سلنوسولفیدسدیم داخل محیط آبی پلی‌سولفات سدیم و ژلاتین.
- اصلاح خواص نوری غیرخطی در فنیل پلی‌بوتیل متاکریلات.
- تولید سلنیدکادمیوم پوشانده شده با پلی‌وینیل‌الکل با روش رشد تک مرحله‌ای در شرایط دمای اتاق.
- سنتز سلنیدکادمیوم با استفاده از پلی‌وینیل‌الکل که البته خاصیت انتشار نور ندارد.

همچنین سنتز سلنیدکادمیوم با استفاده از امواج ماکروویو و فوتوشیمی اخیراً متداول شده است [۱۶]. یکی دیگر از عوامل اثرگذار بر تغییر رنگ نقاط کوانتوم، استوکیومتری تولید مواد است [۳].

از آنجایی که اضافه کردن نقاط کوانتوم به ماتریس پلیمری می‌تواند منجر به تغییر خواص نوری نقاط شود، می‌توان از روش سنتز داخل ماتریس پلیمری استفاده کرد. در یکی از مطالعات به‌منظور بررسی سنتز سلنیدکادمیوم داخل پلی‌متیل متاکریلات، تغییر خواص نانوالیاف و نقاط کوانتوم با تغییر نسبت کادمیوم و سلنیوم بررسی شد. در این روش از پلی‌متیل متاکریلات به‌عنوان ماتریس پلیمری، دی‌متیل‌فرمالید به‌عنوان حلال و کادمیوم استات و سدیم-سلنوسولفیت به‌ترتیب برای تأمین کادمیوم و سلنیوم استفاده شد [۱۶].

به‌منظور بررسی موضوع، کادمیوم به سلنیوم با نسبت‌های ۱:۱، ۱:۰/۵ و ۱:۰/۲۵ وارد ماتریس پلیمری شد تا با سازوکارواکنش در پلیمر در ماتریس پلیمری

سنتز شوند. تغییر در مقدار کادمیوم و سلنیوم منجر به ایجاد رنگ‌های سبز آبی، سبز زرد و نارنجی تحت نور ماورای بنفش با طول موج ۳۶۵ نانومتر می‌شود.

ملاحظه شد که تفاوت در نسبت موجب تغییر در رنگ می‌شود. در شکل ۱۵ نشان داده شد که انتشار نور از این آماده‌سازی الیاف به نسبت بین کادمیوم و سلنید به‌کاربرده شده و زمان واکنش بستگی دارد. شکل‌های ۱۵-۱، ۱۵-۲ و ۱۵-۳ به ترتیب طیف‌های ماورای بنفش و فتولومینوسنس الیاف پرشده با نسبت‌های ۱:۱، ۱:۰/۵ و ۱:۰/۲۵ را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل‌های ۱۵-۱، ۱۵-۲ و ۱۵-۳ مشاهده می‌شود، با تغییر نسبت استوکیومتری، طیف‌های نوری و رنگ دستخوش تغییراتی می‌شود. نسبت ۱:۱ رنگ نارنجی تیره، ۱:۰/۵ سبز مایل به آبی و ۱:۰/۲۵ سبز-زرد منتشر می‌کند [۱۶].

جدول ۱ نشان می‌دهد که جذب نقاط کوانتوم برای مدت ۲۴ ساعت ثابت است؛ اگرچه پس از آن به دلیل رشد ذرات دستخوش تغییرات می‌شود.

با استفاده از آزمون تفرق اشعه ایکس ساختار مکعبی سلنیدکادمیوم، تأیید می‌شود.

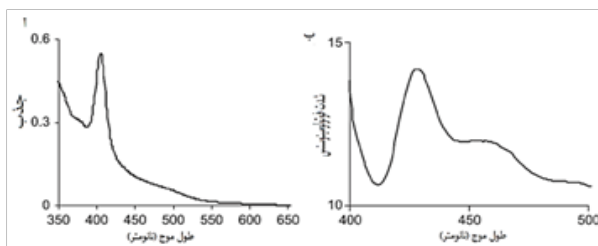
همچنین احتمال شکل‌گیری سولفیدکادمیوم بررسی شد که هیچ جذبی مربوط به آن وجود نداشت.

اندازه‌گیری آزمون تفرق اشعه ایکس روی نمونه ۱:۱ انجام گرفت؛ چرا که میزان غیراستوکیومتری سلنیوم منجر به ایجاد قله‌های مربوط به نمک کادمیوم می‌شود که بر اثر کامل نشدن واکنش یون‌های کادمیوم صورت گرفته و خارج کردن یون‌ها از ماتریس پلیمری دشوار است [۱۶].

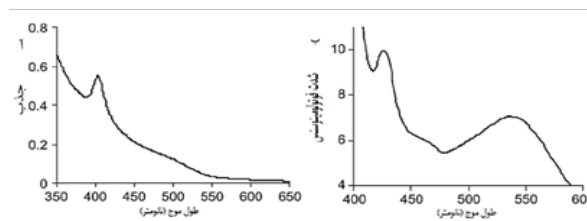
### ۵ کاربردهای الیاف الکترونیسی شده بر پایه نقاط کوانتوم

مقالات متعددی در مورد طیف وسیع کاربردهای نانوالیاف بر پایه نقاط کوانتوم هر ساله منتشر می‌شود. از جمله کاربردهای متداول استفاده از این نوع نانوالیاف در حسگرها است. برای مثال در یکی از مطالعات از الیاف پلی‌وینیل استات و نقطه کوانتومی سلنیدکادمیوم برای بررسی رطوبت نسبی استفاده شد. مبنای استفاده از این سامانه به‌عنوان حسگر رطوبت رابطه‌ای خطی بیان شده بود که بین طیف فتولومینوسنس و میزان

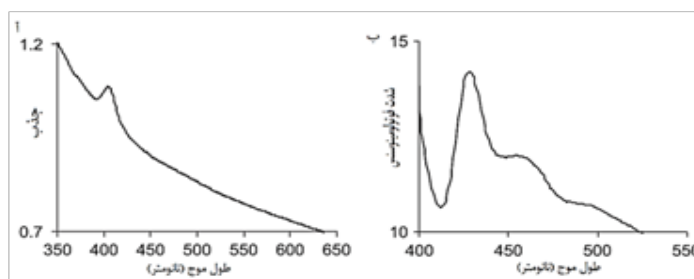




شکل ۱۵-۲: طیف ماورای بنفش و ب: طیف فتولومینوسنس سلنیدکادمیوم در پلی متیل متاکریلات با نسبت ۱/۵: ۱ [۱۶].



شکل ۱۵-۱: طیف ماورای بنفش و ب: طیف فتولومینوسنس سلنیدکادمیوم در پلی متیل متاکریلات با نسبت ۱:۱ [۱۶].



شکل ۱۵-۳: طیف ماورای بنفش و ب: طیف فتولومینوسنس سلنیدکادمیوم در پلی متیل متاکریلات با نسبت ۱/۲۵: ۱ [۱۶].

مزایای این دستگاه، مدت زمان اندازه‌گیری قابل قبول (۷۵ ثانیه) و بازگشت‌پذیری سریع و قابلیت اندازه‌گیری رطوبت نسبی در طیف وسیع (۱۰ تا ۹۰ درصد) ذکر شده است [۱۷]. از جمله کاربردهای دیگر این نوع لیاف به‌عنوان حسگر، اندازه‌گیری میزان اسیدی بودن و گلوکز است [۱۸]. از دیگر کاربردهای متداول سامانه‌های نانوالیاف حاوی نقاط کوانتوم، استفاده در سلول‌های خورشیدی است که بازده تبدیل انرژی بالا از مزایای استفاده از این سامانه است [۱۹]. از کاربردهای جالب دیگر این سامانه ساخت نوعی منسوجات الکترونیکی قابل پوشیدن است [۲۰]. همچنین از دیگر کاربردهای

رطوبت برقرار و دارای رابطه غیرمستقیم بود. سازوکار پیش‌بینی شده محتمل با بررسی طیف رامان و مادون قرمز و تغییر جایگاه پیوندهای کربوکسیلی و هیدروکسیلی به این صورت مطرح شده است که رطوبت نسبی منجر به شکسته شدن برخی از پیوندهای هیدروکسیلی و کربوکسیلی و شکل‌گیری برخی دیگر از این پیوندها در محل تماس نقاط کوانتوم و لیاف می‌شود و منجر به انتقال پروتون از سطح نقاط کوانتوم می‌شود. با انتقال پروتون، چگالی الکترون در سطح نقاط کوانتوم بالا رفته و این امر به‌عنوان عیب سطحی شمرده شده، در نتیجه شدت فتولومینوسنس را کاهش می‌دهد. از جمله

جدول ۱ میزان طول عمر و مقاومت نقاط کوانتوم در مدت زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت [۱۶].

ردیف	نسبت کادمیوم به سلنیوم	$\lambda$ (abs)	$\lambda$ (em)	$\lambda$ (em) FWHM	$\lambda$ (abs)	$\lambda$ (abs)
		۳- نمونه تازه	تهیج در ۳۸۰ نانومتر نمونه تازه		۲- ۲۴ ساعت	۱- ۴۸ ساعت
۱	۱:۱	۴۹۰، ۴۰۴	۵۴۴، ۴۶۸، ۴۲۸	۱۰	۴۰۵	۵۳۹
۲	۱:۰/۵	۴۷۵، ۴۰۵	۴۶۰، ۴۲۹	۱۵	-	-
۳	۱:۰/۲۵	۴۹۰، ۴۰۶	۵۰۰، ۴۶۶۵، ۴۳۰	۱۵	۵۳۰	۵۳۰

جالب که در مطالعه دیگری به آن اشاره شده کاربرد الیاف حاوی نقاط کوانتوم در سامانه‌های جلوگیری از جعل اسناد است [۲۱].

## ۶ نتیجه گیری

استفاده از نانو ساختار نورتاب نیمه هادی در نانوالیاف موجب بهبود خواص نوری در این مواد می شود و امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. رفتار نوری نانوالیاف و حتی ریزساختار آن‌ها که به طور حتم بر رفتار نوری اثرگذار است، از موارد زیادی تأثیر می پذیرد. در این مطالعه به بررسی عواملی چون نحوه ی پخش شدن نقاط کوانتوم در نانوالیاف، غلظت نقاط کوانتوم و نسبت استوکیومتری مول‌های سازنده ی آن‌ها در حین سنتز، پرداخته شد. ملاحظه می شود که از آنجایی که خواص نوری نقاط کوانتوم به اندازه ی ذرات وابسته است،

پخش شدن صحیح آن‌ها در طول لیف و عدم تشکیل توده در رفتار نوری و بازده کوانتومی آن‌ها بسیار موثر است. در حالی که اضافه شدن غلظت، تأثیری در مکان قله طول موج نشر ندارد که نشان می دهد خواص اثر محدودیت کوانتوم (Quantum Confinement Effect) ناشی از اندازه ی ذرات بوده و وابسته به میزان ذرات نیست. همچنین با کم تر شدن میزان غلظت نقاط کوانتوم از محدوده مشخصی، شاهد پهن تر شدن قله های طیف نشری هستیم که این خاصیت نشان می دهد که برای توزیع مناسب نقاط کوانتوم در طول الیاف می بایست از غلظت مناسبی از نقاط کوانتوم استفاده کرد. در نهایت اشاره شد که نحوه ی سنتز و همچنین استوکیومتری مواد به کار رفته در سنتز نقاط کوانتوم، بر رفتار نوری آن‌ها اثرگذار است.

## مراجع

1. Agarwal S., Greiner A., Wendorff J. H. "Functional Materials By Electrospinning Of Polymers", *Progress in Polymer Science*, 38, 963-991, **2013**.
2. Camposeo A., Moffa M., Persano L. "Electrospun Fluorescent Nanofibers and Their Application in Optical Sensing. In Electrospinning for High Performance Sensors" *Electrospinning for High Performance Sensors*, 129-155, **2015**.
3. Bera D., Qian L., Tseng T. K., Holloway P. H. "Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review" *Materials*, 3, 2260-2345, **2010**.
4. Choi Y. J., Hwang D., Chung H., Kim D. Y., Kim D. "Controlling the Spatial Distribution of Quantum Dots in Nanofiber for Light-harvesting Devices" *NPG Asia Materials*, 7, e202, **2015**.
5. Mthethwa T. P., Moloto M. J., De Vries, A. "Fluorescent CdSe Nanoparticles In Electrospun Polyethylene Oxide (PEO) Nanofibers: Preparation and Characterization" *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 13, 469-474, **2012**.
6. Mthethwa T. P., Moloto M. J., De Vries A., Matabola K. P. "Properties of Electrospun CdS and CdSe Filled Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofibers" *Materials Research Bulletin*, 46, 569-575, **2011**.
7. Atabey E., Wei S., Zhang X., Gu H., Yan X., Huang Y. Kucknoor A. S. "Fluorescent Electrospun Polyvinyl Alcohol/CdSe@ ZnS Nanocomposite Fibers" *Journal of Composite Materials*, 47, 3175-3185, **2013**.
8. Sun Z., Xie Y., Wang C., Sun L., Wang S., Ni, L., Xu G. "Electrospun CdTe NPs Doping Poly (Phenylenevinylene) Composite Nanofibers and Their Optoelectronic Properties" *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 11492-11501, **2013**.
9. Wang S., Sun Z., Yan E., Sun L., Huang N., Zang, W. Bai, "X. Spectrum-Control of Poly (p-phenylenevinylene) Nanofibers Fabricated by Electrospinning With Highly Photoluminescent ZnS Quantum Dots" *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 549-561, **2014**.
10. Zhou F. L., Gong R. H. "Manufacturing Technologies of Polymeric Nanofibers and Nanofibre Yarns" *Polymer International*, 57, 837-845, **2008**.
11. Zhi-Hua Z., Yun-Ze L., Hong-Xin Y., Bin S., Jie Z., Hong-Di Z., Chang-Zhi, G., "Electrospun Fluorescein/Polymer Composite Nanofibers and Their Photoluminescent Properties" *Chinese Physics B*, 21, 097805-097810, **2012**.
12. Pisignano D., "Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology" *Royal Society of Chemistry*, 29, 14245-14254, **2013**.
13. Khanlou H. M., Ang B. C., Talebian S., Barzani M. M., Silakhori M., Fauzi H. "Multi-response Analysis in The Processing of Poly (Methyl Methacrylate) Nanofibres Membrane by Electrospinning Based on Response Surface Methodology: Fibre Diameter and Bead Formation" *Measurement*, 65, 193-206, **2015**.
14. Zareei A., Mashhadi M. M., Heidari I. "An Experimental Investigation on The Effects of Some Parameters on Nanofiber Produced by Electrospinning Method" *International Journal of Mechatronics, Electrical and Computer Technology*, 4, 1192-1201, **2014**.
15. Wang P., Xiao Y., Tong, L., "Quantum Dot Doped Polymer Nanofibers for Optical Sensing", *Advanced Materials*, 23, 3770-3774, **2011**.
16. Khanna P. K., More P., Bharate B. G., Vishwanath A. K. "Studies on Light Emitting CdSe Quantum Dots in Commercial Polymethylmethacrylate" *Journal of Luminescence*, 130, 18-23, **2010**.
17. Yunyun Ch., Huan W., Li L., Ting H., Xiao L., Lijie D. "Flexible Photoluminescent Humidity Sensing Material Based on Electrospun PVA Nanofibers Comprising Surface-carboxylated QDs" *Sensors and Actuators B: Chemical*, 284, 258-264, **2019**.
18. Jingjing Y., Peng J., Baoxiu W., Huaping W., Shiyan C., "Color-tunable Luminescent Macromolecules Based on CdTe QDs-loaded Bacterial Cellulose Nanofibers for pH and Glucose Sensing" *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 110-119, **2018**.
19. Dissanayake M.L., Jaseetharan T., Senadeera G. K. R., Kumari J. M. K. W. "Efficiency Enhancement in PbS/CdS Quantum Dot-sensitized Solar Cells by Plasmonic Ag Nanoparticles" *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24, 1-10, **2019**.
20. Kyu S., Jaeho Sh., Mira P., Hak, Y., Dong I., "Transparent Nanofiber Textiles with Intercalated ZnO@graphene QD LEDs for Wearable Electronics" *Composites Part B: Engineering* 130, 70-75, **2017**.
21. Xiaowan L., Yingcheng H., "Luminescent Films Functionalized with Cellulose Nanofibrils/CdTe Quantum Dots for Anti-counterfeiting Applications" *Carbohydrate Polymers*, 203, 167-175, **2019**.



## واژه‌های کلیدی:

نانو کامپوزیت  
پلی یورتان گرمانرم  
پلی پروپیلن  
نانو خاک رس  
مالٹیک‌انیدرید

# مروری بر آلیاژ پلی یورتان گرمانرم/ پلی پروپیلن و اثر نانو خاک رس و سازگارکننده بر بهبود خواص آن

محسن نجفی\*، نرگس نظری، سیده فاطمه سیدان  
قم، دانشگاه صنعتی قم

## چکیده ...

آلیاژهای پلیمری به دلیل خواص مطلوب و قیمت مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سازگار کردن آلیاژها و دست یافتن به خواص بهینه همواره به‌عنوان چالش، مطرح بوده است. استفاده از نانوذرات در کامپوزیت‌ها موجب بهبود چشمگیر خواص آن‌ها می‌شود. در این بین، نانو خاک رس به علت ابعاد خاص و نسبت منظر (Aspect Ratio) بالا گزینه مناسبی است. آلیاژ پلی یورتان گرمانرم/ پلی پروپیلن با وجود خواص عالی، ناسازگار است و حضور نانو خاک رس موجب سازگاری این آلیاژ و بهبود خواص مکانیکی، رسانایی الکتریکی، تأخیر در اشتعال، کاهش جذب آب و... می‌شود. افزودن سازگارکننده مالٹیک‌انیدرید سبب سازگاری بهتر و اثر هم‌افزایی می‌شود. در این مقاله، مروری بر اثر نانو خاک رس و سازگارکننده مالٹیک‌انیدرید بر خواص آلیاژ TPU/PP صورت می‌گیرد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:  
Najafi.m@qut.ac.ir

## ۱ مقدمه

آلیاژهای پلیمری ترکیب فیزیکی پلیمرهایی با ساختارهای گوناگون است که بدون برقراری پیوند شیمیایی با یکدیگر مخلوط می‌شوند. این مخلوط‌ها به دلیل ویژگی‌های مطلوب و قیمت مناسب مورد توجه قرار گرفته‌اند. گاهی برای افزایش سازگاری، جزء سومی به آلیاژها افزوده می‌شود که این جزء باید با اجزای دیگر امتزاج‌پذیر بوده، بر خواص آمیخته اثر منفی نداشته باشد. برای رسیدن به خواص مورد نظر، انتخاب اجزای آمیزه باید به گونه‌ای باشد که مزایای هر کدام از پلیمرها، معایب پلیمر دیگر را جبران کند [۱]. در این مقاله به بررسی خواص آلیاژ پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) و پلی‌پروپیلن (PP) و اثر پرکننده نانوخاک رس (Nanoclay) و سازگار کننده بر آن می‌پردازیم.

پلی‌یورتان‌های گرمانرم موادی با ویژگی‌ها و کارایی منحصر به فرد هستند که ترکیب بی‌نظیری از خواص سودمند متعدد را در کنار هم دارند.

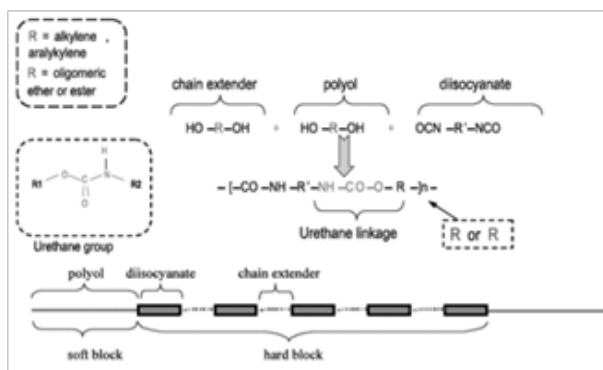
TPU شامل دو بخش نرم و سخت است: بخش نرم که از پلی‌ال (پلی‌اتر یا پلی‌استر و یا ناشناخته‌ترین آن‌ها پلی‌کاپرولاکتون) تشکیل شده است، انعطاف‌پذیری و ویژگی‌های الاستومری TPU را باعث می‌شود؛ بخش سخت که از زنجیر افزاینده و ایزوسیانات تشکیل شده است، به TPU چقرمگی و ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مطلوب می‌دهد. طرح‌واره ساختمان TPU در شکل ۱ آورده شده است [۲].

TPU خواص خوبی از جمله مقاومت ساییدگی بالا، الاستیسیته بالا، استحکام ضربه عالی، انعطاف‌پذیری خوب، چسبندگی بالا، مقاومت بالا در برابر شرایط نامساعد محیطی و اشعه پرنرژی دارد، همچنین بازیافت‌پذیر است؛ ولی استفاده از آن مقرون به صرفه نیست. از این رو برای افزایش استحکام، مدول، سختی و نیز کاهش قیمت، می‌توان آن را با پلی‌پروپیلن آلیاژ کرد [۳]. آلیاژ PP و TPU به علت اختلاف زیاد در قطبیت و کشش بین سطحی ناسازگارند؛ به همین دلیل استفاده از پرکننده نانوخاک رس سبب کاهش قطبیت و انرژی سطحی بخش‌های سخت TPU و سازگاری آن با پلی‌پروپیلن غیر قطبی می‌شود. سازگاری بیشتر توسط عامل سازگار کننده مالئیک انیدرید (MA Anhydride) محقق می‌شود [۴-۱۱].

امروزه با ورود فناوری نانو در علم مواد، پلیمرهای

تقویت‌شده با پرکننده‌های نانو مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته، از نظر علمی موضوع جدیدی در پژوهش‌ها در مقیاس‌های میکرو، گشوده شده و شناخت رفتار و برهم کنش مواد در محدوده نانو در زمهری اولویت‌های پژوهشی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده، بهبود چشمگیر خواص کامپوزیت‌ها است؛ بنابراین نانوکامپوزیت‌ها در واقع طبقه جدیدی از کامپوزیت‌های پلیمری را تشکیل می‌دهند که در ساختار آن‌ها ذرات با ابعاد نانو مورد استفاده قرار می‌گیرد که از جمله این نانو ذرات می‌توان به نانو ذرات خاک رس اشاره کرد که به علت ابعاد خاص و نسبت منظر بالا در مقایسه با سایر پرکننده‌ها، در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص کامپوزیت‌های پلیمری می‌شود. امروزه نانو ذرات خاک رس اصلاح‌شده به‌عنوان یکی از نانو ذرات شناخته‌شده و پرمصرف، در ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری در حجم قابل توجهی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ به طوری که مصرف مقادیر اندکی از آن سبب افزایش مدول، استحکام، مقاومت گرمایی، کاهش نفوذپذیری گاز، مقاومت در برابر اشتعال و بهبود خواص فیزیکی می‌شود، همچنین این افزایش خواص در اکثر مواقع باعث کاهش خواص در موارد دیگر نمی‌شود [۱۲]؛ ولی مشکل اصلی در زمینه نانو خاک رس‌ها، جداسازی و توزیع یکنواخت صفحه‌های کوچک رسی و تبدیل رس‌های آب‌دوست به آب‌گریز به‌منظور افزایش تعامل با پلیمرها است.

کارایی این قبیل نانو کامپوزیت‌ها به میزان بسیار زیاد



شکل ۱ طرح‌واره ساختمان پلی‌یورتان گرمانرم [۲].



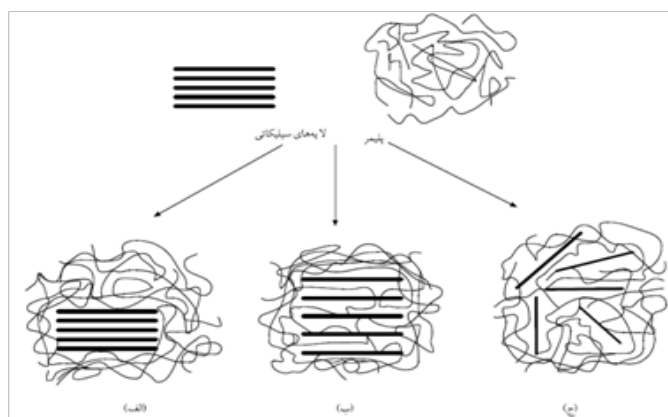
محلول‌هایی شامل زنجیرهای طویل آلی انجام می‌شود. اصولاً خاک رسی که به این روش اصلاح می‌شود را خاک رس آلی دوست شده (Organoclay) می‌نامند. فواصل میان لایه‌های سیلیکاتی در خاک رس‌های اصلاح‌شده به صورت تابعی از بار آنیونی لایه و نوع یون‌های واقع در میان لایه‌ها و خصوصاً نوع اصلاح‌کننده تغییر می‌کند. فاصله میان لایه‌های اصلاح‌شده در اثر تعویض یون با یون‌های آلکیل آلومینیوم با افزایش طول زنجیر آلکیل افزایش می‌یابد [۱۴].

فو و ناگویب [۱۵] در تحقیقی با عنوان بررسی تأثیر نانو خاک رس بر خصوصیات مکانیکی کامپوزیت‌ها، بیان کردند که تنها ۵٪ ماده مونت‌موریلونیت (Montmorillonite) به خاطر داشتن نسبت منظر بالا و تشکیل ساختار لایه‌لایه‌ای (Exfoliation) و بین لایه‌ای (Intercalation) باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در مدول الاستیسیته، مقاومت کششی، مقاومت خمشی و ازدیاد طول در نقطه شکست کامپوزیت می‌شود. البته آن‌ها عنوان کردند که افزایش بیش از حد مجاز نانوذرات، موجب کاهش مقاومت مکانیکی در کامپوزیت‌ها می‌شود.

در مقاله مروری حاضر خواص TPU/PP در حضور نانو خاک رس و سازگارکننده مالئیک‌انیدرید مورد توجه قرار گرفته که در این راستا خواص مکانیکی، حرارتی، بازدارندگی شعله، الکتریکی، جذب آب و ریزساختار آن بررسی شده است. عمده‌ی نتایج ارائه شده در مقاله مربوط به مقالاتی است که توسط کانان و همکاران از سال ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۵ به چاپ رسیده است [۴-۱۱].

به ساختار و چگونگی آرایش فاز تقویت‌کننده بستگی دارد. صفحات تشکیل‌دهنده خاک رس در حالت طبیعی موازی یکدیگر هستند ولی هنگام اختلاط با پلیمرها، در حین عملیات شکل‌دهی و حرارت‌دهی ممکن است این صفحات شکل اصلی خود را از دست داده، از یکدیگر فاصله بگیرند. شکل ۲ حالت‌های ممکن آرایش لایه‌های خاک رس را در زمینه‌های پلیمری نشان می‌دهد. اگر فرایند اختلاط خاک رس و پلیمر به‌طور مطلوب انجام نشود، لایه‌های سیلیکاتی خاک رس با حفظ فواصل بین لایه‌ای در زمینه پلیمری توزیع می‌شوند. (شکل ۲ الف) چنین فرایندی منجر به تولید میکروکامپوزیت دوفازی می‌شود و کامپوزیت حاصل دارای خواص چندان مطلوبی نیست. هنگامی که اختلاط فازهای زمینه و تقویت‌کننده به‌طور مناسب انجام شود، زنجیرهای پلیمری به درون فضاهای خالی بین لایه‌های خاک رس نفوذ کرده، موجب تشکیل نانو کامپوزیت با خواص مطلوب می‌شود. در این حالت ممکن است آرایش اولیه صفحات موازی خاک رس حفظ شود یا اینکه کاملاً به هم بریزد (شکل ۲ ب و ج) [۱۳].

بیشتر پلیمرها به دلیل داشتن زنجیرهای هیدروکربنی، آب‌گریزند و در نتیجه با ذرات خاک رس آب‌دوست، ناسازگار هستند لذا به‌منظور افزایش سازگاری، اصلاح سطح خاک رس ضروری است تا انرژی سطحی آن کاهش یافته، با پلیمر سازگاری داشته باشد. عمل آلی ساختن و فعال کردن سیلیکات‌های لایه‌ای خاک رس، در



شکل ۲ حالت‌های ممکن از آرایش لایه‌های خاک رس در کامپوزیت‌های پلیمر/خاک رس: الف) میکروکامپوزیت دوفازی، ب) نانو کامپوزیت نفوذی بدون تغییر آرایش لایه‌ها (بین لایه‌ای) و ج) نانو کامپوزیت نفوذی با تغییر آرایش لایه‌ها (لایه‌لایه‌ای) [۱۳].

## ۲ شرایط آزمون

در مجموع مقالات مورد بررسی از نانو خاک رس مونت موریلونیت اصلاح شده آلی C10A Organoclay (Modified Montmorillonite Clay) استفاده شده است. در این مقالات برای حفظ ویژگی‌های اساسی TPU از جمله خواص الاستومری، مقاومت چسبندگی، میرایی و دمای انعطاف پذیری پایین از TPU (بر پایه‌ی اتر و استر) به عنوان فاز پلیمری زمینه (Matrix) در آلیاژ TPU/PP با نسبت ۷۰/۳۰ استفاده شده است؛ از ۵٪ پلی پروپیلن مالئیک شده (MA-g-PP) به عنوان سازگارکننده (که غلظت مالئیک انیدرید (MA) در آن به میزان ۱٪ است) و ۳٪ پرکننده نانو خاک رس (C10A) استفاده شده است. جدول ۱ و ۲ فرمول بندی کلی اجزای آمیزه که به دو روش تهیه شده است را نشان می‌دهد. براساس جدول ۱، در تهیه آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA-g-PP ابتدا نانو خاک رس به TPU افزوده و سپس با PP آلیاژ شده و MA-g-PP به عنوان سازگار کننده به نانو کامپوزیت حاصل افزوده می‌شود. در جدول ۲ برای تهیه آلیاژ TPU/PP(C10A)/MA-g-PP ابتدا نانو خاک رس به PP

افزوده و با TPU آلیاژ شده و سپس MA-g-PP به ترکیب اضافه می‌شود.

کلیه نانو کامپوزیت‌ها در اکسترودر دو پیچ و نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش‌ها نیز با قالب‌گیری تزریقی تهیه شده است [۴-۱۱].

## ۳ آزمون دینامیکی مکانیکی (DMA)

آزمون DMA یکی از روش‌های حرارتی است که برای تعیین مشخصه‌هایی مثل ویسکوز یا الاستیک بودن مواد پلیمری کاربرد دارد.

کانان و همکاران [۴] به بررسی مدول ذخیره، مدول اتلاف و فاکتور پراکندگی نانو کامپوزیت TPU/PP/MA-g-PP نانو خاک رس پرداخته‌اند. شکل ۳ و ۴ منحنی مدول ذخیره و اتلاف نانو کامپوزیت‌های بر پایه اتر و استر که حاوی سازگارکننده مالئیک انیدرید و بدون آن است را برحسب دما در فرکانس ثابت ۱۰ Hz نشان می‌دهد.

در شکل ۳ مدول ذخیره آلیاژ TPU/PP/MA بر پایه استر ۷/۹۰ GPa گزارش شده است که در حضور ۳٪ تقویت‌کننده C10A تا ۷۰٪ بهبود می‌یابد. همه‌ی

جدول ۱ ترکیب درصد نانو کامپوزیت‌های نوع اول [۸].

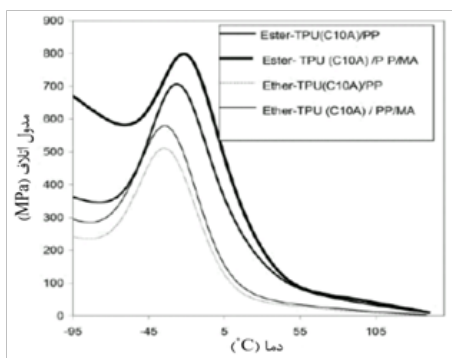
MA-g-PP(wt%)	PP-nano(wt%)	TPU-nano(wt%) <sup>a</sup>	آلیاژ
	۳۰	۷۰	Ester-TPU(nano)/PP
۵	۲۵	۷۰	Ester-TPU(nano)/PP/MA-g-PP
	۳۰	۷۰	Ether-TPU(nano)/PP
۵	۲۵	۷۰	Ether-TPU(nano)/PP/MA-g-PP

<sup>a</sup>۳٪ نانو

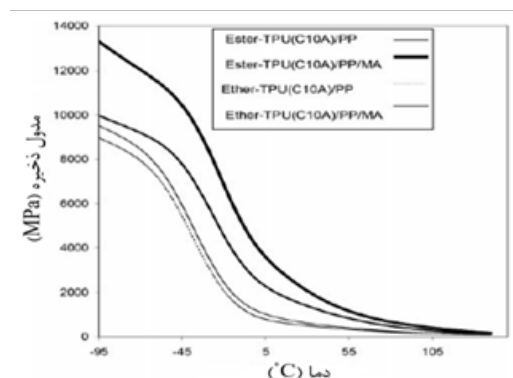
جدول ۲ ترکیب درصد نانو کامپوزیت‌های نوع دوم [۸].

درصد PP-g-MA	درصد PP-nano	درصد PP	درصد TPU	آلیاژ
۵		۲۵	۷۰	Ester-TPU/PP/MA-g-PP
	<sup>b</sup> ۳۰		۷۰	Ester-TPU/PP-nano
۵	<sup>c</sup> ۲۵		۷۰	Ester-TPU/PP-nano/MA-g-PP
۵		۲۵	۷۰	Ether-TPU/PP/MA-g-PP
	<sup>b</sup> ۳۰		۷۰	Ether-TPU/PP-nano
۵	<sup>c</sup> ۲۵		۷۰	Ether-TPU/PP-nano/MA-g-PP

<sup>b</sup>۷٪ نانو c. ۸/۴٪ نانو



شکل ۴ منحنی مدول اتلاف نانوکامپوزیت های TPU/PP بر پایه اتر و استر در فرکانس ثابت ۱۰ Hz [۴].



شکل ۵ منحنی مدول ذخیره نانو کامپوزیت های TPU/P بر پایه اتر و استر در فرکانس ثابت ۱۰ Hz [۴].

هیچ گردن دادنی مشاهده نمی شود. با آلیاژ کردن PP و TPU استعداد گردن دادن PP حذف و مدول کاهش می یابد (شکل ۵). مدول آلیاژ TPU/PP همواره بین مدول گونه های خالص آن است. در این مواد زمانی که از دیاد طول از ۹۰٪-۸۰٪ تجاوز کند، لغزش نمونه از فکها مشاهده می شود و شکست به علت فاز لاستیکی در TPU، رخ نمی دهد [۵].

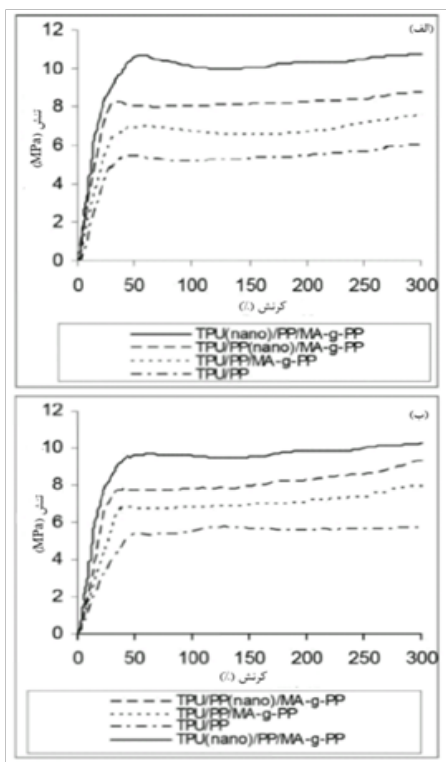
کانان و همکاران به بررسی تأثیر سازگارکننده و پرکننده خاک رس بر خواص مکانیکی آلیاژهای پلی اولفین TPU/PP پرداخته اند و کوپلیمر پلی پروپیلن TPU-g-AA و (PPCP) را سازگارکننده های خوبی برای آلیاژهای TPU/PP، TPU/LDPE، TPU/HDPE بیان کرده اند. مطابق نتایج، ویژگی های مکانیکی آلیاژها مثل استحکام کششی، استحکام ضربه و سختی پس از افزودن پرکننده خاک رس افزایش یافته است [۶].

بر اساس مطالعات کانان [۶] خواص مکانیکی آلیاژ TPU/PP در حضور سازگارکننده و نانو خاک رس بهبود می یابد. در این آمیزه ها هنگامی که جزء نانو به TPU اضافه شده است، شاهد افزایش مدول بیشتری نسبت به زمانی که نانو به PP افزوده شده است، هستیم که به علت امتزاج پذیری بهتر و تأثیر کامل نانو خاک رس برای کاهش کشش بین سطحی بخش های سخت TPU است. همه ی نمونه ها ناحیه کشش سرد را نشان می دهند و با توجه به وجود جزء لاستیکی TPU به نقطه ی شکست نمی رسیم. PP نسبت به TPU

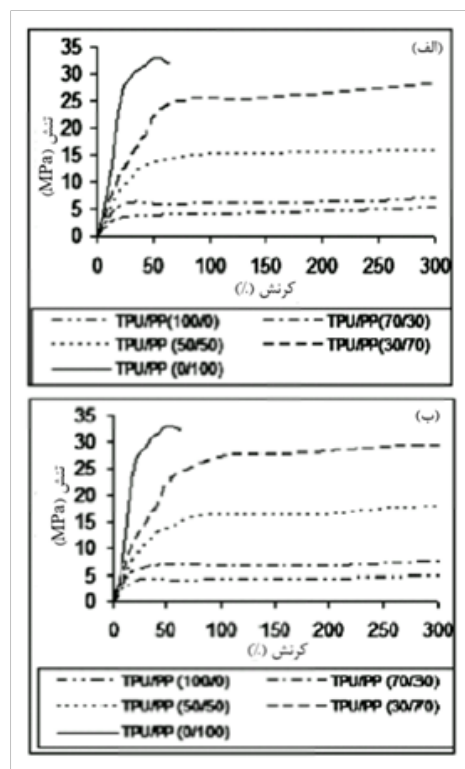
آلیاژها، کاهش شدیدی در مدول ذخیره در دمای حدود  $60^{\circ}\text{C}$  - نشان می دهند. مقادیر بالاتر برای مدول ذخیره به افزایش برهم کنش بین فاز TPU و PP به محض افزودن سازگارکننده وابسته است. اگرچه افزودن سازگارکننده باعث سازگاری آلیاژ می شود اما لزوماً امتزاج پذیری را در پی ندارد. در مقادیر بالای سازگارکننده مدول ذخیره به علت شکستن کلوخه های سازگارکننده کم می شود. در دمای محیط مدول ذخیره آلیاژ TPU(C10A)/PP بر پایه استر بیشتر از اتر است که ممکن است به علت پخش مناسب لایه های خاک رس در پلیمر زمینه باشد. مطابق شکل ۴ حضور نانو خاک رس باعث افزایش سازگاری و ظهور قله اتلاف می شود که نشانه امتزاج پذیری آمیزه است. افزودن مالٹیک انیدرید باعث افزایش دمای انتقال شیشه ای می شود. نتایج نشان می دهد که  $T_g$  (به دست آمده از منحنی "E") برای آلیاژ بر پایه استر (از دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $20^{\circ}\text{C}$  -)،  $5^{\circ}\text{C}$  بیشتر از آلیاژ بر پایه اتر است.

#### ۴ خواص مکانیکی

نتایج حاصل از آزمون کشش به طور معمول برای بررسی هر ماده به منظور کنترل کیفیت و پیش بینی چگونگی واکنش آن ماده تحت انواع دیگری از نیروها به کار می رود. به طور کلی منحنی تنش-کرنش PP و آلیاژهای آن (زمانی که PP ماتریس باشد) ناحیه الاستیک خطی، ناحیه تسلیم و گردن دادن را نشان می دهد اما در TPU،



منحنی‌های تنش-کرنش برای الف) آلیاژ TPU/PP بر پایه استر و ب) آلیاژ TPU/PP بر پایه اتر [۴].



منحنی‌های تنش-کرنش برای الف) آلیاژهای ناسازگار TPU/PP بر پایه استر و ب) آلیاژهای ناسازگار TPU/PP بر پایه اتر [۸].

کانان و همکاران [۸] خواص مکانیکی و دینامیکی آلیاژ TPU/PP را با مدل‌های نظری بررسی کردند و آن‌ها از مدل‌های نظری مختلفی برای مقایسه با ویژگی‌های مکانیکی آزمایشگاهی که وابسته به نیروهای بین مولکولی و سازگاری است، استفاده کرده‌اند.

مدل‌های نظری که رفتار مکانیکی آلیاژها را پیش‌بینی می‌کند شامل مدل‌های Parallel، Series، Halpin-Tsai، Takayanagi، Kemer، Budiansky، Coran هستند. اکثر این مدل‌ها برای نمونه‌های همسانگرد و همگن به کار می‌رود. مدل‌های موازی و متوالی بیشترین و کم‌ترین حد استحکام کششی را پیش‌بینی می‌کنند. مدل موازی که همان قانون مخلوط‌هاست و توسط ویجت پیشگویی شده است، زمانی استفاده می‌شود که نیرو در جهت موازی اعمال می‌شود.

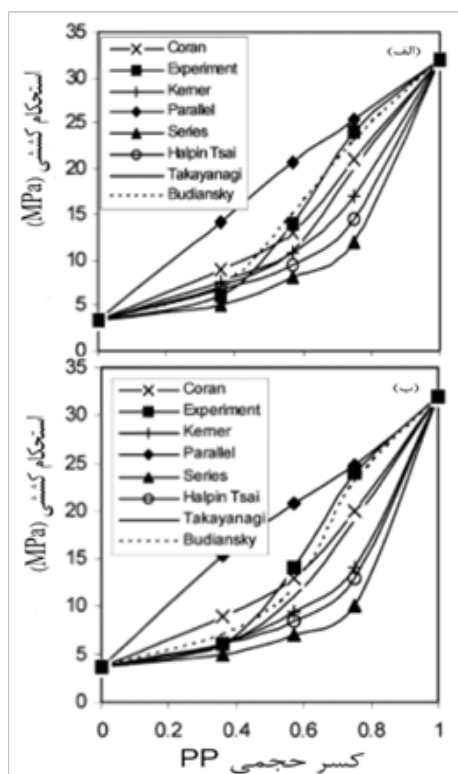
زمانی که نیروی اعمالی در جهت عمود بر راستای کامپوزیت باشد از مدل متوالی که همان عکس قانون

مدول بالاتری دارد. به محض افزودن TPU به PP کرنش افزایش و تنش کاهش می‌یابد. تنش در ازدیاد طول ۲۰٪، ۱۰۰٪ و ۲۰۰٪ با افزودن سازگار کننده به علت بهبود برهم کنش بین مولکولی افزایش می‌یابد. افزایش در استحکام کششی به افزایش چسبندگی بین مولکولی TPU و PP وابسته است. آلیاژهای سازگار TPU/PP بر پایه اتر و استر تنش بیشتری در ازدیاد طول مربوط از گونه‌های ناسازگار آن نشان می‌دهند (شکل ۶).

نتایج مطالعات نشان می‌دهد که TPU(C10A)/PP/MA بهترین خواص کشسان و مقاومت سایشی را نشان می‌دهد.

## ۵ مقایسه نتایج نظری با داده‌های آزمایشگاهی

مدل‌های نظری نگرشی از خواص اجزای سازنده، ساختار، سازوکار و خواص سطح مشترک آلیاژ می‌دهند. این نظریه‌ها در دودسته تقسیم‌بندی می‌شوند: بر اساس نسبت اجزای سازنده و بر اساس ریزساختار.



شکل ۷. مقایسه مدل‌های نظری و تجربی استحکام کششی برای آلیاژ ناسازگار TPU/PP بر پایه اتر و (ب) آلیاژ ناسازگار TPU/PP بر پایه اتر [۸].

به‌اندازه ذرات فاز پراکنده بستگی دارد. داده‌های آزمایشگاهی استحکام کششی به‌علت فقدان برهم‌کنش مطلوب بین فاز PP و TPU، توسط هیچ‌یک از مدل‌های نظری توجیه نشد. از مقایسه مدل‌های نظری با داده‌های تجربی مدول کششی، می‌توان نتیجه گرفت که مدل Budiansky بیشترین مطابقت را با داده‌های تجربی دارد (شکل ۷).

### ۶ تجزیه گرما وزنی (TGA)

یکی از روش‌ها برای بررسی ویژگی‌های گرمایی پلیمرها تجزیه گرما وزنی است. در منحنی TGA و مشتق آن DTG، تغییرات جرم ماده به‌عنوان تابعی از دما یا زمان ثبت می‌شود. این اندازه‌گیری اطلاعاتی در مورد ماهیت مواد و پدیده‌های فیزیکی مانند جذب، دفع و همچنین پدیده‌های شیمیایی مانند جذب شیمیایی،

مخلوط‌هاست، استفاده می‌شود. این مدل توسط روس پیشنهاد شده است.

مدل Halpin-Tsai رفتار مکانیکی آلیاژها را به‌خوبی نشان می‌دهد. این مدل برای تعیین خواص آلیاژهای پلیمری که شامل فاز پیوسته و ناپیوسته است، استفاده می‌شود. مدل Takayanagi ترکیبی از مدل موازی و متوالی است. این مدل هم در جهت موازی و هم در جهت عمود بر راستای کامپوزیت استفاده می‌شود.

مدل دیگر برای زمانی که چسبندگی عالی بین دو فاز وجود دارد، مدل Kerner است. زمانی که سامانه، همسانگرد و چسبندگی بین دو فاز خوب است، این مدل کاربرد دارد.

مدل Budiansky فرض می‌کند که فاز پراکنده در یک نقطه در میانه‌ی کامپوزیت پیوسته می‌شود. بر اساس این مدل داریم:

$$\frac{\phi_1}{1 + \varepsilon \left( \frac{E_1}{E} - 1 \right)} + \frac{\phi_2}{1 - \varepsilon \left( \frac{E_2}{E} - 1 \right)} = 1 \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)} \quad (2)$$

مقادیر نظری برای استحکام کششی آلیاژ TPU و PP با جایگذاری  $E_1 = 3/9$  برای TPU بر پایه اتر و  $E_2 = 4$  برای TPU بر پایه اتر و  $E_2 = 32/6$  MPa برای PP به‌دست آمدند. همچنین برای مقادیر نظری، مدول کششی آلیاژ ذکر شده  $E_1 = 90$  (برای TPU بر پایه اتر و اتر) و  $1450$  MPa  $E_2 = 1450$  MPa برای PP استفاده شده است.

### ۵-۱ مقایسه مقادیر نظری با داده‌های آزمایشگاهی

در منحنی‌های آزمایشگاهی تنها افزایش کمی با افزودن ۳۰٪ وزنی PP به TPU در استحکام کششی به‌علت نیروی سطح مشترک ضعیف بین فاز پراکنده PP و فاز پیوسته‌ی TPU مشاهده می‌شود. چسبندگی بین مولکولی ضعیف باعث شکست زودرس نمونه به‌عنوان نتیجه سازوکار ترک می‌شود. در صورتی که با افزودن ۸۰٪ وزنی PP به TPU شاهد افزایش زیاد استحکام کششی هستیم. در آلیاژهای امتزاج‌پذیر استحکام کششی معمولاً

می‌شود. افزایش دمای تخریب آلیاژهای سازگار به علت بهبود چسبندگی فصل مشترک دو جزء است. نانو خاک رس خواص حرارتی سامانه را بهبود می‌بخشد و با حضور توأم نانو خاک رس و سازگار کننده MA-g-PP، به بیشترین مقدار پایداری حرارتی می‌رسیم. آلیاژ TPU/PP بر پایه استر در مقایسه با اتر، سازگاری و پایداری حرارتی بیشتری دارد.

## ۷ تجزیه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

این روش می‌تواند برای مطالعه رفتار امتزاج‌پذیری، اندازه‌گیری گرما یا دمای انجماد و تبلور، دمای انتقال شیشه‌ای، درجه حرارت و گرمای ذوب و تبخیر، درجه حرارت و گرمای تجزیه، گرمای واکنش و انحلال استفاده می‌شود.

DSC مقدار انرژی گرمایی جذب‌شده یا نشریافته از سطح جسم زمانی که گرما می‌بیند، سرد می‌شود یا در دمای ثابت نگه‌داری می‌شود را اندازه‌گیری می‌کند [۵]. شیباتا [۱۶]، ران [۱۷] و لیا [۱۸] در خصوص خواص حرارتی مکانیکی آلیاژ TPU/PP مطالعه کرده‌اند. کانان و همکاران [۵ و ۶] به بررسی رفتار ذوب و بلوری شدن و  $T_g$  آلیاژ TPU/PP پرداخته‌اند. خلاصه مطالعات آن‌ها حاکی از آن است که دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت TPU بر پایه اتر به دلیل پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر، پایین‌تر از استر است. در حضور سازگار کننده MA-g-PP، دمای انتقال شیشه‌ای برای آلیاژ TPU بر پایه استر، کاهش بیشتری نسبت به اتر به دلیل امتزاج‌پذیری بهتر دارد. ( $T_g$  استر از  $48/6$  - به  $42/5$  - و  $T_g$  اتر از  $50/3$  - به  $48/5$  - تغییر می‌کند). منحنی DMA نیز این مطلب را اثبات می‌کند.

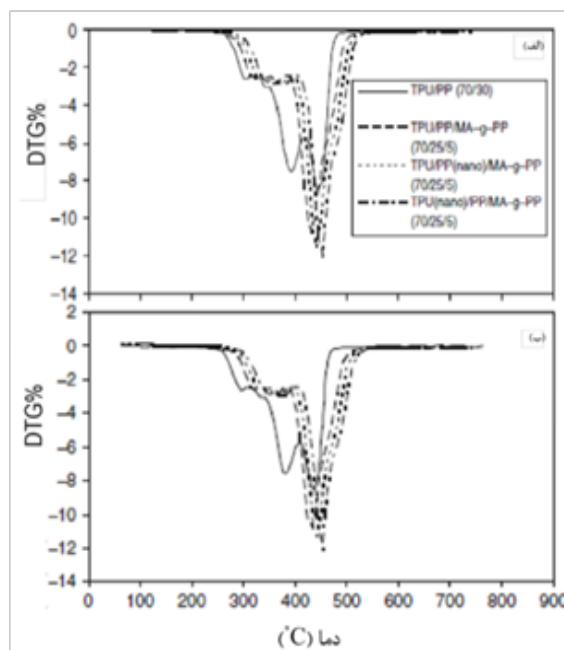
شکل ۹ بیان می‌کند که نانو خاک رس به‌عنوان عامل هسته‌گذاری باعث افزایش تبلور می‌شود. اما سازگار کننده تأثیر محسوسی بر رفتار ذوب و بلورین آلیاژهای TPU/PP ندارد. تأثیر سازگار کننده بیشتر برای سازگاری بین سطحی است از این رو مداخله آن بر تبلور پلیمر خیلی کم است. نقطه‌ی ذوب PP ( $188$  °C) و محدوده ذوب TPU ( $170$  -  $190$  °C) کم است؛ از این‌رو انتقال  $T_M$  برای هر آلیاژ کم است.

تخریب حرارتی، واکنش‌های جامد-گاز، تعداد مراحل شکست حرارتی می‌دهد.

این آزمون می‌تواند میزان کاهش رطوبت، حلال و نرم‌کننده، اکسایش، درصد وزنی پرکننده و درصد وزنی خاکستر را گزارش کند. این اندازه‌گیری‌های کمی معمولاً بر اثر اعمال حرارت انجام می‌گیرند. اما در برخی از آزمایش‌ها ممکن است پس از خنک شدن، اطلاعات مورد نیاز حاصل شود.

کانان و همکاران [۶] در مطالعه‌ای دیگر به بررسی رفتار حرارتی آلیاژ TPU/PP می‌پردازند. نتایج به‌دست‌آمده از منحنی TGA نشان می‌دهد که پایداری حرارتی PP از TPU بیشتر است و با افزودن PP به TPU پایداری حرارتی آلیاژ بهبود می‌یابد. شکل ۸ منحنی DTG بر حسب دما برای آلیاژ TPU/PP بر پایه اتر و استر در حضور نانو خاک رس و مالئیک بدون حضور آن‌ها را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل MA-g-PP تأثیر قابل توجهی بر خواص حرارتی آلیاژها دارد و باعث افزایش پایداری حرارتی سامانه و کاهش درصد از دست دادن وزن



شکل ۸. تأثیر سازگار کننده MA-g-PP و نانو خاک رس بر منحنی DTG آلیاژهای TPU/PP (الف) بر پایه اتر و (ب) بر پایه استر [۶].



## ۸ مطالعه رفتار ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های

### بر پایه TPU/PP

آلیاژهای TPU/PP به علت اختلاف در قطبیت و کشش بین سطحی ناسازگارند و می‌توان با استفاده از نانو خاک رس انرژی سطحی بخش‌های سخت TPU و قطبیت آن را کاهش داد که منجر به سازگاری آلیاژ TPU/PP شود. در آلیاژهای سازگار انرژی بین سطحی کم و ریزساختار پایدار و تثبیت شده است [۵].

پخش بهتر نانو خاک رس در ماتریس پلیمری به دو دلیل است: ابتدا مالئیک انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل لایه‌های سیلیکات پیوند هیدروژنی می‌دهد، سپس واکنش شیمیایی بین مالئیک انیدرید و اتصال یورتان در بخش‌های سخت TPU انجام می‌شود [۴-۱۱].

پوسچکه و همکاران [۲۰ و ۱۹] به بررسی آلیاژ TPU/PP بدون سازگارکننده پرداختند. نتایج تحقیقات آن‌ها بیانگر این است که آلیاژ TPU/PP بر پایه پلی‌اتر ریزساختار ظریف‌تری (Finer) نسبت به آلیاژ TPU/PP بر پایه پلی‌استر دارد که دلیل این امر را کشش بین سطحی

کمتر بخش‌های نرم آلیاژ TPU/PP بر پایه پلی‌اتر با PP بیان کرده است. لو [۲۱ و ۲۲] به بررسی ریزساختار نانو کامپوزیت PU/نانو خاک رس با آزمون‌های SAXS و AFM پرداخته و نشان داده که با افزایش سطح تماس خاک رس انرژی سطحی بخش‌های سخت پلی‌یورتان کاهش می‌یابد (از ۴۶ به ۳۲ m N/N) و بر این اساس نانو خاک رس عامل فعالیت سطح شناخته شده است. سانگ [۲۳] نیز با آزمون SAXS و AFM نتایج مطالعات وی را تأیید کرده است.

ونگ [۲۴] دو عامل مهم برای دستیابی به توزیع خوب و پسته‌پسته شدن لایه‌های سیلیکات خاک رس را به صورت زیر بیان کرده است:

(۱) سازگارکننده با ماتریس PP امتزاج پذیر باشد.

(۲) سازگارکننده باید شامل میزان معینی از گروه‌های قطبی در مولکول باشد تا با TPU واکنش دهد.

معمولاً MA-g-PP این دو فاکتور را دارد. زمانی که MA در سامانه وجود نداشته باشد، فقط ساختار درونی به دست می‌آید و کلوخه‌های بزرگ زیادی در فاز پلیمری زمینه وجود دارد. زمانی که سازگارکننده در سامانه وجود داشته باشد، پراکنندگی نانو خاک رس بهبود می‌یابد.

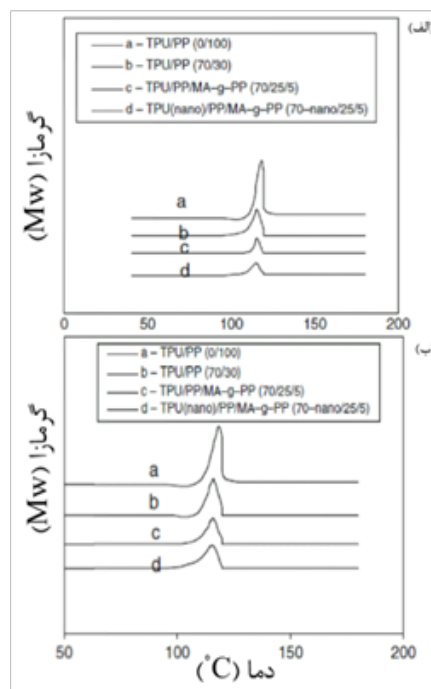
کانان و همکاران [۶] ریزساختار آلیاژ TPU/PP را توسط آزمون‌های SEM، AFM و XRD مطالعه کرده‌اند.

با توجه به تصاویر حاصل از AFM زمانی که خاک رس به سامانه TPU/PP اضافه می‌شود، اختلاف رنگ زمینه ناحیه تیره و روشن کاهش می‌یابد که نتیجه بهبود پراکنندگی است.

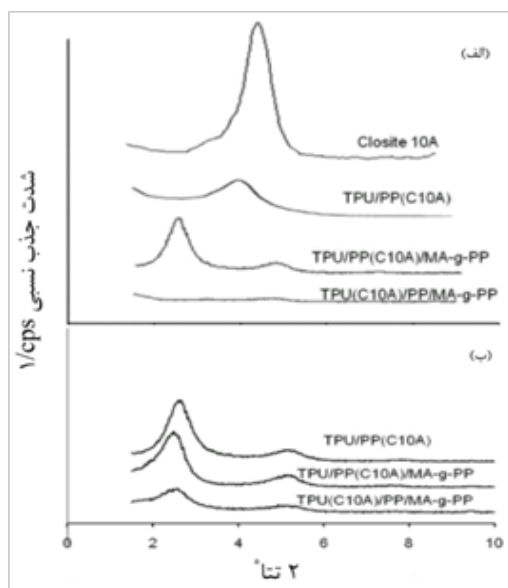
در تصاویر TEM مشاهده شده است که میزان پراکنندگی خاک رس در نانو کامپوزیت TPU بر پایه اتر ضعیف‌تر از استر است.

شکل ۱۰ تصاویر SEM آلیاژ TPU(C10 A)/PP با سازگارکننده و بدون آن را بیان می‌کند. اندازه ذرات پراکنده PP (Disperse) در آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه استر به دلیل حضور سازگارکننده مالئیک انیدرید کاهش قابل توجهی یافته است.

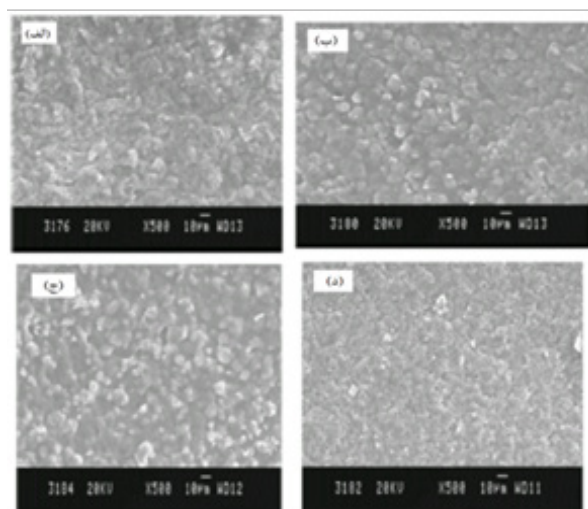
نتایج حاکی از آن است که MA-g-PP سازگارکننده مؤثری برای آلیاژ TPU/PP است. آلیاژ TPU/PP/MA بر پایه استر کارایی خوبی داشته، باعث استحکام بالای پلی‌یورتان به علت واکنش شیمیایی مالئیک انیدرید با گروه‌های یورتانی در بخش‌های سخت TPU و همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی با لایه‌های سیلیکات C ۱۰ A،



شکل ۹ تأثیر سازگارکننده MA-g-PP و نانو خاک رس بر رفتار بلورینگی آلیاژهای TPU/PP ۷۰/۳۰ (الف) بر پایه استر و (ب) بر پایه اتر [۶].



شکل ۹ الگوی XRD مربوط به تاثیر افزودن نانو خاک رس بر آلیاژهای ناسازگار و سازگار TPU/PP (الف) بر پایه استر و (ب) بر پایه اتر [۹].



شکل ۱۰ تصاویر SEM برای آلیاژ TPU(C10A)/PP (الف) بر پایه اتر و (ب) آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA (ج) بر پایه اتر و (د) آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA-g-PP (ب) بر پایه استر و (د) آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه استر [۷].

XRD را نشان می‌دهد. نتایج مطالعات کانان و همکاران بیان می‌کند که فاصله‌ی لایه‌های سیلیکاتی به علت تداخل زنجیرهای پلیمری بین لایه‌ها افزایش یافته است. برای آلیاژ ناسازگار TPU(C10A)/PP بر پایه استر، قله در  $2\theta = 4.4^\circ$  به علت افزایش ناچیز فضا در حضور زنجیرهای غیرقطبی PP در مقایسه با نانو خاک رس خالص ظاهر شده است. در آلیاژ سازگار TPU(C10A)/PP/MA به دلیل پخش خوب نانو خاک رس در حضور سازگارکننده قله‌ای مشاهده نشده است. برای آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه اتر دو قله در  $2\theta = 2.8^\circ$  و  $2\theta = 4.4^\circ$  با شدت کمتر در مقایسه با آلیاژ ناسازگار آن دیده شده است؛ بنابراین سازگارکننده صرف نظر از نوع TPU به پخش بهتر ذرات نانو خاک رس کمک می‌کند؛ اگرچه توزیع نانو خاک رس برای گونه استر بهتر است [۵].

#### ۱۰ خواص الکتریکی نانوکامپوزیت

یکی از کاربردهای الاستومرهای گرمانرم استفاده در کابل‌ها به عنوان مواد عایق است. در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به TPU برای استفاده در پوشش کابل‌ها

می‌شود. TPU بر پایه استر پیوندهای هیدروژنی بیشتری از TPU بر پایه اتر دارد که باعث بهبود سازگاری می‌شود [۷].

#### ۹ تفرق اشعه X (XRD)

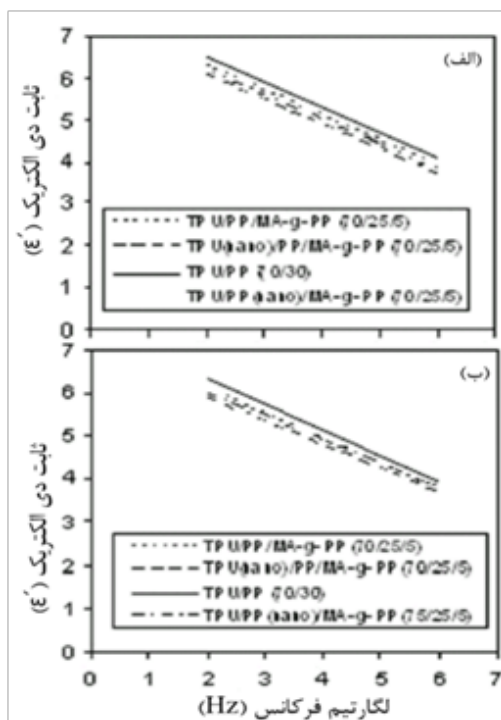
تفرق اشعه ایکس در مشخصه‌یابی ساختار بلوری مواد، از جمله اندازه‌گیری میانگین فواصل بین لایه‌های اتمی، بررسی ساختار بلوری مواد ناشناخته، تعیین مشخصات ساختاری شامل پارامتر شبکه، اندازه و شکل فاز پراکنده کاربردهای فراوان دارد. همچنین در تشخیص فازهای بلوری و موقعیت آن‌ها و اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چندلایه استفاده می‌شود. در اثر برخورد اشعه‌ی ایکس به بلورها پدیده تفرق (Diffraction) حاصل می‌شود درحالی‌که اشعه ایکس در برخورد با مواد آمورف، پراکنده (Scatter) می‌شود. نتایج XRD به‌تنهایی برای شناسایی ساختار درونی و لایه‌لایه شدن نانوکامپوزیت‌ها کفایت نمی‌کند و همراهی تصاویر میکروسکوپی لازم است [۵ و ۹].

شکل ۱۱ تاثیر افزودن نانو خاک رس بر آلیاژهای ناسازگار و سازگار TPU بر پایه اتر و استر در الگوی

نانو خاک رس، هیدروکسید منیزیم و هیدروکسید آلومینیم) هستند. ضدشعله‌های بدون هالوژن، دوست‌دار طبیعت‌اند و اثر بهتری نسبت به هالوژن دارها دارند. در میان ضدشعله‌های هالوژن دار، ضدشعله‌های بر پایه برم تأثیر بیشتری دارند. برخی از ضدشعله‌های هالوژن دار مورد استفاده برای PP و TPU، تترا برم بیس فنل A (Tetrabromo Bisphenol A) و دکا برم دی فنل اکسید DECA (Decabromo Biphenyl Oxide) هستند [۱۱].

پلیمرهایی که با نانو خاک رس ترکیب شده‌اند، در مقایسه با مواد پلیمری رایج، مقاومت گرمایی و ضدشعله بیشتری نشان می‌دهند و کارایی بیشتری در خاموش کردن شعله دارند. خواص ضدشعله خوب نانو خاک رس به علت تشکیل لایه‌ای زغالی در هنگام سوختن نانوکامپوزیت است. زغال خود به‌عنوان عایق و ماده‌ای نسوز عمل کرده، میزان آزاد شدن گازهای فرار در سطح شعله را کاهش می‌دهد [۲۵].

خواص بازدارندگی شعله نانوکامپوزیت‌ها توسط



۱۲ تأثیر افزودن نانو خاک رس بر ثابت دی الکتریک آلیاژهای TPU/PP (الف) بر پایه استر و (ب) بر پایه اتر در دمای ثابت ۳۰ °C [۱۰].

به علت استحکام، ازدیاد طول، مقاومت در برابر روغن، مقاومت الکتریکی و سایشی بالا شده است. ضعف TPU گرانی آن است که PP به دلیل ارزانی و خواص خوبی مثل مقاومت حجمی بالا ( $\rho_v$ ) و ثابت دی الکتریک کم ( $\epsilon'$ ) برای آلیاژ با TPU مناسب است. آلیاژ TPU/PP در مواردی که نیاز به مواد نارسانا است استفاده می‌شود. مقاومت حجمی از رابطه ۳ محاسبه می‌شود که در آن R مقاومت بر حسب اهم، A مساحت سطح بر حسب سانتی متر مربع و t ضخامت نمونه بر حسب سانتی متر است.

$$\rho_v = \frac{RA}{t} \quad (3)$$

ثابت دی الکتریک نیز از رابطه ۴ حاصل می‌شود که در آن C بیانگر ظرفیت، t ضخامت نمونه، A سطح مقطع الکتروود و  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  است.

$$\epsilon' = \frac{Ct}{\epsilon_0 A} \quad (4)$$

کانان [۱۰] خواص الکتریکی آلیاژ TPU/PP بر پایه استر و اتر و افزودن نانو خاک رس را بررسی کرده است. شکل ۱۲ منحنی ثابت دی الکتریک بر حسب فرکانس را برای آلیاژهای TPU/PP بر پایه اتر و استر نشان می‌دهد. نتایج، گویای این است که TPU ثابت دی الکتریک بالایی دارد و با افزودن PP ثابت دی الکتریک آن به علت کاهش قطبیت سامانه، کم می‌شود. مقدار مقاومت آلیاژ بین مقاومت PP و TPU است. سازگارکننده اثر قابل توجهی بر کاهش ثابت دی الکتریک دارد. کمترین مقدار ثابت دی الکتریک در ۵٪ سازگارکننده به دست می‌آید. اثر سازگارکننده در افزایش میزان مقاومت به علت کاهش گروه‌های قطبی در سامانه، کاملاً آشکار و بدیهی است. بالاترین میزان مقاومت ویژه در غلظت ۵٪ سازگارکننده مشاهده شده است. اما با حضور ۳٪ از سازگارکننده MA-g-PP مقاومت ویژه آن تفاوتی با آلیاژ ناسازگار ندارد.

با افزودن نانو خاک رس به آلیاژ TPU/PP مقدار مقاومت (pv) افزایش و ثابت دی الکتریک ( $\epsilon'$ ) کاهش می‌یابد.

## ۱۱ خواص بازدارندگی شعله

ضدشعله‌ها بر پایه‌ی هالوژن و بدون هالوژن (مانند

برای PP و TPU و آلیاژ آن‌ها با ضدشعله بر پایه هالوژن DECA و ظرفیت‌های مختلف نانو خاک رس نشان می‌دهد. از نتایج آزمون نرخ سوختن این گونه برداشت می‌شود که با افزودن نانو خاک رس به آلیاژ TPU/PP نرخ سوختن در مقایسه با گونه‌های خالص آن کاهش پیدا کرده است. مطالعات نشان می‌دهد که قابلیت اشتعال کمتر نانو کامپوزیت پلیمر/خاک رس به علت آرایش چندلایه ساختار کربن دار سیلیکات در فاز فشرده است. نتایج مطالعات کانان نشان می‌دهد که در آلیاژ TPU/PP به جای استفاده از ضدشعله‌های بر پایه برم، برای افزایش خواص مکانیکی، بهتر است از نانو خاک رس استفاده شود [۱۱].

## ۱۲ خاصیت جذب آب

جذب سطحی آب ممکن است خواص فیزیکی و مکانیکی سامانه را تغییر دهد. در بیشتر مواقع جذب سطحی آب برهم کنشی با گروه‌های عاملی در ناحیه آمورف پلیمر ایجاد می‌کند؛ از این رو خاصیت جذب سطحی، مولفه‌ای مهم به حساب می‌آید. میزان نفوذ آب وابسته به ساختار پلیمر، حجم آزاد، تحرک زنجیرهای پلیمری، درجه و نوع اتصالات عرضی، درصد بلورینگی، ماهیت گروه استخلافی، حضور پرکننده و دما است. TPU جذب سطحی آب بالایی به دلیل حضور گروه کربونیل (اتر و استر) دارد که می‌تواند با آب پیوند هیدروژنی تشکیل دهد؛ اما جذب سطحی رطوبت باعث زوال ویژگی‌های آن می‌شود که با آلیاژ کردن آن با پلیمرهای غیرقطبی مثل PP برطرف می‌شود؛ از این رو با افزودن PP به TPU جذب سطحی سامانه که وابسته به قطبیت کلی سامانه است، کاهش می‌یابد. میزان جذب سطحی آلیاژ همواره بین جذب سطحی پلیمرهای خالص آن است [۹].

آمینب‌هاوی [۲۶] ویژگی‌های نفوذ آب به آلیاژ ایزوتاکتیک پلی‌پروپیلن و لاستیک اتیلن‌پروپیلن در دماهای مختلف را بررسی کرده است. مطابق مطالعات وی، افزایش دما باعث افزایش تحرک و حجم آزاد بین زنجیرها می‌شود که میزان نفوذ آب را زیاد می‌کند. جدول ۴ میزان جذب سطحی آلیاژهای موردنظر را نشان می‌دهد. مطالعات کانان [۹] در خصوص جذب سطحی آلیاژ مربوط حاکی از آن است که در بین پلیمرهای خالص، TPU بر پایه استر بالاترین میزان

آزمون شاخص اکسیژن حدی (LOI (Limiting Oxygen Index، سوختن عمودی (UL-94 (Vertical Burning Test)، پاسخ سوختن و نرخ سوختن بررسی می‌شود که به صورت زیر بیان می‌شوند.

آزمون پاسخ سوختن (Ignition Response Test) مطابق استاندارد ASTM D3713 انجام می‌شود. این آزمون محدود به شناسایی پاسخ مواد پلاستیکی در حالت عمودی به شعله کوچک کنترل شده است و برای شعله‌های بزرگ کاربرد ندارد. اگر نمونه زمان زیادی برای سوختن صرف کند، خاصیت بازدارندگی شعله بهتری دارد. با افزودن نانو خاک رس به نمونه‌ها، زمان سوختن افزایش می‌یابد.

آزمون نرخ سوختن (Rate of Burning Test) مطابق استاندارد ASTM D635 انجام می‌شود. روش آزمون بدین صورت است که پلاستیک‌ها به شکل مفتول یا بریده شده از ورق، در حالت افقی قرار می‌گیرند. هرچه نرخ سوختن کمتر باشد خاصیت بازدارندگی شعله بهتری دارد.

کانان [۱۱] برای بررسی خواص بازدارندگی شعله آلیاژ TPU/PP از ضدشعله هالوژن دار بر پایه برم DECA استفاده کرده است. نتایج آزمون سوختن عمودی برای آلیاژ خالص TPU/PP و آلیاژ پر شده با ۳٪ نانو خاک رس نشان می‌دهد که به علت چکه کردن در حین سوختن، آزمون UL-94 را نتوانستند توجیه کنند. اما با افزودن ۵٪ نانو خاک رس، نمونه چکه نکرد و سوختن بهبود یافت. مقدار LOI آلیاژ خالص TPU/PP، ۱۸٪ است و افزودن سازگارکننده مالئیک انیدرید و ۵٪ نانو خاک رس خاصیت بازدارندگی شعله خوبی به آلیاژ TPU/PP می‌دهد که بیشترین مقدار LOI (۲۸/۵٪) و نرخ UL-94 را در پی دارد. ضدشعله‌های بر پایه هالوژن به طور مؤثر LOI سامانه را افزایش و خواص مکانیکی مثل ازدیاد طول، استحکام کششی و مقاومت سایشی را کاهش می‌دهند اما نانو خاک رس علاوه بر خاصیت بازدارندگی شعله به بهبود خواص مکانیکی آلیاژ نیز کمک می‌کند. سازوکار بازدارندگی شعله نانو کامپوزیت‌های نانو خاک رس بر اساس شکل‌گیری زغال است. تشکیل زغال توجیهی برای بهبود ثبات نانو کامپوزیت در برابر حرارت، جداسازی فیزیکی پلیمر و قسمت سوخته آن است.

جدول ۳ نتایج آزمون نرخ سوختن و پاسخ سوختن را

جدول ۳ نتایج آزمون نرخ سوختن و زمان پاسخ سوختن برای نانوکامپوزیت های مختلف TPU/PP [۱۱].

آلیاژ	نرخ سوختن (mm/min)	زمان پاسخ سوختن (s)
PP	۱۷/۵۴	۵-۱۰
Ester-TPU	۲۰/۹۳	۵-۱۰
Ether-TPU	۲۰/۹	۵-۱۰
Ester-TPU/PP	۱۸/۳	۵-۱۰
Ether-TPU/PP	۱۸/۲	۵-۱۰
nano)/PP/MA-g-PP / Ester-TPU(	۱۶/۳	۱۵-۲۰
nano)/PP/MA-g-PP/ Ester-TPU(	۱۵/۰	۲۰-۲۵
nano)/PP/MA-g-PP/ Ether-TPU(	۱۶/۴	۱۵-۲۰
nano)/PP/MA-g-PP/ Ether-TPU(	۱۵/۵	۲۰-۲۵
DECA)۲۰:/TPU/PP (	۱۵	۲۵-۳۰
ether)و(ester		

به علت تأثیر کامل نانو خاک رس برای کاهش کشش بین سطحی بخش های سخت TPU نشان می دهد. گروه های هیدروکسیل لایه های سیلیکات با گروه کربونیل TPU و مالئیک انیدرید، پیوند هیدروژنی برقرار می کنند که کاهش کشش بین سطحی بخش های سخت TPU را در پی دارد. این تغییر در کشش بین سطحی به توزیع بهتر PP در TPU کمک می کند. در جدول ۲، به دلیل این که نانو خاک رس ابتدا به PP افزوده شده، توزیع و واکنش نانو خاک رس با TPU کمتر شده است.

جذب آب را دارد. درصد جذب آب مصرفی سامانه با افزایش غلظت TPU در آلیاژ، افزایش می یابد که این ویژگی وابسته به ریزساختار آلیاژهاست. در آلیاژ TPU/PP (۷۰/۳۰) زمانی که TPU فاز پلیمری زمینه باشد، سرعت انتقال مولکول های آب بیشتر از زمانی است که در آلیاژ TPU/PP (۳۰/۷۰)، PP ماتریس باشد. آلیاژ TPU/PP بر پایه استر جذب آب کمتری نسبت به اتر دارد. با افزودن نانو خاک رس به آلیاژ TPU/PP میزان جذب آب به دلیل امتزاج پذیری کاهش و با افزودن سازگارکننده میزان آب مصرفی تا غلظت بحرانی ۵% کاهش و سپس افزایش می یابد [۵].

جدول ۴ درصد جذب آب نانوکامپوزیت های TPU/PP [۵]

آلیاژ	جذب آب (%)
Ether-TPU/PP	۰/۶۹۰
Ether-TPU(C10A)/PP	۰/۶۶۶
Ether-TPU(C10A)/PP/MA	۰/۵۹۶
Ester-TPU/PP	۰/۷۲۰
Ester-TPU(C10A)/PP	۰/۵۷۲
Ester-TPU(C10A)/PP/MA	۰/۴۴۲

### ۱۳ نتیجه گیری

در این مقاله مطالعات اخیر پژوهشگران طی سالیان متعدد در زمینه اثر پرکننده نانو خاک رس و سازگارکننده مالئیک انیدرید بر خواص آلیاژهای TPU/PP پرداخته شد، بر این اساس نتایج زیر حاصل شده است: آلیاژهای TPU/PP بر پایه استر عملکرد کلی خوبی نسبت به آلیاژهای بر پایه اتر دارد زیرا TPU بر پایه استر با وجود گروه های کربونیل هم در بخش های سخت یورتان و هم در بخش های پلی ال، پیوندهای هیدروژنی بیشتری نسبت به TPU بر پایه اتر ایجاد می کند. جدول ۱ در مقایسه با جدول ۲ امتزاج پذیری بهتری

پلیمرهایی که با نانو خاک رس‌ها ترکیب شده‌اند در مقایسه با مواد پلیمری رایج خواص مکانیکی، فیزیکی و رسانایی الکتریکی بهتری نشان می‌دهند؛ بازدارندگی شعله بالاتر و کارایی بیشتری در خاموش کردن شعله دارند و تغییر شکل آن‌ها در معرض دماهای بسیار بالا یا مواد شیمیایی کمتر است. یکی از نتایج مهم باردار بودن نانو خاک رس‌ها (توانایی تعویض یون‌ها)، امکان سازگار کردن خصلت متضاد آن‌ها یعنی ذات کاملاً آب‌دوست با پلیمرها است چراکه خیلی از پلیمرها آب‌گریزند. عملکرد ضروری برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانو خاک رس تغییر قطبیت نانو خاک رس و تبدیل آن به مواد آلی

دوست (آب‌گریز) است.

MA-g-PP سازگارکننده خوبی برای آلیاژ TPU/PP شناخته شد و بهترین غلظت آن برای دستیابی به بالاترین خواص ۵% به دست آمد. با حضور سازگارکننده در آلیاژ پخش بهتر نانو خاک رس در ماتریس پلیمری میسر شد. استفاده هم‌زمان از نانو خاک رس و سازگارکننده مالئیک اثر هم‌افزایی در سازگاری آلیاژ و بهترین پخش نانو خاک رس در ماتریس پلیمری را در پی دارد؛ از این رو آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه استر بهترین خواص را در بین تمامی آلیاژها دارد.



## مراجع

۱. میرزاظاهری مژگان، فراهانی معصومه، سجادی سماحه، مروری بر آلیاژسازی پلیمری و اثر آن بر بهبود خواص مکانیکی پلیمرها، پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، شماره ۲، ۵-۱۶، ۱۳۹۵.
2. A guide to thermoplastic polyurethanes ( TPU ).TPU-AMER-ICAS@hunsman.com.
۳. کوره پزان مهدیه، دنیای پلی اورتان ها، رشد آموزش شیمی، شماره ۱، ۲۳-۲۵، ۱۳۹۰.
4. Kannan M., Joseph K., Thomas S., "Dynamic Mechanical Properties of Nanoclay Filled TPU / PP Blends with Compatibiliser", *Plastics Rubber and Composites*, 44, 6, 245-251, **2016**.
5. Kannan M., Vidyapeetham A. V., Joseph K., "Thermomechanical Behavior of Nanoclay Filled TPU / PP Blends", *E-Polymers*, 133, 1-15, **2008**.
6. Thomas S., Joseph K., "Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetric Studies on Nanoclay-Filled TPU / PP Blends", *Journal of Thermal Analysis*, 112, 1231-1244, **2013**.
7. Kannan M., Bhagawan S. S., Joseph K., Thomas S., "Mechanical Properties and Morphology of Nanoclay- Filled Different TPU/PP Blends", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 871-876, **2014**.
8. Kannan M., Bhagawan S., Thomas S., Joseph K., "Comparison of Theory with Experimental Data for Nanoclay-Filled TPU / PP Blend", *American Chemical Society*, 51, 13379-13392, **2012**.
9. Kannan M., Bhagawan S. S., Thomas S., Joseph K., "Nanoclay Effect on Transport Properties of Thermoplastic Polyurethane / Polypropylene ( TPU/PP ) Blends", *Journal of Polymer Research*, 20, 201-220, **2013**.
10. Kannan M., Bhagawan S. S., Thomas S., Joseph K., "Studies on Electrical Properties of Nanoclay Filled Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends", *Polymer Composites*, **2014**.
11. Kannan M., Thomas S., Joseph K., Vidyapeetham A.V., "Flame-Retardant Properties of Nanoclay-Filled Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Nanocomposites", *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **2017**.
۱۲. کرد بهزاد، استفاده از ذرات نانو رس در بهبود خواص کاربردی کامپوزیت چوب-پلاستیک، مجله مواد مهندسی، شماره ۴، ۳۶۹-۳۷۷، ۱۳۸۸.
۱۳. سیروس آذر محمد، کوبکی مهرداد، محمدحسن زهیر، بررسی خواص مکانیکی هیدروژل های نانو کامپوزیتی پلی وینیل الکل، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۵، ۲۸۰-۲۷۳، ۱۳۸۳.
۱۴. فروغ فرد ابوطالب، پورکمالی انارکی علی، قاسمی اسماعیل، مقایسه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن/خاک رس و پلی اتیلن/خاک رس، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، شماره ۵، ۸۳-۹۰، ۱۳۹۲.
15. Fu J., Naguib E., "Effect of Nanoclay on the Mechanical Properties of PMMA/Clay Nanocomposites Foam", *Journal of Cellular Plastics*, 42, 325-342, **2006**.
16. Shibata M., Teramoto N., Inoue Y., "Mechanical Properties, Morphologies and Crystallization Behavior of Plasticized Poly (L -Lactide)/ Poly (Butylene Succinate- Co - L -Lactate) Blends", *Polymer*, 48, 2768-2777, **2007**.
17. Run M., Yao C., Wang Y., "Polymer Morphology, Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly (Methylene Terephthalate)", *European Polymer Journal*, 42, 655-662, **2006**.
18. Lai S., "Properties and Preparation of Compatibilized Nylon 6 Nanocomposites/ABS Blends : Part II – Physical and Thermal Properties", *European Polymer Journal*, 43, 1660-1671, **2007**.
19. Wallheinke K., "Blends of Thermoplastic Polyurethane and Maleic Anhydride Grafted Polyethylene", *Polymer Engineering and Science*, 39, 1035-1048, **1999**.
20. Stutz H., Po P., "Surface Tension, Interfacial Tension and Morphology in Blends of Thermoplastic Polyurethanes and Polyolefins . Part I . Surface Tension of Melts of TPU Model Substances and Polyolefins", 43, 6965-6972, **2002**.
21. Lu Q., Macosko C. W., "Comparing the Compatibility of Various Functionalized Polypropylenes with Thermoplastic Polyurethane (TPU)", *Polymer*, 45, 1981-1991, **2004**.
22. Lu Q., Hoyer T. R., Macosko C. W., "Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes : Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends" *Polymer Science*, 40, 2310-2328, **2002**.
23. Song M., Xia H. S., Yao K. J., Hourston D.J., "A study on Phase Morphology and Surface Properties of Polyurethane/ Organoclay Nanocomposite", *European Polymer Journal*, 41, 259-266, **2005**.
24. Wang S., Min K., "Solid Polymer Electrolytes of Blends of Polyurethane and Polyether Modified Polysiloxane and Their Ionic Conductivity" *Polymer*, 51, 2621-2628, **2010**.
۲۵. دیده بان خدیجه، شعبانیان میثم، خالقی مقدم ماهرو، نانوکامپوزیت های پلی وینیل کلراید بررسی اجمالی خواص مکانیکی

و گرمایی، فصلنامه علمی ترویجی بسپارش، شماره ۱، ۵۰-۶۰، ۱۳۹۶.  
26. Aminabhavi T. M., Khinnavar R. S., "Diffusion and Sorption of Organic Liquids Through Polymer Membranes:10.

Polyurethane, Nitrile-Butadiene Rubber and Epichlorohydrin versus Aliphatic Alcohols", *Polymer*, 34, 1006-1018, 1993.

## واژه‌های کلیدی:

الکتروریسی  
میدان مغناطیسی  
نانوالیاف  
ریزساختار

# بررسی اثر میدان مغناطیسی بر فرایند الکتروریسی نانوالیاف پلیمری

فاطمه پارسى مود<sup>۱</sup>، پدرام پیوندی<sup>\*۳،۱</sup>، محمدعلی توانایی<sup>۳،۲</sup>

۱ دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی نساجی

۲ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی

۳ دانشگاه یزد، هسته علمی بینایی ماشین در صنعت نساجی و پوشاک

## چکیده ...

امروزه نانو الیاف به‌عنوان یکی از مهم‌ترین محصولات فناوری نانو در بسیاری از حوزه‌ها به‌ویژه پزشکی، مهندسی بافت، دارویی و صنایع نظامی کاربرد قابل توجهی دارد. از آنجایی‌که الکتروریسی یکی از بهترین روش‌های تولید نانو الیاف تاکنون شناخته شده است، لازم است تولید نانو الیاف با این روش و نیز نحوه آرایش یافتگی آن‌ها در شبکه ایجادشده به‌نحوی اصلاح و کنترل شود. از جمله روش‌هایی که می‌توان برای کنترل شبکه الکتروریسی استفاده کرد، اعمال نیروی خارجی است. از جمله نیروهای خارجی موثر بر فرایند الکتروریسی می‌توان به نیروهای مغناطیسی، الکتریکی و قرار دادن اجسام خارجی در اطراف مسیر الکتروریسی اشاره کرد. در این مقاله به بررسی مقالات در زمینه تأثیر اعمال نیروی مغناطیسی بر فرایند الکتروریسی پرداخته شده است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

peivandi@yazd.ac.ir

## ۱ مقدمه

جمع کننده، وجود اختلاف پتانسیل بالای الکتریکی است و هنگامی که فرایند الکتروریسی آغاز می شود جریان عبوری از افشانک به جمع کننده برابر است با:

(۲)

$$I = \frac{V}{R}$$

که در معادله (۲)،  $V$  اختلاف پتانسیل بین افشانک و جمع کننده و  $R$  مقاومت الکتریکی وابسته به مولفه های محلول و فاصله افشانک از جمع کننده است. با توجه به اینکه در فرایند الکتروریسی ماده حامل بار الکتریکی وجود دارد می توان انتظار داشت با قرار گرفتن این فرایند در میدان مغناطیسی، نیرویی مطابق با معادله (۱) به الیاف وارد شود. مزیت اصلی این نیرو، غیرتماسی بودن آن است؛ بنابراین مطالعات در زمینه استفاده از میدان مغناطیسی در فرایند الکتروریسی مورد توجه محققان قرار گرفته است که این مطالعات خود به دو دسته مطالعات تجربی و شبیه سازی اثر میدان مغناطیسی بر فرایند الکتروریسی تقسیم می شود که در شکل ۱ نشان داده شده است [۶-۷].

## ۲ مطالعات تجربی

### ۲-۱ ناپایداری خمشی جت الکتروریسی

در تحقیقی که بر روی پلیمر پلی کاپرولاکتون صورت گرفت شکل حلقه های الیاف حاصل از پلی کاپرولاکتان در الکتروریسی بررسی قرار شد که با در نظر گرفتن نتایج به دست آمده (شکل ۲) معلوم شد حلقه ها ممکن است در حین الکتروریسی به هم برخورد کنند. دلیل این برخورد این گونه توجیه شده است که نیروهای مکانیکی واردشونده به جت بر نیروهای دافعه غلبه کرده و حلقه های باز در حالت پرواز با هم تماس برقرار می کنند و در نقطه تماس با هم ادغام شده و حلقه های بسته را تشکیل می دهند [۸].

### ۲-۲ تأثیر میدان مغناطیسی (آهن ربا)

در تحقیقات صورت گرفته در راستای تأثیر میدان مغناطیسی بر فرایند الکتروریسی، الکتروریسی در حضور دو آهن ربای نواری به ابعاد (۱۵×۲/۵×۲/۵ cm) و اندازه میدان مغناطیسی ۰/۲ تسلا انجام شد. طرح وارده و نحوه قرارگیری دستگاه الکتروریسی در حضور میدان مغناطیسی

امروزه نانو الیاف به عنوان یکی از مهم ترین محصولات فناوری نانو در بسیاری از حوزه ها به ویژه در حوزه های پزشکی، دارویی، مهندسی بافت، ماسک ها و صافی های پزشکی، پوشش های زخم، صنایع دفاعی و امنیتی، صنایع جداسازی و صافش، صنایع شیمیایی، صنایع رنگ و پوشش، صنایع نساجی، صنایع نفت، گاز و ... کاربردهای زیادی پیدا کرده اند [۱-۲].

روش های مختلفی برای تولید نانو الیاف وجود دارد که برخی از آن ها شامل کشش، جداسازی الیاف چندجزئی، روش قالب، جدایش فازی، خودآرایی درشت مولکول ها، الکتروریسی و غیره است.

از دلایل اهمیت فرایند الکتروریسی این است که هم محلول های پلیمری و هم پلیمرهای مذاب می توانند الکتروریسی شوند. الکتروریسی، موفقیت های زیادی در فناوری شکل گیری نانو الیاف از محلول های پلیمری با گرانیوی زیاد، داشته است [۳]. از عوامل دیگری که این روش را مورد توجه قرار می دهد کنترل قطر، تولید نانو الیاف با ریزساختارهای مختلف، داشتن تنوع در مواد اولیه (پلیمرهای طبیعی، مصنوعی و پلیمرهایی که در روش های معمولی نمی توان برای تولید الیاف استفاده کرد) است [۴].

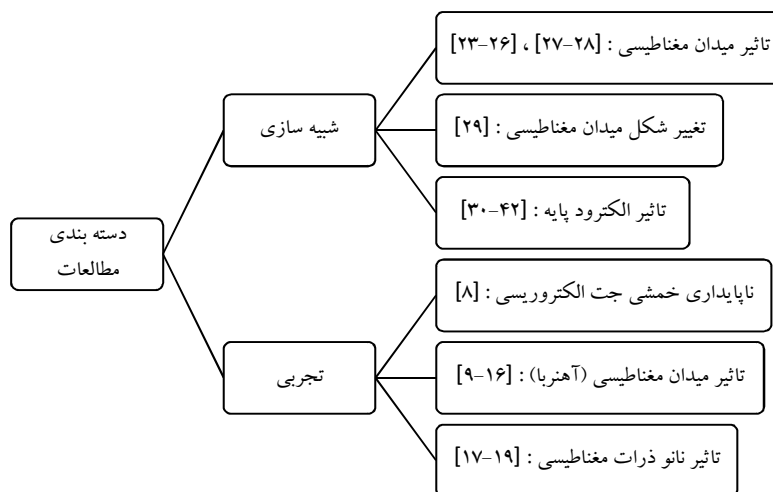
مولفه های موثر بر الکتروریسی عبارتند از عوامل مختلف فرایندی (ولتاژ، دبی محلول و ...)، محیطی (دما و رطوبت محیط) و محلول (رسانایی، گرانیوی و ...). یکی از روش های کنترل نانو الیاف اعمال نیروی مغناطیسی است. این نیرو به همراه سایر نیروها سبب کاهش ناپایداری های رشته پلیمری می شود و در نهایت می توان محصول کنترل شده تری تولید کرد.

میدان مغناطیسی توسط ماده مغناطیسی یا به وسیله تغییر میدان الکتریکی، تولید می شود [۵]. اگر در داخل میدان مغناطیسی ماده حامل جریان الکتریکی قرار گیرد با توجه به قانون لنز نیرویی به ماده حامل جریان وارد می شود که میزان این نیرو برابر است با:

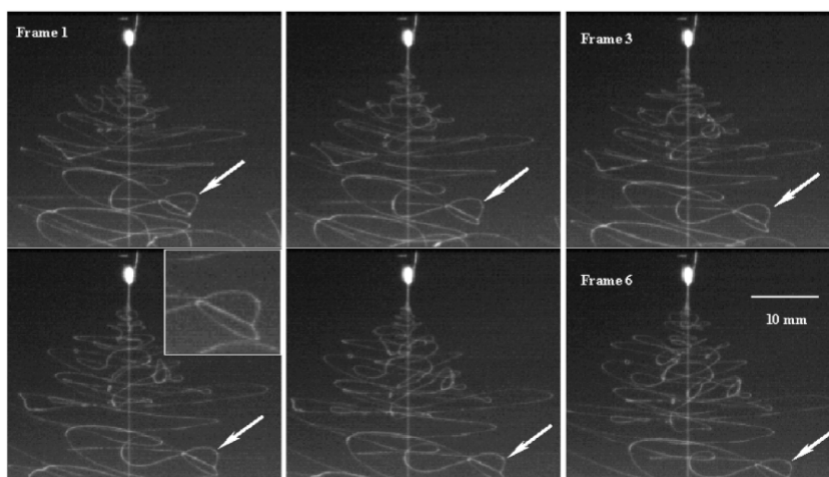
(۱)

$$F = BLI$$

که در معادله (۱)  $B$  چگالی میدان مغناطیسی،  $L$  طول ماده حامل جریان و  $I$  جریان الکتریکی است. در فرایند الکتروریسی علت حرکت محلول از افشانک به سمت



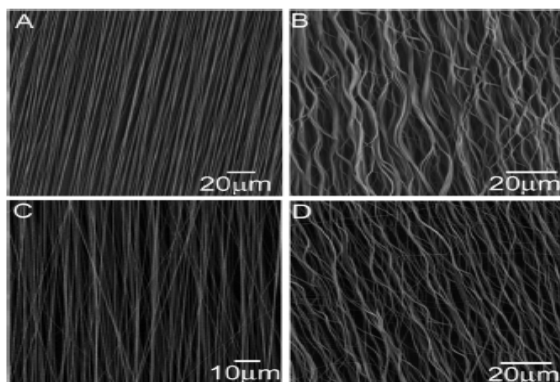
شکل ۱ نمودار دسته بندی مطالعات انجام شده بر روی تأثیر میدان مغناطیسی بر فرایند الکتروریسی.



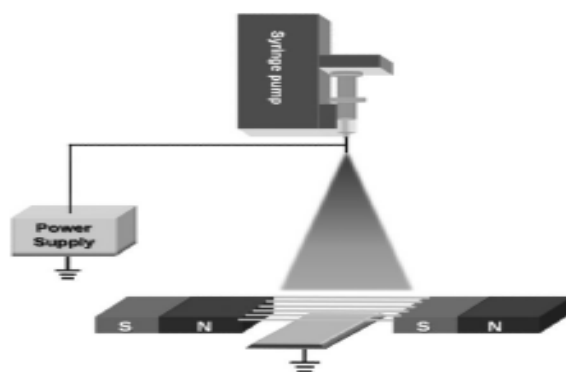
شکل ۲ حلقه های کوچک و گاهی پیچیده که بلافاصله بعد از شروع بی ثباتی خمشی در جت های ۱۵% PCL ایجاد می شود. فلش، حلقه ای دوتایی را نشان می دهد. خط عمودی ناشی از نور پراکنده از نوک است. (۵ کیلوولت، ۱۴۰ میلی متر، ۵۰۰ فریم در ثانیه) [۸].

از نرخ جریان ثابت بین ۰/۳ و ۰/۵ میلی لیتر بر ساعت استفاده شده است. در الکتروریسی محلول پلیمری PVP، ولتاژ ۲۰ کیلوولت و فاصله بین افشانک و جمع کننده ۱۰ سانتی متر بوده است. پس از فرایند الکتروریسی قطر نانوالیاف با اندازه گیری ۱۵۰ لیف در مناطق مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. نتایج نشان داده است در نانو الیاف انشعابات از بین رفته، یکنواختی قطر نانو الیاف نیز بهبود یافته است. علت به وجود آمدن انشعابات در نانو الیاف الکتروریسی شده،

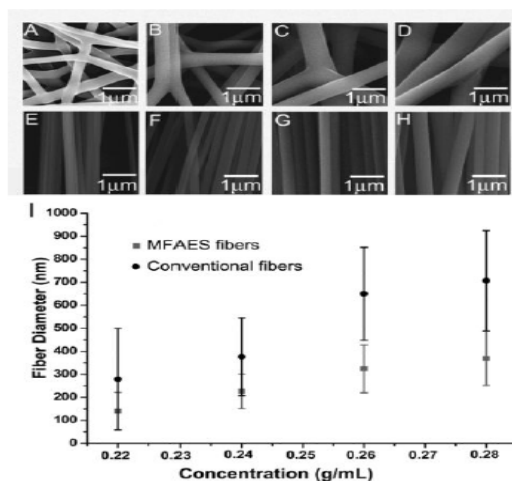
کمکی در شکل ۳ نشان داده شده است. فاصله بین دو آهن ربا در محدوده ۴-۰/۵ سانتی متر متغیر بوده است. در این پژوهش از دو پلیمر پلی لاکتیک کو گلیکولیک اسید (Poly lactic-co-glycolic acid-PLGA) و پلی وینیل پیرولیدون (Polyvinylpyrrolidone-PVP) استفاده شده است. به منظور اعمال ولتاژ به جت الکتروریسی محلول پلیمری PLGA از منبع جریان مستقیم با اعمال ولتاژ ۱۵ کیلوولت استفاده شده است. فاصله بین افشانک تا جمع کننده ۱۴ سانتی متر بوده و



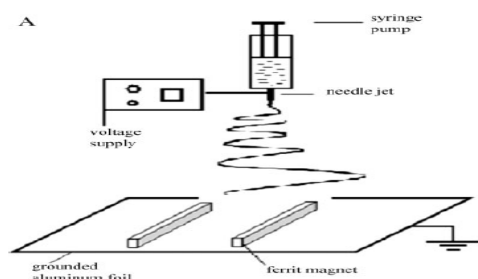
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (A-B) پلیمر PLGA و (C-D) پلیمر PVP با استفاده از میدان مغناطیسی در فرایند الکتروریسی. ( نرخ تغذیه (A): ۵ (ml/h) ، (B) ۳، (C) ۱، (D) ۲ ) [۹].



شکل ۳ طرح‌واره قرارگیری آهن ربا در فرایند الکتروریسی [۹].



شکل ۵ (A-H) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (I) رابطه قطر با غلظت محلول PLGA در حضور میدان مغناطیسی و عدم حضور آن. غلظت‌ها (gr/ml) در حضور میدان مغناطیسی از A تا D به ترتیب ۰/۲۲، ۰/۲۴، ۰/۲۶، و ۰/۲۸ و عدم حضور میدان مغناطیسی از E تا H به ترتیب ۰/۲۴/۲۲، ۰/۲۶، ۰/۲۸ است [۱۸].



شکل ۶ طرح‌واره فرایند الکتروریسی با استفاده از آهن ربا بر روی صفحه جمع‌کننده [۱۰].

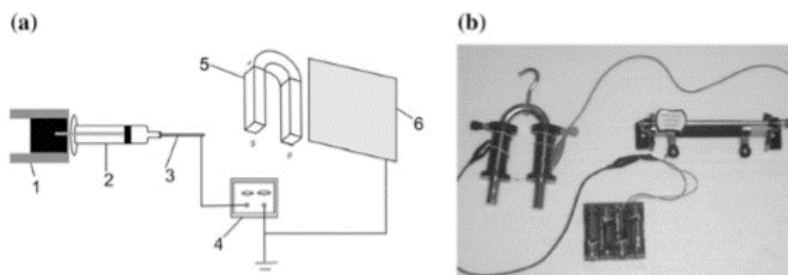
اثرات متقابل الکترواستاتیک بین بخش‌های مختلف جت عنوان شده است. با استفاده از میدان مغناطیسی نیروهای دافعه در جت از اثر متقابل الکترواستاتیک بیشتر شده، در نتیجه منجر به تولید الیاف بدون انشعاب و آرایش یافته می‌شود. نمونه‌ای از این الیاف در شکل ۴ آورده شده است. همچنین نتایج نشان داد که می‌توان نانو الیاف موج بدون انشعاب با افزایش نرخ جریان محلول پلیمری تولید کرد.

در پژوهش انجام‌شده گزارش شده است که با تغییر غلظت محلول پلیمری می‌توان قطر و ریزساختار الیاف را نیز کنترل کرد. با توجه به شکل ۵ با افزایش غلظت محلول حتی در حضور میدان مغناطیسی قطر نانو الیاف افزایش می‌یابد [۹].

یانگ و همکارانش روش جدیدی مبنی بر الکتروریسی برای تولید نانو الیافی آرایش یافته در یک جهت ارائه کرده‌اند. در مطالعه آن‌ها نانو الیاف در طول محور بین دو تیغه آهن ربای نارسانای فریت منظم شده‌اند. این دستگاه از لحاظ اصول همان شکل متداول را دارد؛ به جز جمع‌کننده که مجهز به دو نوار مغناطیسی فریت است که توسط شکافی از هم جدا شده‌اند. طرح‌واره این فرایند در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۰].

در بررسی‌های انجام شده برای تهیه نانوالیاف با آرایش یافتگی بیشتر، از فرایند ساده الکتروریسی مغناطیسی استفاده شد. در مقایسه با دستگاه‌های الکتروریسی مرسوم، یک آهن ربای دائمی U شکل مورد استفاده قرار گرفت که با یک رئوستا کاربردی شده است که طرح‌واره آن





شکل ۷ دستگاه الکترورسی جدید مغناطیسی (a-b): (۱) پمپ، (۲) سرنگ، (۳) سوزن، (۴) منبع تغذیه ولتاژ بالا، (۵) ژنراتور میدان مغناطیسی و (۶) صفحه جمع کننده [۱۱].

در شکل ۷ نشان داده شده است. آهن ربای دائمی در موقعیت‌های مختلف، الکترورسی نانو الیاف در حضور میدان مغناطیسی صورت گرفت. سپس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تصاویری از شبکه‌های تولیدشده تهیه شد و مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد حضور میدان مغناطیسی موجب کاهش الیاف در موقعیت‌های مکانی مختلف شده است که تأثیر چشمگیری در بهبود تولید نانو الیاف و آرایش یافتگی آن‌ها داشته است [۱۳]. تأثیر قرارگیری آهن ربای دائمی، در موقعیت‌های مختلف در حین فرایند الکترورسی مورد بررسی قرار گرفته است و با بررسی نتایج و تجزیه تحلیل داده‌ها مشخص شد که حضور میدان مغناطیسی موجب کاهش ۲۸ تا ۴۲ درصدی اندازه پخش مواد و ۲۰ تا ۲۸ درصدی قطر نانو الیاف در موقعیت‌های مکانی مختلف شده است که تأثیر چشمگیری در بهبود تولید نانو الیاف و آرایش یافتگی آن‌ها داشته است که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است [۱۴].

در ابتدا به ترتیب الیاف پلی وینیل الکل (Polyvinyl Alcohol-PVA) و  $PVA/Fe_3O_4$  به وسیله الکترورسی مغناطیسی تولید شدند. آرایش یافتگی و ریزساختار الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) بررسی شد. نتایج نشان داد که میدان مغناطیسی می‌تواند قطر الیاف را کاهش و نظم و بلوری بودن الیاف را افزایش دادند و افزودن  $Fe_3O_4$  آرایش یافتگی الیاف را افزایش می‌دهد. در جدول ۱ رابطه بین شدت مغناطیسی و قطر نانوذرات گزارش شده است [۱۱].

در تحقیقی که در سال ۲۰۱۰ صورت گرفت به بررسی نحوه تأثیر نیروی مغناطیسی بر حرکت جت و در نتیجه بر مساحت شبکه نانو الیاف جمع‌آوری شده بر روی صفحه جمع‌کننده با به کارگیری میدان مغناطیسی پرداخته شده که مشخص شد با به کارگیری میدان مغناطیسی خارجی می‌توان پایداری حرکت جت در فرایند الکترورسی را کنترل کرد [۱۲]. همچنین در تحقیق دیگری با استفاده از قرارگیری

جدول ۱ رابطه بین شدت مغناطیسی و قطر نانوذرات [۲۳]

شدت مغناطیسی (میلی تسلا)	PVA			PVA/ $Fe_3O_4$		
	میانگین قطر (D) (نانومتر)	انحراف معیار (σ) (نانومتر)	فاصله اطمینان (نانومتر)	میانگین قطر (D) (نانومتر)	انحراف معیار (σ) (نانومتر)	فاصله اطمینان (نانومتر)
۰	۳۵۷/۵	۸۴/۷	۶/۱۶±	۳۲۰/۴	۷۷/۳	۱/۱۵±
۹/۵	۲۹۵/۶	۸۳/۲	۳/۱۶±	۲۸۶	۵۱/۵	۱/۱۰±
۱۶/۲	۲۷۹/۴	۶۵/۲	۸/۱۲±	۲۵۹/۲	۶۲/۷	۳/۱۲±
۲۷/۲	۲۴۰/۵	۵۶/۲	۰/۱۱±	۲۳۲/۸	۴۲/۱	۲۵/۸±

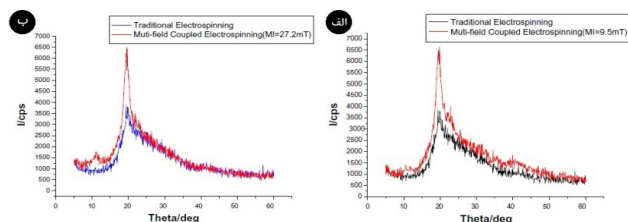
جدول ۲ تحلیل آماری موقعیت‌های مکانی مختلف آهن ربا [۱۴]

ضرب تغییرات	عرض باند نانوالیاف (سانتی‌متر)	میانگین (نانومتر)	فرایند
۶/۵۴	۱۰-۸	۱۲۹/۴۹	آهن ربا زیر صفحه جمع کننده
۷/۱۳	۹-۶	۱۲۰/۱۷	آهن ربا زیر افشاک
۵/۶	۸-۶	۱۱۸/۳۳	دو آهن ربا دو طرف صفحه جمع کننده

۹ نشان داده شده است. بر اساس اطلاعات گزارش شده در جدول ۲ شدت میدان مغناطیسی باعث افزایش بلورینگی نانوالیاف الکترورسی شده می‌شود [۱۵]. در سال ۲۰۱۹ تأثیر حضور میدان مغناطیسی بر قطر و پراکندگی نانوالیاف حاصل از فرایند الکترورسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد حضور میدان مغناطیسی در حین فرایند الکترورسی باعث کاهش قطر نانوالیاف حاصل می‌شود (شکل ۱۰). همچنین با اعمال میدان مغناطیسی در حین فرایند الکترورسی مساحت نانو الیاف جمع آوری شده بر روی صفحه جمع کننده کاهش پیدا کرده که نشان دهنده کاهش پراکندگی نانو الیاف در حضور میدان مغناطیسی است (شکل ۱۱) [۱۶].

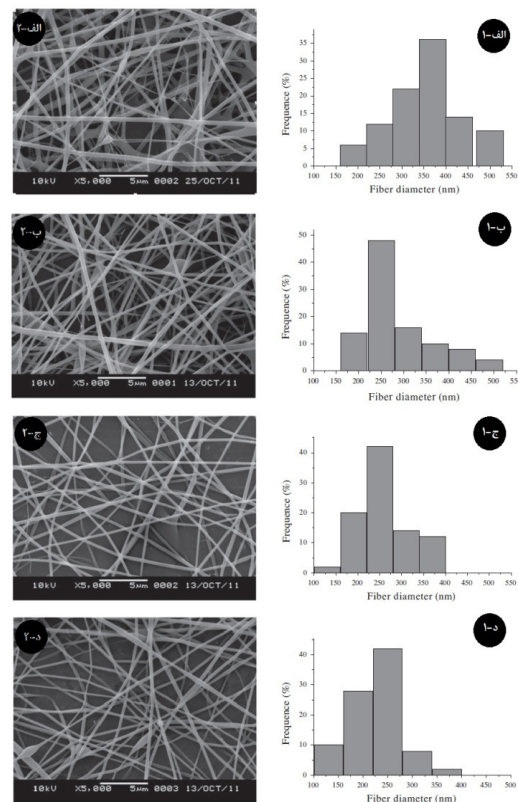
### ۳-۲ تأثیر نانوذرات مغناطیسی

الکترورسی پلیمر پلی کاپرولاکتون و نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در حضور دو آهن ربای الکتریکی نعل اسبی توسط سانچز (Sanchez) و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. طرح واره این فرایند در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در این آزمایش تفاوت نحوه توزیع ذرات اکسید آهن به وسیله الکترورسی متداول (در غیاب میدان مغناطیسی) و الکترورسی در حضور میدان مغناطیسی

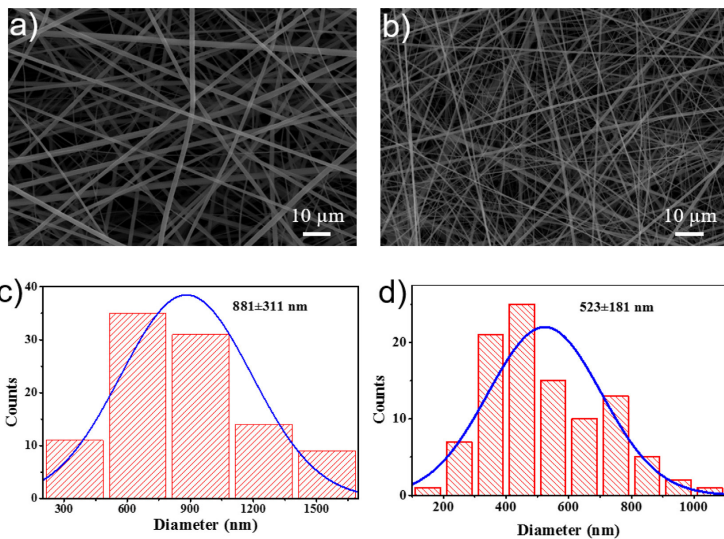


شکل ۹ تأثیر حضور میدان مغناطیسی در محدوده ریسندگی بر بلورینگی PVA (نمودار پراش اشعه ایکس) [۱۵].

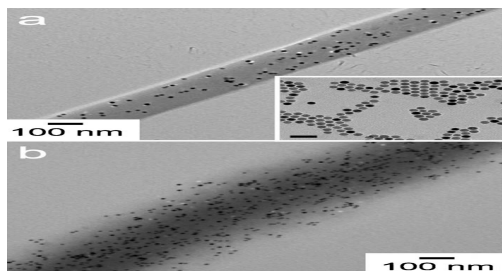
همچنین در پژوهش دیگری تأثیر شدت میدان مغناطیسی بر قطر و بلورینگی نانو الیاف پلی وینیل الکل و نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن بررسی شده است. همانگونه که از نمودارهای شکل ۸ قابل مشاهده است، با افزایش شدت میدان مغناطیسی، قطر الیاف کاهش یافته است. برای بررسی درجه بلورینگی از روش پراش اشعه X استفاده شده است که نمودارهای آن در شکل



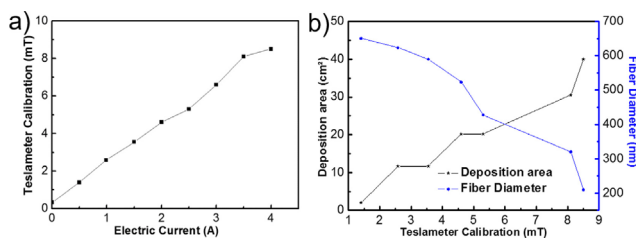
شکل ۸ تأثیر حضور میدان مغناطیسی در محدوده ریسندگی بر قطر نانوالیاف PVA برای شدت‌های میدان مغناطیسی (الف) صفر (ب) ۹/۵، (ج) ۱۶/۲ و (د) ۲۷/۲ میلی‌تسلا [۱۵].



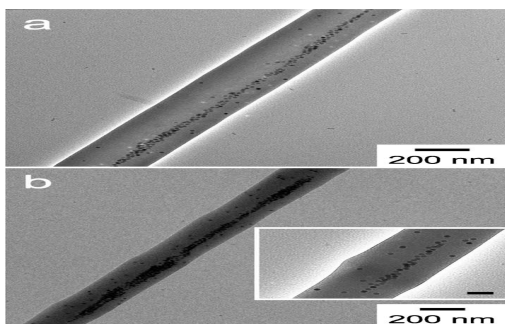
شکل ۱۰ تأثیر حضور میدان مغناطیسی در حین فرایند الکترورسی بر قطر نانو الیاف [۱۶].



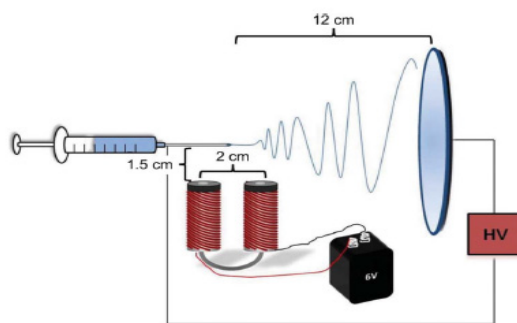
شکل ۱۳ تصاویر نانو الیاف الکترورسی شده pcl و نانوذرات اکسید آهن با نسبت (a) ۰/۵ (b) ۲/۵ درصد حجمی [۱۷].



شکل ۱۱ تأثیر حضور میدان مغناطیسی در حین فرایند الکترورسی بر پراکندگی نانو الیاف [۱۶].



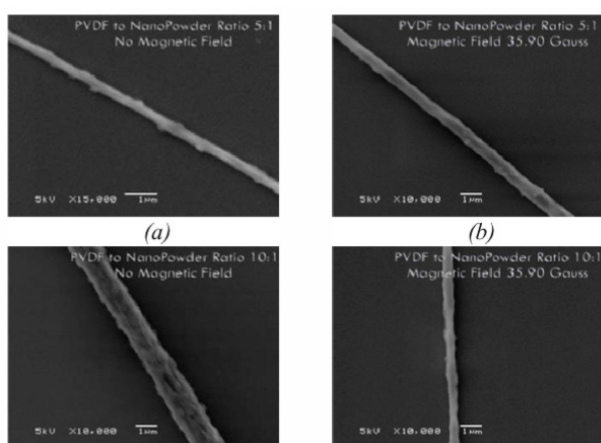
شکل ۱۴ تصاویر نانوالیاف الکترورسی شده pcl و نانوذرات اکسید آهن در حضور میدان مغناطیسی با نسبت (a) ۰/۵ (b) ۲/۵ درصد حجمی [۲۰].



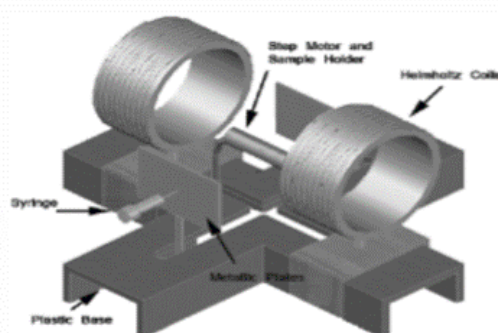
شکل ۱۲ طرح واره نحوه قرارگیری آهن ربای الکتریکی در فرایند الکترورسی [۱۷].

گرفت، از پلیمر PVA و ذرات  $Fe_3O_4$  استفاده شده است. تحلیل نظری با توجه به اثر میدان مغناطیسی بر روی مقدار گرمای تولیدشده در جت که نقش اساسی در تعیین قطر آن دارد بررسی شده است. مولفه‌های موثر بر این تحلیل عبارتند از شارژ الکتریکی، سرعت جت و چگالی شار مغناطیسی که بر خاصیت مغناطیسی تأثیر داشته‌اند. در این تحقیق برای ایجاد میدان مغناطیسی از آهن ربای دائمی استفاده شده است. با اعمال میدان مغناطیسی، دایره گردابی جت که به سمت جمع‌کننده در حال حرکت است صاف می‌شود که این موضوع با اتلاف انرژی کمتر؛ باعث ذخیره انرژی بیشتری در فرایند الکترورسی و افزایش انرژی جنبشی جت شده می‌شود. افزایش انرژی جنبشی، سبب افزایش سرعت حرکت جت می‌شود. در شرایط یکسان محلول پلیمری با افزایش شدت مغناطیسی، شعاع جت کوچک‌تر شده است. علاوه بر این اثر میدان مغناطیسی بر روی توزیع قطر الیاف الکترورسی به صورت تجربی بررسی شده است. تجزیه و تحلیل‌ها نشان داده که میدان مغناطیسی، نقش اساسی در اندازه قطر و توزیع قطر نانوالیاف ایفا کرده است. در شکل ۱۷ بهبود توزیع قطر نانو الیاف در حضور میدان مغناطیسی نشان داده شده است [۱۹].

بررسی شده است. در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ چگونگی توزیع نانوذرات اکسید آهن در الیاف نشان داده شده است. نتایج حاصل از این تصاویر نشان می‌دهد که در غیاب میدان مغناطیسی نانوذرات به طور تصادفی در طول نانوالیاف پراکنده شده‌اند. یکی دیگر از عوامل موثر بر آرایش یافتگی نانوالیاف در فرایند الکترورسی، غلظت آن‌ها است. نیروهای جاذبه که ممان دوقطبی هستند باید برای غلبه بر گرانشی محلول پلیمری کافی باشند. در نتیجه می‌توان غلظت محلول پلیمری، مقدار نانوذرات موجود در محلول، فاصله بین دو آهن ربا و همچنین فاصله بین افشانک تا آهن ربا را جزء موارد مهم برای تولید نانو الیاف همگن و آرایش یافته نام برد [۱۷]. در پژوهشی که در سال ۲۰۱۳ صورت گرفت برای تولید نانو الیاف پلیمری پلی‌وینیلیدین فلوراید (Polyvinylidene fluoride-PVDF) حاوی ذرات  $Fe_3O_4$  با روش الکترورسی از میدان مغناطیسی یکنواخت ناشی از دو سیم پیچ هلمهولتز استفاده شده است (شکل ۱۵). محدوده قطر نانوالیاف تولیدشده بین ۱۰۰-۷۰۰ نانومتر به دست آمد. پس از فرایند الکترورسی تصاویر نانوالیاف از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. با توجه به شکل ۱۶ بدون حضور میدان مغناطیسی در الیاف کلوخه ایجاد شده اما در حضور میدان مغناطیسی الیاف با یکنواختی بیشتری تولید شده‌اند [۱۸]. همچنین در تحقیقی که به منظور تجزیه و تحلیل نظری و تجربی الکترورسی، تحت میدان مغناطیسی صورت



شکل ۱۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (b) و (d) در حضور میدان مغناطیسی (a) و (c) در غیاب میدان مغناطیسی [۱۹].



شکل ۱۵ طرح‌واره فرایند الکترورسی با استفاده از سیم پیچ هلمهولتز برای اعمال میدان مغناطیسی [۱۸].

### ۳ شبیه سازی

تاکنون مطالعات زیادی بر شبیه سازی مسیر حرکت نانو الیاف در حین فرایند الکتروریسی تحت تأثیر میدان مغناطیسی و عوامل موثر بر میدان مغناطیسی انجام شده است که اولین مطالعات انجام شده توسط رنکر (Reneker)، هی (He) و همکارانشان بوده که در این مطالعات ناپایداری خمشی جت الکتروریسی از لحاظ شکل و نیروهای مؤثر بر آن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و همچنین به طور سیستماتیک ناپایداری فرایند الکتروریسی بررسی شده و برای هر سطح از چرخه گردبادی معادله ای بر اساس شعاع چرخه و فاصله از افشانک پیش بینی شده است [۲۰-۲۲]. سایر تحقیقات با دسته بندی هایی که در شکل ۱ بیان شده است، مورد بررسی قرار گرفته است.

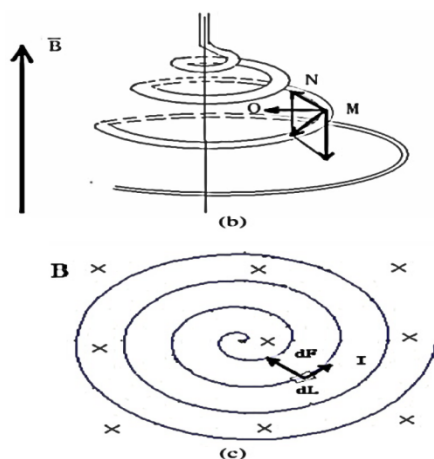
#### ۳-۱ تأثیر میدان مغناطیسی

ویو (Wu) و همکارانش اولین کسانی بودند که برای کنترل پایداری در فرایند الکتروریسی استفاده از میدان مغناطیسی را پیشنهاد کردند. بر اساس نتایج به دست آمده استفاده از روش مغناطیسی مؤثرترین و مقرون به صرفه ترین راه برای کنترل بی ثباتی فرایند الکتروریسی است. اگر میدان مغناطیسی در فرایند الکتروریسی مطابق شکل ۱۸ قرار داده شود در نتیجه جریان موجود در جت پلیمر، نیروی  $df$  که بر المان طول  $dl$  (تأثیر می گذارد تولید می شود. هرگاه  $i$  جریان الکتروسیسته درون جت و  $b$  مقدار شدت میدان مغناطیسی القا شده باشد، هنگامی که

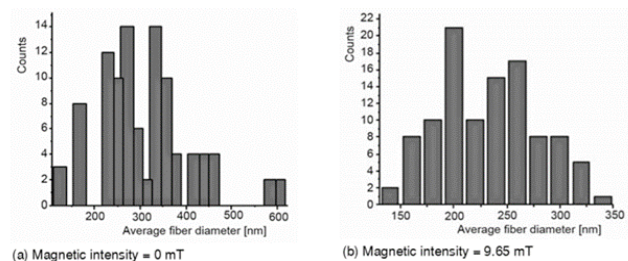
میدان مغناطیسی در فرایند الکتروریسی اعمال شود، جریان درون جت تحت تأثیر میدان مغناطیسی، نیروی مرکزگرایی تولید می کند که جهت آن به سمت کم شدن شعاع چرخه گردبادی است. در نتیجه پایداری فرایند الکتروریسی به طور قابل ملاحظه ای بهبود می یابد. اما این ایده در مقاله آنها تنها به طور نظری مطرح شده است [۲۳].

به منظور تولید نانو الیاف پلیمری، دستگاه های الکتروریسی جدیدی طراحی شده است؛ با این حال، مدل نظری واحدی برای توصیف فرایند الکتروریسی تحت نیروهای مختلف وجود ندارد. در پژوهشی که صورت گرفت مدلی نظری برای درک بهتر برخی از مولفه های فیزیکی ارائه شده است. این مدل از جت الکتروریسی تحت تأثیر میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی و نیروی ارتعاشی برای اولین بار به دست آمده است. طرح واره این فرایند در شکل ۱۹ نشان داده شده است [۲۴].

در تحقیق دیگری، با اعمال میدان مغناطیسی توسط سیم پیچ در فرایند الکتروریسی، مدل ریاضی گسسته ای از روند الکتروریسی مغناطیسی ارائه شده است. فرایند الکتروریسی با استفاده از میدان مغناطیسی در این پژوهش نیز مانند شکل ۱۹ است. در این مدل برای توصیف جت الکترومغناطیسی از مدل رنکر استفاده شده

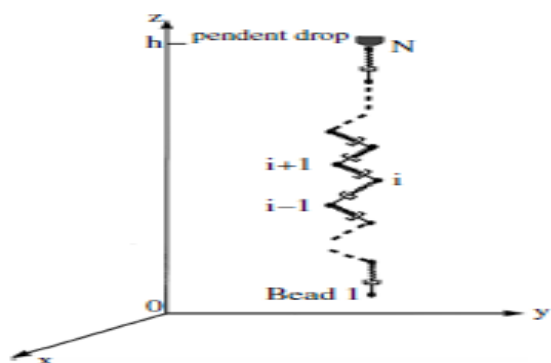


شکل ۱۸ (b) تحلیل مکانیکی الکتروریسی در حضور میدان مغناطیسی (c) نیروی اعمال شده از میدان مغناطیسی بر جت در فرایند الکتروریسی [۲۳].



شکل ۱۷ توزیع قطر الیاف الکتروریسی با شدت مغناطیسی مختلف [۱۹].





شکل ۲۰ طرح‌واره جت الکتروریسی [۲۵].

است. جت الکتروریسی با جرم  $m$  و مقدار شارژ  $e$  توسط عناصر گرانش و کشسان مطابق شکل ۲۰ شبیه‌سازی شده است.

مدل ریاضی گسسته ایجاد شده به صورت زیر است:

$$m = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = F_G + F_E + F_{ve} + F_B + F_q \quad (۳)$$

$F_i$  موقعیت جت

$F_C$  نیروی کولمبیک

$F_E$  نیروی میدان الکتریکی

$F_{ve}$  نیروی گرانش و کشسان

$F_B$  نیروی کشش سطحی

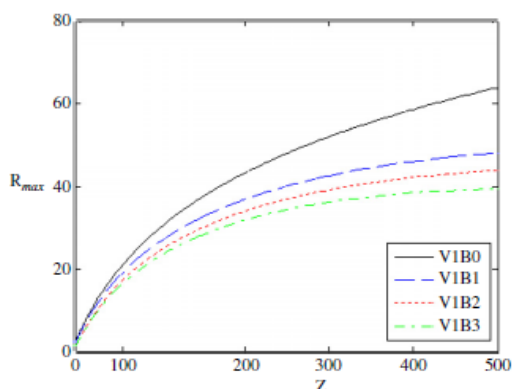
$F_q$  نیروی لورنتز

در این مدل تحلیل رفتار جت در حال حرکت نشان داده است که میدان مغناطیسی باعث ایجاد نیروی لورنتز در جت و کاهش ناپایداری جت شده است. روابط از نوسان جت و فاصله آن با جریان‌های مختلف تحریک به دست آمده است. از معادلات، نتیجه گرفته شده است که دامنه نوسان جت در حضور میدان مغناطیسی، کوچک‌تر از عدم حضور آن است. نتایج شبیه‌سازی در مقایسه با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که افزایش میدان مغناطیسی در فاصله مناسب بین افشانک و صفحه جمع‌کننده می‌تواند تأثیر بهتری بر روی نوسان جت داشته باشد. نتایج به دست آمده در شکل ۲۱ نشان داده

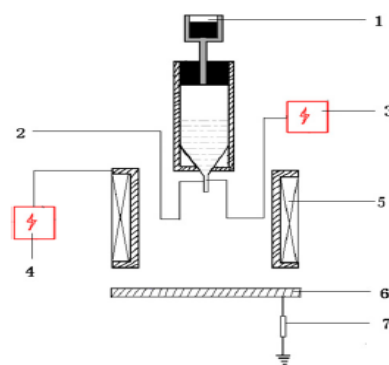
شده است [۲۵].

نتایج به دست آمده از شکل ۲۲ نیز نشان می‌دهد با افزایش جریان تحریک‌های مختلف در سیم‌پیچ که باعث اعمال میدان مغناطیسی قوی‌تر می‌شود، قطر جت الکتروریسی کاهش پیدا می‌کند. مقایسه نتایج با داده‌های تجربی نشان می‌دهد، شبیه‌سازی عددی مؤثر بوده و رویکرد استفاده از میدان مغناطیسی، روشی مؤثر برای کنترل بی‌ثباتی است.

رن ( $Ren$ ) و همکارانش نیروی مغناطیسی حاصل از شکل حرکت جت را به عنوان اثری پایدار بر فرایند الکتروریسی مطرح کردند. آن‌ها بیان کردند حرکت الیاف



شکل ۲۱ نمودار حداکثر نوسان جت و فاصله افشانک از صفحه جمع‌کننده با استفاده از جریان‌های مختلف ( $R$ ) حداکثر نوسان جت، ( $Z$ ) فاصله افشانک از صفحه جمع‌کننده، ( $V_1$ ) ولتاژ اعمال شده به میزان ۱۵ کیلوولت. B3-B2- B1-B0 جریان تحریک‌های مختلف که به ترتیب 4A-3A-2A-0A [۲۵].

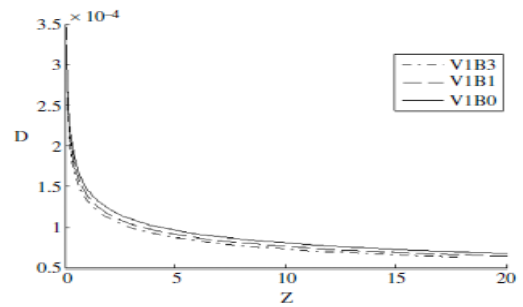


شکل ۱۹ طرح‌واره فرایند الکتروریسی در حضور میدان مغناطیسی (۱) پمپ، ۲. افشانک، ۳ و ۴. منابع ولتاژ، ۵. سیم‌پیچ، ۶. صفحه جمع‌کننده [۲۴].



جت الکتروریسی بعد از حرکت بر روی خط مستقیم، شروع به خمیدگی کرده، سپس در مسیر گردبادی حرکت می‌کند. هر قسمت خمیدگی، حامل جریانی است که میدان مغناطیسی در فضا ایجاد می‌کند و در عوض نیروهای مغناطیسی که توسط سایر لایه‌های جت القا شده، بر آن تأثیر می‌گذارند؛ بنابراین علاوه بر نیروهای الکتریکی، نیروهای مغناطیسی هم در آنجا وجود دارند. بر اساس یافته‌های رن و همکارانش در مورد شکل‌گیری حرکت گردابی جت، بخش خمیده جت تحت تأثیر میدان مغناطیسی در فضا به‌طور تصادفی حرکت نمی‌کند. با عمل کردن نیروهای جاذبه مغناطیسی، بخش‌های خمیده در جهت‌های یکسان، کنار هم قرار می‌گیرند. تحت تأثیر نیروهای مغناطیسی، بخش‌های خمیده دایره مانند لیف تمایل دارند که یکدیگر را در جهت جریان بپوشانند. نیروی حاصل از نیروی الکتریکی و نیروی حاصل از گرانش پلیم‌ر که مسیرهای گردبادی جت را می‌سازد، بزرگ و بزرگ‌تر می‌شود [۲۶].

حال اگر در چنین شرایطی، میدان مغناطیسی خارجی، هم‌چنان‌که در شکل ۲۴ الف ب دیده می‌شود در اطراف ناحیه الکتروریسی اعمال شود؛ آنگاه نیروهای اعمال‌شده به حلقه‌ای از نانوالیاف در حال ته‌نشین شدن به‌گونه‌ای که در شکل ۲۴ ج نشان داده شده، است. از آنجایی‌که جت الکتروریسی دارای دو قسمت یکی قسمت مستقیم (اهمیک) و دیگری قسمت مارپیچ است، بایستی این دو قسمت را به‌صورت مجزا از هم

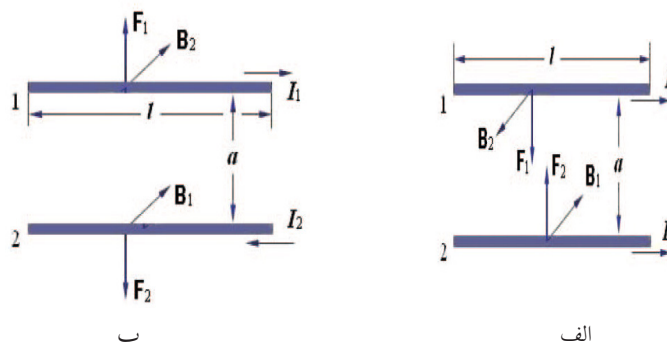


شکل ۲۲ روابط بین قطر جت و فاصله افشانک از صفحه جمع‌کننده با استفاده از جریان‌های مختلف. (D) قطر جت، (Z) فاصله افشانک از صفحه جمع‌کننده، (V) ولتاژ اعمال‌شده به میزان ۱۵ کیلوولت. B3-B2-B1-B0 جریان تحریک‌های مختلف که به ترتیب 4A-3A-2A-0A [۲۵].

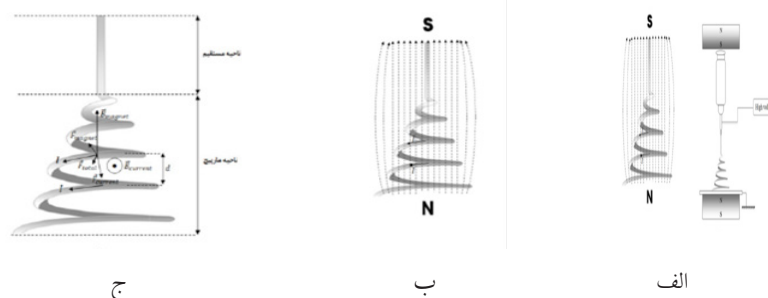
در طول مسیر الکتروریسی مانند مارپیچی مخروطی است؛ به طوری‌که فرایند الکتروریسی پایین‌ترین سطح انرژی را حفظ می‌کند.

مطابق اصول الکترومغناطیس، دو جریان الکتریکی نزدیک به هم، به یکدیگر نیروی مغناطیسی اعمال می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۲۳ مشاهده می‌شود، دو جریان مجزای طولانی نامحدود، مستقیم، موازی با فاصله  $d$  و جریان‌های  $I_1$  و  $I_2$  به‌طور هم‌جهت، به یکدیگر نیروی جاذبه وارد می‌کنند. جریان  $I_2$  میدان مغناطیس  $B_2$  را در محل جریان  $I_1$  ایجاد می‌کند. نیروی مغناطیسی بر طول  $l$  از جریان  $I_1$  برابر است با:

$$F_1 = I_1 l \times B_2$$



شکل ۲۳ نیروهای مغناطیسی ناشی از جریان‌های نزدیک به هم. الف) دو جریان موازی هم‌جهت ب) دو جریان موازی غیرهم‌جهت [۲۶].



شکل ۲۴ الف) طرح واره الکترونیسی تحت میدان مغناطیسی خارجی. ب) خطوط میدان مغناطیسی خارجی. ج) نیروهای مغناطیسی وارد بر نانویاف در حین الکترونیسی [۲۶].

و بی ثباتی جریان گردابی شود. پس از اصلاح بی ثباتی تا حد امکان، نشان داده شد که اعمال میدان مغناطیسی به صورت عمود تا حد زیادی باعث تنظیم جت پلیمری بر روی جمع کننده می شود [۲۷].

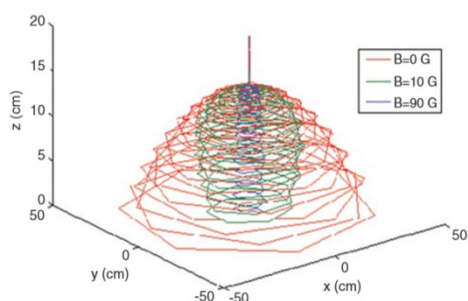
هانگ و همکارانش مدل الکترونیسی بدون سوزن برای تولید نانو یاف مغناطیسی از پلیمر PVP و نانوذرات  $Fe_3O_4$  تحت تأثیر میدان مغناطیسی و الکتریکی به صورت همزمان ارائه دادند. نتایج حاصل نشان داد مخروط تیلور خروجی بی ثبات را می توان تحت تأثیر میدان مغناطیسی قرارداد. هر دو میدان مغناطیسی و الکتریکی بر روی ناپایداری مخروط تأثیر داشتند و باعث کشیده شدن جت سیال می شدند. جت سیالی که از روش الکترونیسی بدون سوزن تولید می شود نازک تر

مورد بررسی قرارداد. در قسمت اهمیت به دلیل آنکه که جریان بار الکتریکی بر روی پلیمر سیال با میدان الکتریکی خارجی در یک راستا است، هیچ نیرویی از طرف میدان خارجی به آن وارد نمی شود اما در قسمت مارپیچ هم چنان که در شکل ۲۴ ج نشان داده شده نیروی  $F_{total}$  به هر حلقه از یاف وارد می شود که این نیرو بر ایند نیروهای  $F_{current}$  (نیرویی که میدان حاصل از جریان به بار وارد می کند) و نیروی  $F_{magnet}$  (نیرویی که میدان مغناطیسی به بار وارد می کند) که اندازه این نیرو برابر است با:

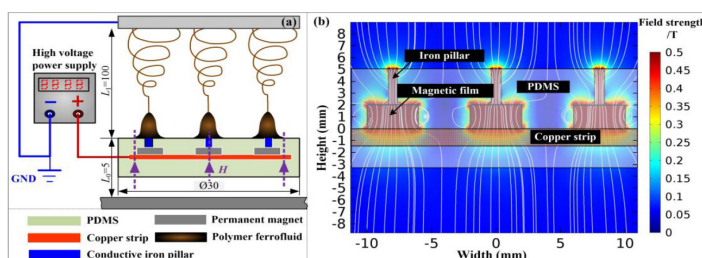
$$F_1 = I_1 I_2 B_2 = I_1 I_2 (\mu_0 I_2 / 2\pi d) = I \mu_0 I_1 I_2 / 2\pi d$$

همان طور که در شکل ۲۴ ج مشاهده می شود نیروی نهایی اعمال شده به هر حلقه لیف در جهتی است که سبب می شود شعاع حلقه مارپیچ کاهش یافته، در نتیجه شعاع نشست شبکه کم شود [۲۶].

از آنجایی که یکی از مشکلات اساسی در تولید نانو یاف، توزیع غیر قابل پیش بینی آن ها است در پژوهشی که در سال ۲۰۱۴ صورت گرفت مدلی ریاضی برای فرایند الکترونیسی مغناطیسی بر اساس مجموعه ای از معادلات ارائه شد. سپس با توجه به مدل به دست آمده رفتار جت مولکولی در روش رانگ-کاتا (Rung-Kutta) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. فرض بر این بود که جت، متشکل از تعدادی از ذرات گسسته متصل به بخش های گرانروی است. همان طور که در شکل ۲۵ نشان داده شده است نتایج نشان داد که اعمال میدان مغناطیسی مناسب می تواند به طور قابل توجهی باعث کاهش شعاع



شکل ۲۵ مسیر کامل جت برای شدت های مختلف مغناطیسی (MF) [۲۷].



شکل ۲۶ طرح واره و مدل المان محدود انجام شده برای ریسندگی بدون نازل تحت میدان مغناطیسی [۲۸].

تغییر شکل می‌دهد. نحوه چینش المان‌ها و تصویری از سامانه الکتروریسی در حال کار در شکل ۲۸ نشان داده شده است [۲۹].

### ۳-۳ تأثیر الکتروود پایه

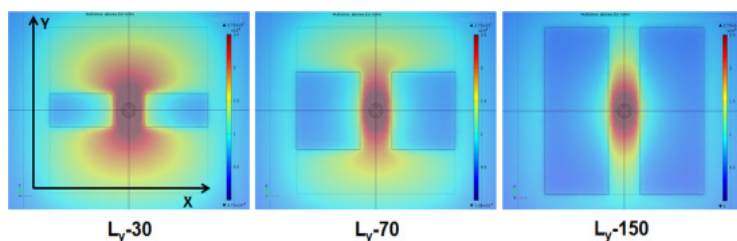
در پژوهش‌های مختلفی با استفاده از الکتروود پایه، نحوه قرارگیری جت بر روی جمع‌کننده و نحوه و میزان ولتاژ اعمالی در حین فرایند الکتروریسی مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج حاصل نشان می‌دهد استفاده از الکتروود پایه باعث ایجاد میدان یکنواخت‌تر و همچنین جت الکتروریسی پایدارتر می‌شود. همچنین با توجه به نتایج حاصل از تغییر اندازه قطر الکتروود پایه که در جدول ۳ نشان داده شده است با افزایش اندازه دیسک، میزان رسوب در نرخ ثابت ۰/۵ میلی لیتر در ساعت کاهش پیدا می‌کند.

همچنین دریافتند که با افزایش میزان ولتاژ ثابت و افزایش قطر الکتروود پایه ممکن است به دلیل قدرت نامناسب میدان الکتریکی برای غلبه بر کشش سطحی محلول اصلاً هیچ جتی تشکیل نشود. همچنین نتایج

شده و در نهایت به عنوان نانو الیاف مغناطیسی روی جمع‌کننده جمع‌آوری می‌شود. نانوالیاف تهیه شده توسط روش الکتروریسی بدون سوزن، ریزساختار مشابهی را در مقایسه با الکتروریسی معمول نشان می‌دهند. ذرات  $Fe_3O_4$  در داخل و بر روی سطح الیاف پخش شده‌اند. با توجه به نتایج آزمایش، میانگین قطر نانوالیاف تولیدی  $258 \pm 557 \text{ nm}$ ،  $340 \pm 645 \text{ nm}$ ،  $249 \pm 464 \text{ nm}$  برای غلظت‌های  $0/2 \text{ g/ml}$   $Fe_3O_4$  بدون سوزن،  $0/25 \text{ g/ml}$  بدون سوزن و  $0/2 \text{ g/ml}$  با سوزن است که در شکل ۲۶ نشان داده شده است [۲۸].

### ۳-۲ تغییر شکل میدان مغناطیسی

هوانگ و همکاران (Hwang) با استفاده از قطعه‌هایی به ابعاد  $30 \times 70 \times 70$ ، از جنس پلاستیک اکریلیک که به صورت موازی و با فاصله هوایی مابین رشته‌ساز و جمع‌کننده قرار گرفته بود، میدان الکتریکی را تغییر شکل دادند. بر اساس مدل‌سازی میدان انجام شده شکل ۲۷ با قرار دادن قطعه‌ها در ناحیه الکتروریسی میدان از نمای بالا از حالت دایره‌ای به حالت بیضی



شکل ۲۷ مدل‌سازی تغییر شکل میدان الکتریکی در حضور قطعه‌های عایق اکریلیکی [۲۹].

جدول ۳ مقایسه قطر ناحیه رسوب نانوالیاف (cm) با تغییر قطر الکترودها دیسکی در فاصله ولتاژ مختلف در حین فرایند الکتروریسی پلی اکریلونیتریل (PAN-Polyacrylonitrile)

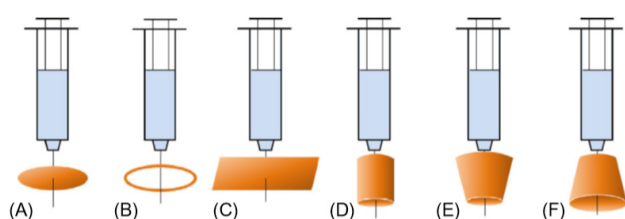
فاصله الکتروریسی (سانتی متر)	۶			۱۲			۱۸		
	۱۲	۱۶	۲۰	۱۲	۱۶	۲۰	۱۲	۱۶	۲۰
ولتاژ اعمالی (کیلوولت)	۱۲	۱۶	۲۰	۱۲	۱۶	۲۰	۱۲	۱۶	۲۰
قطر دیسک (۲سانتی متر)	۴	۳/۵	۳/۲	۹	۷	۵/۵	۱۱/۵	۱۱/۵	۹
قطر دیسک (۴سانتی متر)	۲/۹	۲/۵	۲/۵	۵	۵/۵	۵/۵	۴/۵	۵	۶/۵
قطر دیسک (۶سانتی متر)	۲/۳	۲/۴	۱	۴	۳	۴	-	۴/۵	۶
قطر دیسک (۸سانتی متر)	۰/۵	۱/۱	۱	۱/۵	۲	۲/۵	-	۴/۵	۶

پایه استوانه‌ای شکل است [۳۵-۳۹]. در شکل ۲۹ تأثیر الکترودها پایه در شکل‌های مختلف بر روی جت الکتروریسی نشان داده شده است.

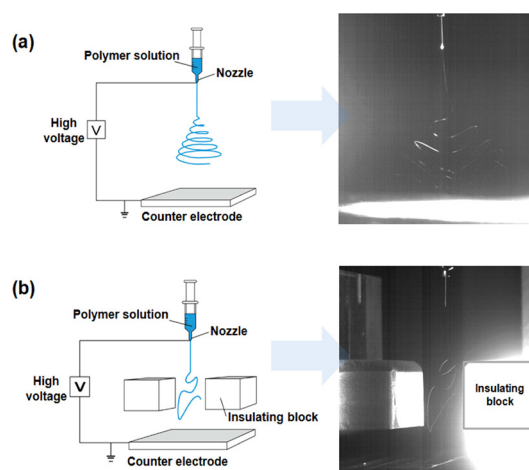
همچنین در تحقیق‌های دیگری با قراردادن الکترودهای مختلف با ولتاژهای متفاوت در مسیر حرکت جت، سعی بر کنترل مسیر و رسوب آن دارند که نمونه‌ای از آن‌ها استفاده از صفحه آلومینیومی مستطیل شکل با ولتاژ مشابه جت است که در فاصله ۵ سانتی متری از نوک افشانک قرار گرفته، باعث منحرف شدن جت سیال و دور شدن آن از صفحه آلومینیومی می‌شود و طبق گزارش، تأثیر کمی بر کنترل رسوب جت دارد که در شکل (A) ۳۰ نشان داده شده است [۳۱]. به همین دلیل برای تأثیرگذاری بیشتر بر کنترل مسیر جت مطابق شکل (B) ۳۰ از دو صفحه با ولتاژ مشابه جت در دو طرف مسیر حرکت جت و افشانک استفاده کردند که رسوب جت در این حالت عمدتاً در محدوده بین

حاصل نشان داده است که با استفاده از الکترودها پایه باعث افزایش ولتاژ اعمالی برای الکتروریسی می‌شود؛ ولی تأثیری بر ریزساختار سطح نانوالیاف ندارد و شاید تأثیر اندکی بر قطر الیاف الکتروریسی شده داشته باشد [۳۰-۳۱-۳۲]. همچنین شکل الکترودها پایه نیز بر فرایند الکتروریسی تأثیرگذار است. چنانچه الکترودها پایه دیسکی باشد باعث هدایت بهتر و کاهش منطقه رسوب می‌شود [۳۰، ۳۱ و ۳۳].

در صورت استفاده از الکترودها حلقه‌ای شکل، شروع شکل‌گیری جت در فاصله بیشتری از نوک افشانک اتفاق می‌افتد و استفاده از آن برای کنترل جت در مرحله آغازین پیشنهاد می‌شود [۳۰-۳۴]. بهترین نوع الکترودها پایه برای ایجاد پایدارترین جت الکتروریسی، الکترودها



شکل ۲۹ اشکال مختلف الکترودها پایه: (A) دیسکی شکل [۳۰-۳۱-۳۳]، (B) حلقه‌ای شکل [۳۰-۳۴]، (C) صفحه‌ای شکل [۳۵-۳۸]، (D) استوانه‌ای شکل [۳۶-۳۷] و (E, F) مخروطی شکل [۳۶-۳۷].

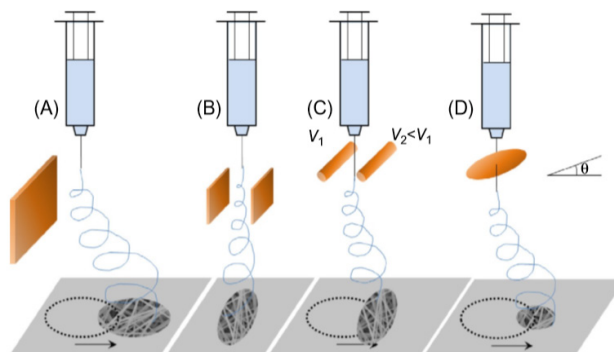


شکل ۲۸ طرح‌واره و تصویری از نحوه چینی الکتروریسی پایه و الکتروریسی با هدایت میدان الکتریکی توسط قطعه‌های عایق [۲۹].

روی جمع کننده تأثیر دارد که در شکل (D) نشان داده شده است [۳۱-۴۲].

#### ۴ نتیجه گیری

با مرور پژوهش های انجام شده درباره تأثیر عوامل خارجی بر ریزساختار الیاف در حین فرایند الکترورسی مشخص شد که با استفاده از میدان مغناطیسی و تغییر شدت آن می توان فرایند الکترورسی کنترل شده تری انجام داد و همچنین می توان آرایش یافتگی و قطر الیاف تولیدی توسط این فرایند را کنترل کرد؛ همچنین، با بررسی تحقیقاتی که در آن اثر الکتروود پایه بر فرایند الکترورسی را مورد بررسی قرار دادند نتیجه گرفته شد که در صورت استفاده از الکتروود پایه، میدان یکنواخت تری ایجاد می شود و جت الکترورسی پایدارتری تولید می شود که به همین دلیل می توان نحوه رسوب نانوالیاف را بر روی بستر جمع کننده کنترل کرد. همچنین از دیگر نتایج بدست آمده از این تحقیقات می توان به این مورد اشاره کرد که در صورت استفاده از الکتروود پایه نیاز به ولتاژ اعمالی بیشتری خواهد بود ولی تأثیر کمی بر ریزساختار نهایی نانو الیاف خواهد داشت.



شکل ۳۰ (A) میدان الکتریکی عرضی برای انحراف [۳۱] (B) [۳۱-۴۲-۴۱] و (C D) کنترل و جابه جایی مسیر حرکت جت و منطقه رسوب نانوالیاف [۳۱-۴۲].

دو صفحه محدود شده است [۳۱، ۴۰ و ۴۱]. همین طور می توان با تغییر اندازه میدان و فاصله صفحات یا پتانسیل آن ها نحوه رسوب نانو الیاف را کنترل کرد [۴۱-۴۲]. در نمونه مشابه دیگری با استفاده از دو جفت الکتروود با پتانسیل های مختلف، شکل منطقه رسوب به صورت خطی درآمده، بیضی شکل می شود و به سمت الکتروود پتانسیل بیشتر کشیده می شود. همچنین زاویه قرارگیری الکتروود پایه بر نحوه قرارگیری رسوب بر

## مراجع

1. Sill T. J., and von Recum, H. A. Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering, *J. Biomaterials.*, 29, 1989-2006, **2008**.
2. Ignatova M., Rashkov I., and Manolova N., Drug-loaded Electrospun Materials in Wound-Dressing Applications and in Local Cancer Treatment, *J. Expert Opinion on Drug Delivery.*, 10, 469- 483, **2013**.
3. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W. E., Lim T. C. and Ma Z., An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **2005**
4. Balta A.B., Development of Natural Compound-Loaded Nanofibers by Electrospinning., MSc Thesis, İzmir Institute of Technology, Turkey, **2010**.
5. Durney Carl H., and Johnson Curtis C., Introduction to Modern Electromagnetics. McGraw Hill Financial, Iran, ISBN 0-07-018388-0, **1969**.
6. Payvandy P., Latifi M., and Agha-Mirsalim M., Interlacing Metallic Filaments by Rotational Permanent Magnetic Field, *J.Fibers and Polymers.*, 9, 583-587, **2008**.
7. Payvandy P., Latifi M., Agha-Mirsalim M., and Shokrolahi-Moghani J., Rotational Electro-Magnetic Field Aided False Twisting of Metallic Filaments, *J. Textile Institute.*, 101, 514-519, **2010**.
8. Reneker D. H., Kataphinan W., Theron A., Zussman E., & Yarin A. L. Nanofiber Garlands of Polycaprolactone by Electrospinning., *Polymer*, 43, 6785-6794, **2002**.
9. Liu Y., Zhang X., Xia Y., and Yang H., Magnetic Field Assisted Electrospinning of Aligned Straight and Wavy Polymeric Nanofibers, *J. Advanced Materials.*, 22, 2454-2457, **2010**.
10. Yang D., Zhang J., Zhang J., and Nie J., Aligned Electrospun Nanofibers Induced by Magnetic Field, *J. Applied Polymer Science.*, 110, 3368-3372, **2008**.
11. Liu H. Y., Xu L., Tang X. P., and Sun Z. Q., Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles on Magnetic Electrospun Nanofibers, *J. Textile Institute.*, 106, 503-509, **2015**.
۱۲. م. جمشیدیان، پ. پیوندی، م. هادی زاده، م. لطیفی، اولین کنفرانس ملی علوم و فناوری نانو، طراحی روشی نوین جهت کنترل فرایند الکترونانوریسی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، کنفرانس ملی علوم و فناوری نانو، یزد، ۱۳۸۹.
۱۳. م. خواص، پ. پیوندی، م.ع. توانایی، یازدهمین کنفرانس ملی نساجی، بررسی تأثیر میدان مغناطیسی بر ریزساختار نانو الیاف در فرایند الکترونوریسی، کنفرانس ملی نساجی، گیلان، ۱۳۹۷.
۱۴. م. خواص، «بررسی تأثیر میدان مغناطیسی بر ریزساختار نانو الیاف در فرایند الکترونوریسی»، کارشناسی ارشد، دانشگاه یزد، ۱۳۹۷.
15. Liu H.Y., Xu L., Tang X.P., and Sun Z. Q., Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles on Magnetic Electrospun Nanofibers, *The Journal of The Textile Institute*, 106, 503-509, **2015**.
16. Xu J., Liu X., Zhang Z., Wang L., Tan R., and Zhang D. Controllable Generation of Nanofibers Through a Magnetic-Field-Assisted Electrospinning Design, *Materials Letters*, 247, 19-24, **2019**.
17. Roskov K. E., Atkinson J. E., Bronstein L. M., and Sponatak R. J., Magnetic Field-Induced Alignment of Nanoparticles in Electrospun Microfibers, *J.RSC Advances.*, 2, 4603-4607, **2012**.
18. Sanchez J. A. G., Furlan R., Valle R. L., Valle P., and da Silva A. N. R., Influence of a Magnetic Field in the Electrospinning of Nanofibers Using Solutions with PVDF, DMF, Acetone and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, in 28th Symposium on Microelectronics Technology and Devices., Brazil, **2013**.
19. Liu H. Y., Xu L., and Si N., Effect of Magnetic Intensity on Diameter of Charged jets in Electrospinning, *J. Thermal Science.*, 18, 1451-1454, **2014**.
20. Reneker D.H., Yarin A.L., Fong h., Koobhongse s., Bending Instability of Electrically Charged Liquid jets of Polymer Solutions in Electrospinning, *J. Applied Physics.*, 87, 4531-4547, **2000**.
21. Yarin A. L., Koombhongse S., and Reneker D. H., Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers, *J. Applied Physics.*, 89, 3018-3026, **2001**.
22. He J.-H. and Y.-Q. Wan., Allometric Scaling and Instability in Electrospinning, *J. Nonlinear Sciences and Numerical Simulation.*, 5, 243-252, **2004**.
23. Wu Y., Yu J. Y., He J. H., and Wan Y. Q., Controlling Stability of the Electrospun Fiber by Magnetic Field, *J. Chaos, Solitons & Fractals.*, 32, 5-7, **2007**.
24. Xu L., A Mathematical Model for Electrospinning Process under Coupled Field Forces, *J. Chaos, Solitons & Fractals.*, 42, 1463-1465, **2009**.
25. Xu L., Wu Y., and Nawaz Y., Numerical Study of Magnetic Electrospinning Processes, *J. Computers & Mathematics with Applications.*, 61, 2116-2119, **2011**.
26. Ren Z. F., Liu B. Z., Liu G. Q., Kang Y. X., Fan H. Y., and Li, H. M., Effect of Magnetic Force on Stability of the Electrospinning Process, *J. Textile Institute.*, 101, 571-574, **2010**.
27. Badiyan, S. S., and Janmaleki, M., Nanofiber Formation in



- the Presence of an External Magnetic Field in Electrospinning, *J. Polymer Engineering*, 35, 587-596, **2015**.
28. Huang W., Liu B., Chen Z., Wang H., Ren L., Jiao J., and Jiang L., Fabrication of Magnetic Nanofibers by Needleless Electrospinning from a Self-assembling Polymer Ferrofluid Cone Array, *J. Nanomaterials*, 7, 277, **2017**.
29. Hwang W., Pang C., and Chae H., Fabrication of Aligned Nanofibers by Electric-Field-Controlled Electrospinning: Insulating-Block Method, *Nanotechnology*, 27, 435301, **2016**.
30. Yousefzadeh M., Ramakrishna S., Modeling Performance of Electrospun Nanofibers and Nanofibrous Assemblies, *In Electrospun Nanofibers*, 13, 303-337, **2017**.
31. Bunyan N.N., Julie C., Chen I., and Farboodmanesh S. Electrostatic Effects on Electrospun Fiber Deposition and Alignment. *In ACS Symposium Series*, 918, 106-120, **2006**.
32. Yang Y., Jia Z., Liu J., Li Q., Hou L., Wang L., and Guan Z. Effect of Electric Field Distribution Uniformity on Electrospinning, *Journal of Applied Physics*, 103, 104307-11, **2008**.
33. Shin Y. M., Hohman M. M., Brenner M. P., and Rutledge G. Experimental Characterization of Electrospinning: the Electrically Forced Jet and Instabilities, *Polymer*, 42, 09955-09967, **2001**.
34. Buttafoco L., Kolkman N. G., Engbers-Buijtenhuijs P., Poot A. A., Dijkstra P. J., Vermes I., and Feijen J., Electrospinning of Collagen and Elastin for Tissue Engineering Applications. *Biomaterials*, 27, 724-734, **2006**.
35. Santos J., Fernández M., Fontecha J., Matatagui D., Sayago I., Horrillo M., and Gracia I., Nanocrystalline Tin Oxide Nanofibers Deposited by a Novel Focused Electrospinning Method. Application to the Detection of TATP Precursors, *Sensors*, 14, 24231-24243, **2014**.
36. Kim G. H., Electrospinning Process using Field/Controllable Electrodes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 1426-1433, **2006**.
37. Kim G. H., Han H., Park J. H., and Kim W. D. An Applicable Electrospinning Process for Fabricating a Mechanically Improved Nanofiber mat. *Polymer Engineering & Science*, 47, 707-712, **2007**.
38. Kim G. H., Electrospun PCL Nanofibers with Anisotropic Mechanical Properties as a Biomedical Scaffold, *Biomedical Materials*, 3, 025010, **2008**.
39. Lee H., Yoon H., and Kim G. Highly Oriented Electrospun Polycaprolactone Micro/Nanofibers Prepared by a Field-Controllable Electrode and Rotating Collector, *Applied Physics A*, 97, 559, **2009**.
40. Doshi J., and Reneker D. H., Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers, *Journal of Electrostatics*, 35, 151-160, **1995**.
41. Arras M. M., Grasl C., Bergmeister H., and Schima H., Electrospinning of Aligned Fibers with Adjustable Orientation using Auxiliary Electrodes, *Science and Technology of Advanced Materials*, 13, 035008, **2012**.
42. Nurfaizey A. H., Stanger J., Tucker N., Buunk N., Wood A. R., and Staiger M. P., Control of Spatial Deposition of Electrospun Fiber Using Electric Field Manipulation, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9, 155-163, **2014**.



## واژه‌های کلیدی:

شبکه‌های پلیمری درهم  
تنیده  
میرایی صوتی  
دمای انتقال شیشه‌ای

# عوامل موثر بر میرایی صوتی شبکه‌های پلیمری درهم تنیده (IPN)

سید محمد صادق جعفری علوی<sup>۱</sup>، زهرا مقصود<sup>\*</sup>

<sup>۱</sup> مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

## چکیده ...

امروزه با گسترش کارخانجات و وسایل نقلیه، کنترل آلودگی صوتی اهمیت زیادی پیدا کرده است. آلودگی صوتی سبب آسیب رساندن به انسان و آرامش او می‌شود. یکی از بهترین روش‌ها برای کنترل صدا، استفاده از پلیمرها است. در سال‌های اخیر استفاده از سامانه‌های پلیمری به ویژه شبکه‌های پلیمری درهم تنیده (Interpenetrating Polymer Network (IPN)) در ساخت مواد جاذب صدا مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این مطالعه بررسی عوامل موثر بر قدرت میرایی صوتی IPN از جمله اجزای تشکیل دهنده IPN، نسبت اجزای تشکیل دهنده IPN، قطبیت، نوع و مقدار آغازگر، محیط سنتز، بافر، نوع و مقدار عامل شبکه‌ای کننده، ترتیب خوراک‌دهی، نوع IPN، عامل انتقال به زنجیر و غیره است.

<sup>\*</sup>پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maghsoud@um.ac.ir

## ۱ مقدمه

امروزه با گسترش شهرنشینی و به تبع آن افزایش وسایل نقلیه، آلودگی صوتی به یکی از معضلات جوامع بشری تبدیل شده است. تحقیقات انجام شده در مورد تأثیر آلودگی صوتی بر سلامتی انسان توسط موسسه سوئیسی (TPH (Swiss Tropical and Public Health Institute در سال ۲۰۱۸ نشان می‌دهد به ازای هر ۱۰ دسی بل افزایش در سطح متوسط فشار صدا، احتمال خطر حمله قلبی به میزان ۲ تا ۳/۴ درصد افزایش می‌یابد [۱]. به همین منظور امروزه استفاده از میراگرهای صوتی نسبت به گذشته اهمیت بیشتری پیدا کرده است. به منظور کاهش صدا در مکان‌های مختلف از روش‌ها و مواد متنوعی استفاده می‌شود که در این بین پلیمرها کاربرد گسترده‌تری دارند. پلیمرها به دلیل رفتار گرانبوکشسان به ویژه نزدیک دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) (Glass Transition Temperature) به عنوان جاذب امواج مکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. دمای انتقال شیشه‌ای برای پلیمر، نقطه شروع حرکت هماهنگ زنجیرها است. ناحیه انتقال شیشه‌ای نقش مهمی در عملکرد پلیمرها به خصوص در زمینه میرایی صوتی و لرزش ایفا می‌کند و پلیمرها در این ناحیه بیشترین میزان میرایی را از خود نشان می‌دهند. یکی از مشکلات مربوط به استفاده از جورپلیمرها در کاربرد میرایی، محدوده دمای انتقال شیشه‌ای نسبتاً باریک آن‌ها (در حدود ۲۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد) است. حال آن‌که پلیمری برای کاربردهای میرایی صوتی مناسب است که بازه دمای میرایی موثر آن حداقل ۶۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد باشد. به منظور افزایش بازه میرایی موثر، از سامانه‌های پلیمری چندجزئی استفاده می‌شود که در این بین شبکه‌های پلیمری درهم تنیده (IPN) بیشترین بازه جذب را نشان می‌دهند. بنابراین ساخت پوشش‌های پلیمری با ساختار IPN می‌تواند در جذب و کاهش صداهای ناخواسته بسیار موثر و مفید باشد. در شکل ۱ با وجود ترکیب شیمیایی یکسان، محدوده انتقال شیشه‌ای برای IPN پهنای بیشتری نسبت به کوپلیمر دارد. مولفه‌های مورد استفاده برای توصیف خواص گرانبوکشسان مواد پلیمری شامل مدول ذخیره ( $E''$ ) (Loss Modulus)، مدول اتلافی ( $E'$ ) (Storage Modulus) و فاکتور اتلاف ( $\tan \delta = E''/E'$ ) است. در ناحیه انتقال شیشه‌ای، مدول ذخیره کاهش ولی مدول

اتلافی و فاکتور اتلاف به بیشینه مقدار خود می‌رسند. فاکتور اتلاف ( $\tan \delta$ ) معیاری برای کمی کردن خاصیت اتلافی در پلیمرها است. برای میراگرها فاکتور اتلاف بالای ۰/۳ مناسب است [۲].

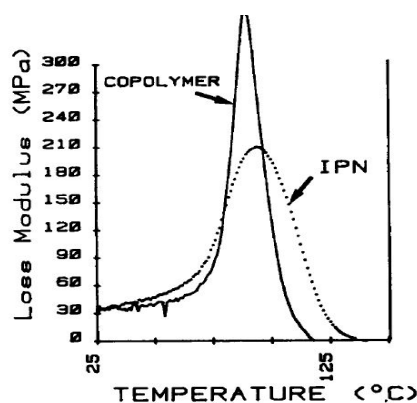
انتشار امواج صوتی در پلیمر جامد می‌تواند با دو مولفه سرعت و جذب صوت مشخص شود. سرعت صوت، فاصله‌ای است که موج صوتی در مدت زمان یک ثانیه در محیط می‌پیماید. واحد سرعت صوت، متربرثانیه است و با نماد  $u$  نشان داده می‌شود. جذب یا میرایی صوت، معیاری برای اتلاف انرژی موج صوت به صورت انرژی جنبشی یا گرما در هنگام عبور از محیط است. واحد جذب صوت، دسی بل بر متر ( $\text{dB/m}$ ) است و با نماد  $\alpha$  نشان داده می‌شود. بدیهی است که انرژی حرارتی تولید شده به دلیل کم بودن توان انرژی صوتی، بسیار اندک است. طبق معادله ۱ فاکتور اتلاف با جذب صوت رابطه مستقیم دارد:

$$\alpha \lambda = 8.686\pi \tan \delta \quad (1)$$

در این معادله  $\lambda$  طول موج صوت است. بنابراین با افزایش فاکتور اتلاف، جذب صوت نیز افزایش می‌یابد [۳].

## ۲ تعریف شبکه‌های پلیمری درهم تنیده (IPN)

به ترکیب دو یا چند پلیمر در شکل شبکه‌ای که حداقل یکی در حضور دیگری بلافاصله سنتز یا



شکل ۱ منحنی مدول اتلافی بر حسب دما برای IPN و کوپلیمر بر پایه استایرن-بوتیل متاکریلات در فرکانس ۱۱۰ هرتز [۲].

#### ۴ عوامل موثر بر میرایی IPNها

عوامل زیادی بر میرایی IPNها تأثیرگذار است که از جمله می‌توان به اجزای تشکیل دهنده IPN، نسبت اجزای تشکیل دهنده IPN، قطبیت، نوع و مقدار آغازگر، محیط سنتز، بافر، نوع و مقدار عامل شبکه‌ای کننده، ترتیب خوراک‌دهی، نوع ساختار، عامل انتقال به زنجیر، اضافه کردن پرکننده و غیره اشاره کرد. در ادامه هر یک از عوامل یاد شده مورد بررسی قرار گرفته است.

#### ۴-۱ نوع ساختار

IPNها دارای ساختارهای متنوعی مانند ساختارهای متخلخل، گرادیانی، آمیزه و شاخه‌دار هستند. نوع ساختار، بر شدت میرایی اثر دارد.

#### ۴-۱-۱ ساختار متخلخل

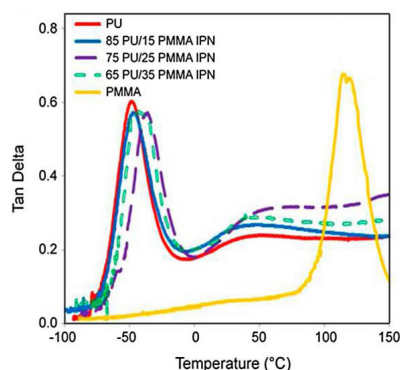
به منظور بهبود جذب امواج صوتی توسط جامدات گرانبه‌کشان می‌توان از مواد گرانبه‌کشان با ساختار متخلخل استفاده کرد. مولکول‌های هوای مرتعش شده توسط امواج صوتی با نفوذ در تخلخل‌ها و ایجاد اصطکاک با سطح حفره‌ها، انرژی صوتی را به انرژی حرارتی تبدیل و به صورت گرما اتلاف می‌کنند. مواد متخلخل بسته به نوع کاربرد آن‌ها دارای حفره‌هایی با اندازه و تراکم مختلف هستند. روش اسفنج‌سازی ساده‌ترین و رایج‌ترین روش برای سنتز پلیمرهای متخلخل است [۸ و ۹].

به منظور بررسی اثر ساختار متخلخل بر میرایی IPNها، IPN بر پایه پلی‌یورتان (Polyurethane) - پلی‌متیل-متاکریلات (PU/PMMA) (Poly(Methyl Methacrylate)) به دو صورت فیلم و اسفنج IPN سنتز شده‌اند. روش سنتز اسفنج IPN تقریباً مشابه روش سنتز فیلم IPN است و تنها تفاوت آن، اضافه کردن عامل کف‌زای آزودی-کربن‌آمید (Azodicarbonamide(ADCA)) در مرحله پایانی سنتز است. بر روی هر دو ساختار که با نسبت‌های وزنی مختلف تهیه شده، آزمون‌های دینامیکی - مکانیکی (Dynamic Mechanical Analysis(DMA)) (برای تعیین محدوده دمای میرایی  $(\tan \delta > 0.3)$ ) و لوله‌امپدانس (برای تعیین ضریب جذب صوت در فرکانس‌های مختلف) انجام شده است. وجود ساختار متخلخل باعث افزایش محدوده دمای میرایی می‌شود. در IPNهای با

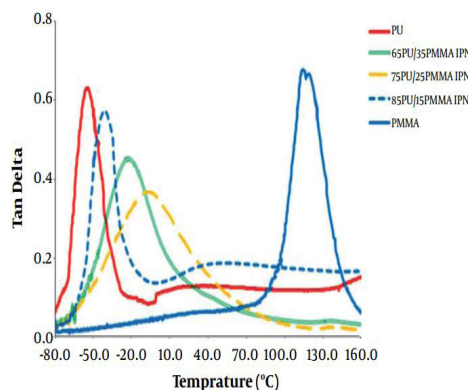
شبکه‌ای (Cross-linked) شود، شبکه‌های پلیمری درهم‌تنیده می‌گویند [۴]. IPNها به شش دسته ترتیبی (Sequential)، هم‌زمان (Simultaneous)، لاتکس (Latex)، گرادیان (Gradient)، گرمانرم (Thermoplastic) و نیمه-گرادیان (Semi-IPN) تقسیم می‌شوند. در IPN ترتیبی ابتدا مونومر لایه اول سنتز و شبکه‌ای می‌شود. سپس مونومر لایه دوم به همراه آغازگر (Initiator) و عامل شبکه‌ای کننده (Crosslinker) به سامانه اضافه و سنتز درجا (In situ) انجام می‌شود. در روش هم‌زمان، محلول مونومر لایه اول و لایه دوم به همراه عامل شبکه‌ای کننده به سامانه اضافه و سنتز هم‌زمان انجام می‌شود [۵]. در سنتز IPNهای لاتکس هر ذره به صورت میکرو IPN عمل می‌کند که اغلب از ساختار هسته-پوسته (Core-Shell) برخوردارند. در IPNهای گرمانرم، پیوندهای عرضی فیزیکی به جای پیوندهای عرضی شیمیایی ایجاد می‌شود. چنین مخلوط‌هایی رفتار دوگانه از خود نشان می‌دهند؛ مثلاً در شرایط محیطی شبیه گرماسخت‌ها (Thermoset) و در دماهای بالا مانند گرمانرم‌ها رفتار می‌کنند. در IPN گرادیان، ترکیب اجزای تشکیل دهنده یا چگالی پیوند عرضی مواد از نقطه‌ای به نقطه‌ی دیگر در سطح ماکروسکوپی متفاوت است. این کار با تورم شبکه اول به وسیله مونومر شبکه دوم در زمان معینی انجام می‌شود و سنتز قبل از به تعادل رسیدن مجموعه صورت می‌گیرد. این روش اجازه می‌دهد تا غلظت بالایی از شبکه اول در یک سطح و غلظت بالایی از شبکه دوم در سطح دیگری ایجاد و گرادیان غلظت در سراسر توده تشکیل شود. در نیمه IPN یا شبه IPN یکی از لایه‌ها (پلیمر) شبکه‌ای و دیگری خطی یا شاخه‌دار است [۶].

#### ۳ روش‌های میرایی پلیمرها

برای پلیمرها دو روش میرایی کششی (Extensional Damping) و میرایی لایه محدودشده (Constrained layer Damping) وجود دارد. میرایی کششی، پوششی سطحی از ماده گرانبه‌کشان بر روی بستر ارتعاشی است. این روش به اندازه روش میرایی لایه محدود موثر نیست، اما اعمال آن ارزان‌تر است. لایه محدود علاوه بر اتلاف انرژی‌های خمشی و کششی، انرژی برشی را نیز اتلاف می‌کند. سامانه‌های کششی در دماهای پایین (بسامدهای بالا) و سامانه‌های لایه میرایی محدود در دماهای بالا (بسامدهای پایین) عملکرد بهتری دارند [۷].



(ب)



(الف)

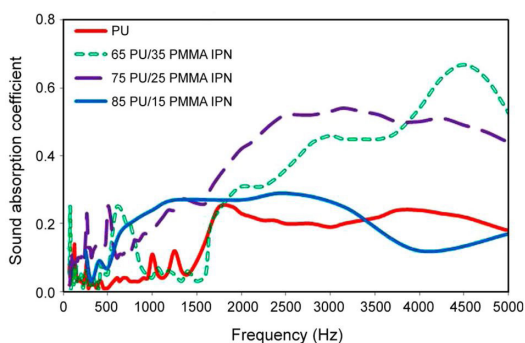
شکل ۲ منحنی  $\tan \delta$  برحسب دما برای فیلم های IPN بر پایه پلی یورتان-پلی متیل متاکریلات (الف) و اسفنج های IPN پلی یورتان-پلی-متیل متاکریلات (ب) در نسبت های وزنی مختلف [۸ و ۹]

با همان نسبت وزنی، بیشترین ضریب جذب صوت حدوداً ۰/۲۵ است [۸ و ۹].

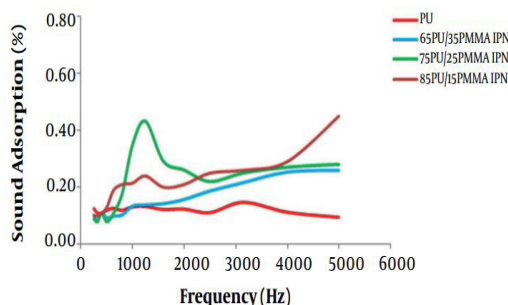
#### ۴-۱-۲ ساختار گرادینانی

پلیمرهای میراگر بر روی بسترهای مختلفی نصب می شوند. با این حال، عدم سازگاری مدول بین پلیمر و بستر ممکن است سبب ایجاد برخی مشکلات مانند تمرکز تنش و شکست اتصال بعد از دوره ارتعاش شود. مواد با ساختار گرادینانی (ترکیب هایی با تغییرات پیوسته خواص از یک سمت به سمت دیگر) و درجه

ساختار متخلخل، اندازه و تعداد تخلخل ها نقش کلیدی را در میرایی ایفا می کنند. به همین دلیل است که در شکل ۲-ب با وجود تغییر در نسبت های وزنی، محدوده میرایی تغییر زیادی نمی کند. شکل ۳ نتایج آزمون لوله امیدانس را نشان می دهد. قابلیت جذب امواج صوتی در محدوده فرکانسی بیشتر و ضریب جذب صوتی بیشتر دو عامل برتری IPN های با ساختار متخلخل نسبت به فیلم های IPN هستند. به طور مثال در نمونه اسفنج IPN با نسبت وزنی ۶۵/۳۵ PU/PMMA بیشترین ضریب جذب صوت حدوداً ۰/۷ است. در حالی که در نمونه فیلم IPN



(ب)



(الف)

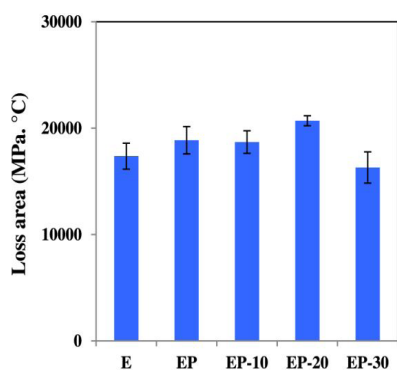
شکل ۳ منحنی ضریب جذب صوت برحسب فرکانس برای فیلم های IPN پلی یورتان-پلی متیل متاکریلات (الف) و اسفنج های IPN پلی-یورتان-پلی متیل متاکریلات (ب) در نسبت های وزنی مختلف [۸ و ۹]



دارای تعادل مناسبی بین محدوده دمای میرایی و فاکتور اتلاف است. همچنین دارای استحکام کافی در محدوده دمای کاری است [۱۰].

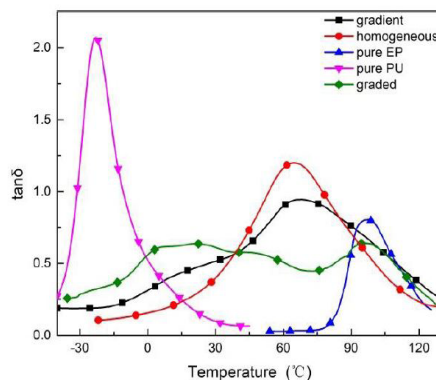
#### ۴-۲ آمیزه‌سازی

به منظور بررسی اثر آمیزه‌سازی بر خاصیت میرایی IPN، رودسری و همکاران [۱۱] اثر افزودن پلی پروپیلن-کربنات (Poly(Propylene Carbonate) (PPC)) در IPN بر پایه اپوکسی/پلی فورفوریل الکل (Poly(Furfuryl Alcohol)) (PFA)) را بررسی کردند. آن‌ها PPC (۱۰، ۲۰ و ۳۰ phr) را به شبکه درهم تنیده اضافه کردند. نتایج آزمون دینامیکی- مکانیکی نشان می‌دهد افزودن PPC به ماتریس اپوکسی/ پلی فورفوریل الکل باعث کاهش دمای  $T_g$  و پهن تر شدن قله میرایی می‌شود. کاهش دمای  $T_g$  مربوط به کاهش چگالی پیوندهای عرضی و اثر نرم‌کنندگی زنجیرهای PPC است. به منظور بررسی کمی خاصیت میرایی نمونه‌ها، سطح زیر منحنی مدول اتلافی محاسبه شده است. سطح اتلافی می‌تواند به عنوان مشخصه بهتری برای مقایسه خصوصیات میرایی در نظر گرفته شود، زیرا محصولات مهندسی در طیف وسیعی از دماها و نه بازه دمایی خاصی استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود خواص میرایی IPN‌ها با افزودن PPC بهبود می‌یابد؛ زیرا حضور زنجیرهای نرم PPC در ماتریس شکننده IPN باعث جذب انرژی می‌شود. لیکن باید به این نکته توجه داشت که استفاده از PPC



شکل ۵ نمودار سطح اتلافی نمونه‌ها (E: اپوکسی، IPN: EP بر پایه اپوکسی / پلی فورفوریل الکل، EP-10: IPN حاوی ۱۰ phr از PPC، EP-20: IPN حاوی ۲۰ phr از PPC، EP-30: IPN حاوی ۳۰ phr از PPC [۱۱].

بندی (Graded Material) (موادی با تغییر تدریجی ترکیب و ساختار که باعث تغییر در خواص ماده می‌شود) می‌تواند برخی از نواقص متداول کامپوزیت‌ها مانند تغییر ناگهانی توزیع تنش در نقاط اتصال و مقاومت کم در برابر شوک‌های دمایی را کاهش دهند. شکل ۴ منحنی فاکتور اتلاف بر حسب دما برای اپوکسی، پلی یورتان و سه نوع IPN با ساختار همگن، گرادیان پیوسته و درجه بندی را نشان می‌دهد. بهترین عملکرد میرایی اپوکسی و پلی یورتان به ترتیب تقریباً در دمای ۱۹/۵- و ۹۷/۶- درجه سانتی‌گراد است که نشان می‌دهد به تنهایی برای استفاده به عنوان میراگر مناسب نیستند. به منظور بهبود محدوده دمای میرایی می‌توان از IPN‌ها استفاده کرد. محدوده دمای میرایی IPN همگن اپوکسی پلی یورتان بین ۲۳/۲- تا ۱۱۶/۷- درجه سانتی‌گراد است که می‌تواند به عنوان پلیمر میراگر مرسوم مورد استفاده قرار گیرد. با این حال در این محدوده دمایی، مدول ذخیره آن برای ایجاد استحکام به اندازه کافی زیاد نیست. برای حل این مشکل می‌توان چندین لایه IPN با دماهای انتقال شیشه‌ای مختلف را به هم متصل کرد که به آن IPN درجه بندی شده می‌گویند. نتایج بررسی‌های دینامیکی- مکانیکی نشان می‌دهد که محدوده دمای میرایی IPN گرادیان نسبت به دو نوع ساخته شده دیگر، پهن تر و از ۲۵/۸- تا ۱۲۰/۷- درجه سانتی‌گراد است. با این حال مقدار  $\tan \delta$  آن نسبت به دیگر IPN‌ها کمتر (کمتر از ۰/۶۵) است. IPN گرادیان



شکل ۴ منحنی های  $\tan \delta$  بر حسب دما برای اپوکسی، پلی یورتان و سه نوع IPN. آزمون تحت نیروی برشی از ۴۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایی ۱/۵ °C/min انجام شده است [۱۰].

انتخابی به مقدار امتزاج پذیری و جدایی فازی IPN ها وابسته است. عموماً وجود قله پهن نشان می دهد که فازها کاملاً همگن نیستند. اختلاف دماهای انتقال شیشه ای دو پلیمر بر روی پهنای قله تأثیرگذار است. در سامانه ای با امتزاج پذیری جزئی، اختلاف دمای انتقال شیشه ای حدود ۵۰ درجه سانتی گراد بین دو پلیمر می تواند محدوده دمایی در حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد ایجاد کند. اگر اختلاف  $T_g$ ها بیشتر از این مقدار شود، پهنای قله افزایش ولی ارتفاع آن کاهش یافته، بنابراین قدرت میرایی کاهش می یابد.

#### ۴-۵ نسبت وزنی مونومرهای تشکیل دهنده IPN

یکی از عوامل تأثیرگذار بر میرایی IPNها، نسبت وزنی مونومرهای تشکیل دهنده IPNها است. در ادامه به بررسی برخی مطالعات انجام شده در این زمینه پرداخته شده است.

#### ۴-۵-۱ نسبت وزنی مونومرهای تشکیل دهنده

##### شبکه دوم

IPN برپایه پلی یورتان/ پلی (متیل متاکریلات- بوتیل متاکریلات-۲، هیدروکسی اتیل متاکریلات) Polyurethane/poly(methylacrylate-butylmethacrylate)-2-Hydroxyethylmethacrylate)PU/P(MMA-BMA-HEMA)) به روش سنتز ترتیبی تهیه شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار متیل متاکریلات، فاکتور اتلاف نیز افزایش می یابد. گروه های جانبی متیل متاکریلات به شدت اصطکاک بین مولکول ها را افزایش می دهند. اما گروه های استری در بوتیل متاکریلات موجب افزایش حجم آزاد بین مولکولی می شوند. همچنین گروه

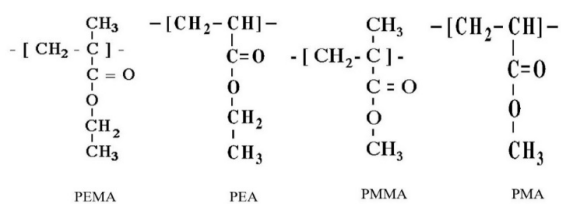
دارای مقدار بهینه است. نمونه EP-20 (IPN حاوی ۲۰ phr از PPC) بیشترین سطح اتلافی را دارد.

#### ۴-۳ شاخه دار شدن

IPN شاخه دار پلی یورتان/ پلی (متیل متاکریلات- بوتیل متاکریلات - استایرن) (Polyurethane (PU)/Poly)) (Methyl Methacrylate-butyl Methacrylate-styrene) (PA با نسبت ۶۰ به ۴۰ توسط فانگ و همکاران [۱۲] ساخته شده است. در پلی یورتان مذکور، روغن کرچک (Castor Oil) به عنوان عامل شاخه دار شدن (Branch Units) پلی یورتان عمل می کند. نتایج نشان می دهد با افزایش مقدار روغن، قله ها به یکدیگر نزدیک تر می شوند. طبق نظریه حجم آزاد در مقادیر پایین روغن، به دلیل حجم آزاد بالا، زنجیرهای پلیمری آزادی عمل بیشتری دارند. با افزایش مقدار روغن، درهم روندگی افزایش یافته، منجر به سازگاری اجباری می شود.

#### ۴-۴ نوع اجزای تشکیل دهنده IPN

چن و همکاران [۱۳] به منظور بررسی اثر نوع اجزای تشکیل دهنده بر میرایی IPNها چهار نمونه با مونومرهای مختلف در شبکه دوم تهیه کردند. در همه نمونه ها شبکه اول شامل پلی یورتان و برای ساخت شبکه دوم از مونومرهای متیل متاکریلات ((Methyl Methacrylate))، اتیل متاکریلات ((Ethyl Methacrylate (EMA))، متیل اکریلات ((Methyl Acrylate (MA)) و اتیل اکریلات ((Ethyl Acrylate (EA)) استفاده شده است. در همه نمونه ها به جز PU/PMA محدوده دمای میرایی بیشتر از ۱۰۰ سانتی گراد است. با توجه به شکل ۶، زنجیر اصلی همه پلیمرهای شبکه دوم یکسان است اما زنجیر جانبی متفاوتی دارند. پلیمرها با زنجیرهای جانبی بلند نسبت به پلیمرها با زنجیرهای جانبی کوتاه انعطاف پذیرتر هستند و به عنوان رقیق کننده عمل کرده، حرکت زنجیر اصلی را آسان تر می کنند. در نتیجه موجب کاهش دمای انتقال شیشه ای می شوند. مقادیر فاکتور اتلاف PU/PMA و PU/PEA بیشتر از PU/PMMA است. زیرا عدم اتصال گروه اتیل در نمونه های PEA و PEMA به زنجیر اصلی موجب آزادی عمل بیشتر این گروه و حرکت بهتر زنجیر اصلی می شود. ارتفاع و پهنای قله ناحیه انتقال شیشه ای علاوه بر نوع مواد



شکل ۶ ساختار اجزای شبکه دوم IPN بر پایه PU/PA [۱۳].

فاکتور اتلاف بیشینه ( $\tan \delta \max$ ) کاهش و محدوده دمایی میرایی موثر پهن تر می‌شود.

#### ۴-۶ اثر عامل شبکه‌ای کننده

اثر عامل شبکه‌ای کننده بر میرایی را می‌توان از سه جهت از جمله استفاده یا عدم استفاده، نوع و مقدار آن مورد بررسی قرار داد.

#### ۴-۶-۱ اثر حضور عامل شبکه‌ای کننده

به منظور بررسی اثر عامل شبکه‌ای کننده بر خواص میرایی LIPN بر پایه استایرن-بوتیل اکریلات از سه نمونه بدون عامل شبکه‌ای کننده و سه نمونه با عامل شبکه‌ای کننده دی‌وینیل بنزن (Divinylbenzene (DVB)) با تعداد لایه‌های مختلف (از دو لایه تا چهار لایه) استفاده شده است. شکل ۷-الف منحنی فاکتور اتلاف بر حسب دما برای لاتکس‌های IPN بر پایه استایرن-بوتیل اکریلات بدون عامل شبکه‌ای کننده است. قله‌های مجزا نشان‌دهنده جدایی فازی بین لایه‌ها است. با افزایش تعداد لایه‌ها (از لاتکس ۲' به لاتکس ۴') قله  $T_g$  به دماهای پایین‌تر انتقال پیدا می‌کند. شکل ۷-ب منحنی فاکتور اتلاف لاتکس‌های IPN با عامل شبکه‌ای کننده را نشان می‌دهد. با اضافه کردن عامل شبکه‌ای کننده به دلیل افزایش امتزاج پذیری لایه‌ها تنها یک قله  $T_g$  مشاهده می‌شود [۱۶].

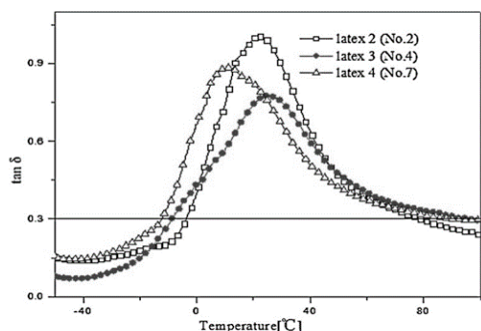
بلند استری در هیدروکسی اتیل متاکریلات اثر هم‌افزایی مثبتی دارد. در نتیجه با افزایش مقدار متیل-متاکریلات در شبکه دوم، میرایی افزایش می‌یابد [۱۴].

#### ۴-۵-۲ نسبت وزنی شبکه اول به شبکه دوم

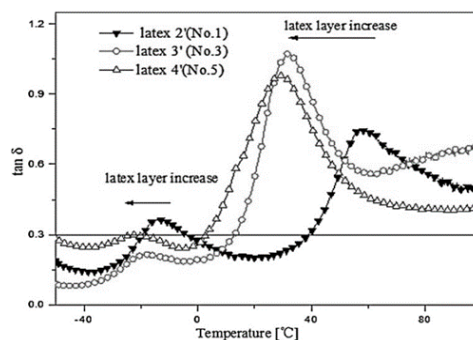
لی و همکاران [۱۵] به منظور کنترل ارتعاشات و صداهای ناشی از ماشین آلات، نیمه IPN بر پایه پلی آمید/اپوکسی را تهیه کرده‌اند. با افزایش مقدار پلی آمید، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش ولی مقدار قله فاکتور اتلاف کاهش می‌یابد. همچنین محدوده دمایی میرایی موثر نیز پهن تر می‌شود. این نتیجه احتمالاً به دلیل افزایش گره‌خوردگی فیزیکی (Physical Entanglement) و برهم کنش پیوند هیدروژنی زنجیره‌های انعطاف پذیر پلی آمید و شبکه اپوکسی با افزایش مقدار است.

#### ۴-۵-۳ دمای انتقال شیشه‌ای لایه‌ها

چن و همکاران [۱۶] با سنتز LIPN چهار لایه از مونومرهای استایرن و بوتیل اکریلات با ترکیب درصد مختلف مونومرها در هر لایه و یکسان نگه داشتن نسبت وزنی بین لایه‌ها، نمونه‌هایی با دماهای انتقال شیشه‌ای مختلف تهیه کرده‌اند. با افزایش دمای انتقال شیشه‌ای هسته (لایه اول، دوم و سوم) و ساختار گردانی آن، سازگاری لایه‌ها کاهش می‌یابد. در نتیجه مقدار



(ب)



(الف)

شکل ۷ منحنی فاکتور اتلاف بر حسب دما برای نمونه‌های LIPN بر پایه استایرن-بوتیل اکریلات با تعداد لایه‌های مختلف (از دو لایه تا چهار لایه) بدون عامل شبکه‌ای کننده (الف) عامل شبکه‌ای کننده (ب) [۱۶].

جدول ۱ اثر نوع عامل شبکه‌ای‌کننده بر خواص میرایی LIPN بر پایه پلی‌استایرن-اکریلونیتریل/پلی بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات ((P(St-AN)/P(nBA-EA)) [۱۷]

نوع عامل شبکه‌ای‌کننده	Tan $\delta_{\max}$	محدوده دمای میرایی (°C)
TMTPA	۰/۵۶۲	۳۳/۷
DVB	۰/۵۸۱	۸۳/۱
DEGDA	۰/۵۴۷	۵۹/۲

#### ۴-۶-۲ اثر نوع عامل شبکه‌ای‌کننده

جدول ۱ نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی سه نمونه از LIPN بر پایه پلی‌استایرن-اکریلونیتریل/پلی بوتیل اکریلات اتیل اکریلات ((P(St-AN)/P(nBA-EA)) را نشان می‌دهد. تفاوت نمونه‌ها در نوع عامل شبکه‌ای‌کننده به کار رفته شامل دی‌وینیل‌بنزن (DVB)، تری‌متیل پروپان تری اکریلات (Trimethylpropane Triacrylate (TMTPA))، دی‌اتیل گلیکول دی‌اکریلات ((Diethylene Glycol (DEGDA) Diacrylate)) با نسبت‌های وزنی یکسان است. نتایج نشان می‌دهد به دلیل اثرات فضایی حلقه فنیل در ساختار دی‌وینیل‌بنزن و ایجاد سختی و همچنین وجود تعداد مولکول‌های بیشتر نسبت به دو عامل شبکه‌ای‌کننده دیگر (به دلیل تفاوت در وزن مولکولی عامل‌های شبکه‌ای‌کننده (TMPTA=296، DEGDA=236، DVB=130g/mol)) خاصیت میرایی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۱۷].

#### ۴-۶-۳ اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده

جدول ۲ اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده تری‌متیل پروپان تری اکریلات (TMTPA) بر خواص

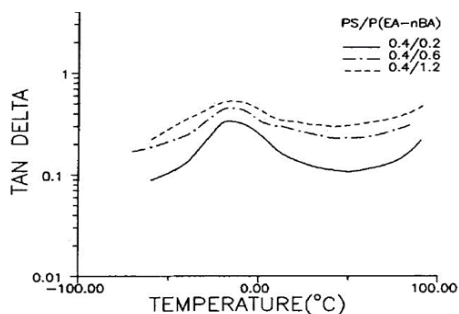
میرایی LIPN بر پایه پلی‌متیل متاکریلات-اکریلونیتریل/پلی بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات P(MMA-AN)/P(EA-nBA) با نسبت وزنی ۴۰/۶۰ را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده از ۰/۲ به ۰/۸ درصد وزنی، قله  $T_p$  به دماهای بالاتر انتقال پیدا می‌کند. با افزایش مقدار TMTPA، اختلاط مولکولی بهبود و اندازه دامنه فازها کاهش می‌یابد. با این حال افزایش بیش از حد مقدار TMTPA منجر به محدود شدن نفوذ و درهم‌روندگی شبکه‌ها در یکدیگر می‌شود. در نتیجه محدوده دمای میرایی کاهش می‌یابد [۱۸].

#### ۴-۶-۴ اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده در هر شبکه

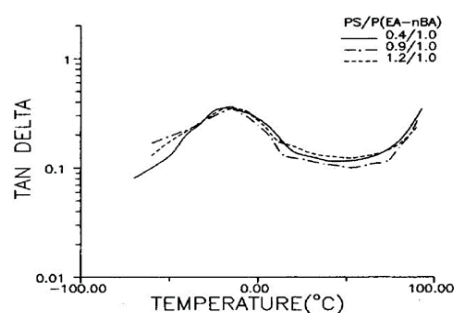
اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده TMPTA بر میرایی LIPN بر پایه پلی‌استایرن/پلی بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات PS/P(EA-nBA) در هر شبکه مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل ۸-الف مقدار TMPTA در شبکه پلی‌استایرن متغیر و در شبکه پلی‌بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات ثابت است. تغییر مقدار TMPTA در شبکه اول بر خواص میرایی لانتکس تأثیر چندانی ندارد. اما همان‌طور که

جدول ۲ اثر مقادیر مختلف عامل شبکه‌ای‌کننده TMPTA بر خواص میرایی LIPN پلی‌متیل متاکریلات-اکریلونیتریل/پلی بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات P(MMA-AN)/P(EA-nBA) [۱۸]

مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده TMPTA	Tan $\delta_{\max}$	محدوده دمای میرایی (°C)
۰/۲	۰/۴۴۱	۸۲/۲
۰/۴	۰/۴۷۷	۸۲/۷
۰/۸	۰/۴۹۷	۵۶



(ب)



(الف)

شکل ۸ اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده بر میرایی LIPN بر پایه پلی استایرن/پلی بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات PS/P(EA-nBA) در شبکه اول (الف) شبکه دوم (ب) [۱۹]

قابل توجهی نداشته اما مقدار فاکتور اتلاف را به شدت افزایش می‌دهد. با ایجاد حرارت، آغازگر آمونیوم-پرسولفات به  $SO_4^-$  با بار منفی تجزیه می‌شود. بافر دارای بار منفی با ایجاد نیروی دافعه، نفوذ دیگر رادیکال‌ها به ذرات در حال رشد برای اختتام سنتز را سخت‌تر می‌کند. اما در غیاب بافر یون‌های منفی سطح ذرات لاتکس توسط  $H^+$  (زیرا مقدار pH کمتر از ۷ است) خنثی می‌شوند و ورود رادیکال‌های آزاد به ذرات لاتکس برای اختتام سنتز آسان‌تر می‌شود. در حضور بافر زمان سنتز افزایش یافته، در نتیجه زنجیرهای پلیمری طویل‌تری تشکیل شده، درجه گره‌خوردگی بیشتر می‌شود. بنابراین افزایش اصطکاک داخلی مولکول‌ها موجب افزایش مقدار میرایی می‌شود [۱۷].

#### ۴-۸ ترکیب خوراک‌دهی مونومر

LIPN بر پایه پلی استایرن و پلی اکریلات با تغییر ترتیب خوراک‌دهی مونومرها به دو صورت PS/PA و PA/PS سنتز شده‌اند. سازگاری لاتکس PS/PA نسبت به دیگری بهتر است. زیرا پلی اکریلات آب دوست در سطح بیرونی ذرات لاتکس و در محیط آبی قرار گرفته است و باعث ایجاد زمینه پیوسته در فیلم می‌شود [۲۰].

#### ۴-۹ اثر عامل انتقال به زنجیر

به منظور بررسی اثر عامل انتقال به زنجیر بر خواص میرایی از ۲ درصد وزنی لوریل مرکاپتان (Lauryl Mercaptan) به عنوان عامل انتقال به زنجیر در سامانه

در شکل ۸-ب دیده می‌شود، با افزایش مقدار TMPTA در شبکه دوم  $T_g$  به دماهای بالاتر انتقال پیدا می‌کند. همچنین پهنا و ارتفاع محدوده انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد که باعث بهبود خواص میرایی لاتکس می‌شود. به طور کلی به نظر می‌رسد در IPN‌های ترتیبی، شبکه اول بر شبکه دوم برتری دارد و تغییرات مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده در شبکه اول تأثیرات بیشتری بر خواص میرایی IPN دارد. اگرچه LIPN را می‌توان جزء IPN‌های ترتیبی قلمداد کرد، اما به دلیل ساختار ویژه هسته-پوسته لاتکس‌ها، تأثیر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده بر خواص دینامیکی-مکانیکی مشابه با IPN‌های ترتیبی نیست. در طول سنتز لاتکس، شبکه دوم بعد از شبکه اول سنتز می‌شود، بنابراین شبکه دوم بیشتر در پوسته و شبکه اول بیشتر در هسته است. بعد از خشک کردن لاتکس و تشکیل فیلم، شبکه دوم بیشتر به شکل فاز پیوسته است. بنابراین تغییر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده در شبکه دوم نسبت به شبکه اول بر خواص میرایی تأثیرگذارتر است [۱۹].

#### ۴-۷ اثر بافر

تغییرات pH بر پایداری ذرات و خواص میرایی LIPN تأثیرگذار است. استفاده از آغازگر آمونیوم پرسولفات (Ammonium Persulfate (APS)) موجب کاهش مقدار pH محیط سنتز می‌شود. بنابراین از سدیم بی‌کربنات به عنوان بافر برای کمک به پایداری سامانه استفاده می‌شود. حضور بافر بر روی دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) تأثیر

#### ۴-۱۱ قطبیت

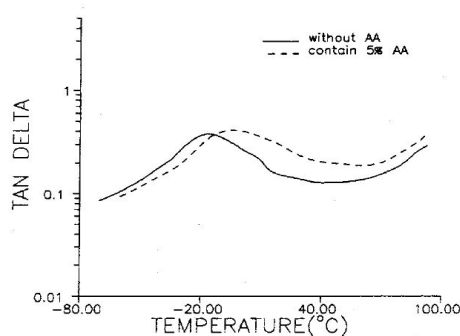
شکل ۱۰ اثر افزودن ۵ درصد وزنی مونومر قطبی اکریلیک اسید (Acrylic Acid) بر خواص میرایی LIPN بر پایه پلی استایرن/ پلی بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات (PS/P(EA-nBA)) نسبت وزنی ۴۰/۶۰ را نشان می دهد. با افزودن مونومر قطبی اکریلیک اسید، قله  $T_g$  به دماهای بالاتر انتقال پیدا می کند. همچنین محدوده دمایی میرایی و فاکتور اتلاف افزایش می یابد. قطبیت موجب افزایش نفوذ مولکولی و گره خوردگی متقابل بین شبکه ها می شود. در نتیجه اصطکاک بین زنجیرهای پلیمری افزایش و خواص میرایی سامانه بهبود می یابد [۱۹].

#### ۴-۱۲ اثر نوع IPN

جیمز و همکاران [۲۲] به منظور ساخت میراگر ارتعاشات، شبکه پلیمری درهم تنیده بر پایه استایرن بوتادین رابر (Styrene Butadiene Rubber) / پلی متیل متاکریلات سنتز کرده اند. در IPN، SBR و PMMA هر دو شبکه ای شده اند؛ ولی در نیمه IPN فقط SBR شبکه ای شده است. اختلاط بهتر فاز پلی متیل متاکریلات خطی در SBR شبکه ای شده باعث انعطاف پذیری بیشتر سامانه، در نتیجه افزایش خاصیت میرایی می شود.

#### ۴-۱۳ درصد تبدیل

شکل ۱۱ منحنی فاکتور اتلاف بر حسب دمای شبکه پلیمری درهم تنیده دی اتیلن گلیکول بیس-آلیل کربنات

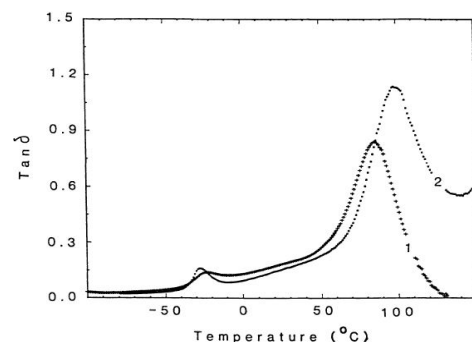


شکل ۱۰ اثر افزودن ۵ درصد وزنی مونومر قطبی اکریلیک اسید بر خواص میرایی LIPN بر پایه پلی استایرن/ پلی بوتیل اکریلات-اتیل اکریلات (PS/P(EA-nBA)) (خط تیره، لاتکس بدون اکریلیک اسید- نقطه چین، لاتکس با ۵ درصد وزنی اکریلیک اسید) [۱۹].

LIPN بر پایه P(MMA-AN)/P(EA-nBA) استفاده شده است. استفاده از عامل انتقال به زنجیر باعث انتقال قله دمای انتقال شیشه ای به دماهای کمتر، افزایش مقدار فاکتور اتلاف ( $\tan \delta$ ) و همچنین کاهش وزن مولکولی پلیمر می شود. با توجه به این که عامل انتقال به زنجیر قبل از سنتز به سامانه اضافه شده است، تأثیر بیشتری بر کاهش وزن مولکولی شبکه اول نسبت به شبکه دوم داشته و به دلیل تضعیف نیروی برهم کنش بین زنجیرها موجب کاهش  $T_g$  و محدوده دمای میرایی می شود. بدین ترتیب در هنگام سنتز شبکه دوم، مونومر دوم به دلیل وزن مولکولی کم شبکه اول راحت تر به شبکه اول نفوذ می کند و باعث افزایش میرایی شبکه دوم می شود [۱۸].

#### ۴-۱۰ نوع آغازگر

شکل ۹ منحنی فاکتور اتلاف بر حسب دما برای نیمه IPN بر پایه پلی اتیل متاکریلات/ پلی بوتیل اکریلات (PEMA/PnBA) سنتز شده توسط آغازگر حرارتی (Thermal Initiator) آمونیوم پرسولفات در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و آغازگر اکسایش-کاهش (Redox Initiator) آمونیوم پرسولفات-سدیم متابیسولفات (Sodium Metabisulfite) در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. استفاده از آغازگر اکسایش-کاهش موجب افزایش محدوده دمای میرایی و مقدار فاکتور اتلاف می شود [۲۱].



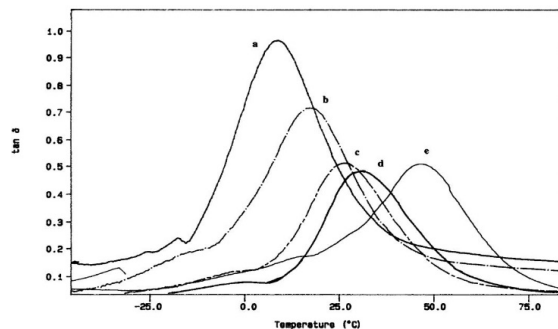
شکل ۹ منحنی فاکتور اتلاف بر حسب دما نیمه IPN بر پایه پلی اتیل متاکریلات/ پلی بوتیل اکریلات (PEMA/PnBA) تهیه شده با (۱) آغازگر حرارتی (۲) آغازگر اکسایش در فرکانس ۱۰ هرتز [۲۱].



دمای انتقال شیشه‌ای نیز افزایش می‌یابد [۲۳].

## ۵ نتیجه‌گیری

صدا و ارتعاش یکی از رایج‌ترین و شایع‌ترین عوامل زیان‌آور محیطی در جهان امروز محسوب می‌شود. مواجهه شغلی با صدا، سلامت بسیاری از کارکنان را تهدید می‌کند. یکی از روش‌های کاهش صوت و ارتعاش، استفاده از مواد میراگر است. پوشش‌های از نوع شبکه‌های پلیمری درهم‌تنیده (IPN) می‌توانند راه‌حل مناسبی برای کاهش صداهای مزاحم باشند. میرایی این پوشش‌ها تحت تأثیر عواملی همچون نوع IPN، نوع و مقدار مونومر، ترتیب خوراک‌دهی، نوع و مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده، قطبیت، نوع و مقدار آغازگر، محیط سنتز، بافر، عامل انتقال به زنجیر و غیره است. بنابراین توجه به موارد یاد شده از اهمیت زیادی برخوردار و در کنترل خواص نهایی IPN موثر است.



شکل ۱۱ منحنی فاکتور اتلاف بر حسب دمای شبکه پلیمری درهم‌تنیده دی‌اتیلن گلیکول-بیس-آلیل کربنات/متیل متاکریلات (۵۰/۵۰) در درصد تبدیل‌های ۴۴ (a)، ۵۷ (b)، ۷۲ (c)، ۷۵ (d) و ۸۰ (e) [۲۳]

(Di ethylene Glycol-bis-allyl Carbonate) / متیل متاکریلات در درصد تبدیل‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد تبدیل به علت مصرف مونومرها و افزایش چگالی پیوندهای عرضی،

## مراجع

1. Héritier H., Vienneau D., Foraster M., Eze I.C., Schaffner E., de Hoogh K., Thiesse L., Rudzik F., Habermacher M., Köpfl M. and Pieren R., "A Systematic Analysis of Mutual Effects of Transportation Noise and Air Pollution Exposure on Myocardial Infarction Mortality: A Nationwide Cohort Study in Switzerland," *European Heart Journal*, 40, 598–603, **2019**.
2. Sperling L.H., Fay J.J., "Factors Which Effect the Glass tranSition and Damping Capability of Polymers," *Polymers for Advanced Technologies*, 2, 49–56, **1991**.
3. Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K., "Properties of Polymers," Elsevier Science, Netherlands, **2009**.
4. Sperling L.H., Hu R., "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Springer Science & Business Media, Germany, **2012**.
5. Deepalakshmi P., Visakh P.M., Mathew A.P., Chandra A.K., Thomas S., "Advances in ElaStomers I", Springer, Germany, **2013**.
6. Sperling L.H., Mishra V.B.A.T., "The Current Status of Interpenetrating Polymer Networks," *Polymers for Advanced Technologies*, 7, 197–208, **1996**.
7. Klemptner D., Sperling L.H., Utracki, L.A., "Interpenetrating Polymer Networks", ACS Publications, USA, **1994**.
8. Moradi G., Nassiri P., Ershad-Langroudi A., Monazzam M.R., "AcouStical, Damping and Thermal Properties of Polyurethane/poly(Methyl Methacrylate)-based Semi-Interpenetrating Polymer Network Foams", *Plastics, Rubber and Composites*, 47, 221–231, **2018**.
9. Moradi G., Nassiri P., Ershad-Langroudi A., Monazzam M.R., "Preparation of Sound Absorption Material Based on Interpenetrating Polymer Network (PU/PMMA IPN)," *Health Scope*, 7, 1-7, **2019**.
10. Lv X., Huang Z., Shi M., Fan Y., Gao G., "Composition Distribution, Damping and Thermal Properties of the Thickness-continuous Gradient Epoxy/Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks," *Applied Sciences*, 7, 135-148, **2017**.
11. Roudsari G.M., Mohanty A.K., Misra M., "Exploring the Effect of Poly(propylene carbonate) Polyol in a Biobased Epoxy Interpenetrating Network," *ACS Omega*, 2, 611–617, **2017**.
12. Fang Z., Dong Q.Z., "Preparation, Damping and Thermal Properties of CaStor Oil-Based Polyurethane/Poly(Methyl Methacrylate-Butyl Methacrylate-Styrene) Grafted Interpenetrating Polymer Networks," *Advanced Materials Research*, 1096, 455–464, **2015**.
13. Chen Q., Ge H., Chen D., He X., Yu X., "Investigation on Damping Behavior and Morphology of Polyurethane/poly-methacrylates and Polyacrylates Interpenetrating Polymer Networks," *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 1191–1197, **1994**.
14. Song G.J., Liu M.J., Yi J., Xu Y.G., "Damping Property of Polyurethane/poly(methylmethacrylate-butylmethacrylate-2-Hydroxyethyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks," *Advanced Materials Research*, 430, 297–300, **2012**.
15. Qu C., Li X., Yang Z., Zhang X., Wang T., Wang Q., Chen S., "Damping, Thermal, and Mechanical Performances of a Novel Semi-interpenetrating Polymer Networks Based on Polyimide/epoxy," *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 32-41, **2019**.
16. Xu C., Qiu T., Deng J., Meng Y., He L., Li X., "Dynamic Mechanical Study on Multilayer Core-shell Latex for Damping Applications," *Progress in Organic Coatings*, 74, 233–239, **2012**.
17. Li S., Zeng W., "Effect of Crosslinker, Buffer, and Blending on Damping Properties of Poly(styrene-acrylonitrile)/Poly(ethyl Acrylate- n-butyl Acrylate) Latex Interpenetrating Polymer Networks," *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2347–2351, **2002**.
18. Li S., Qiu Q., Järvelä P., "Studies on Damping Properties of P(MMA-AN)/P(EA-nBA) LIPNs," *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 722–727, 2000.
19. Weijiang P., Shucai L., "Studies on Damping Behavior of PS/P(EA□nBA) LIPNs," *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 967–971, **1995**.
20. Li Y., Liu R., Wang J., Tang X., "The Use of Polystyrene/ Polyacrylate Latex Interpenetrating Networks in Coatings for Damping Noise and Vibrations," *Progress in Organic Coatings*, 21, 101–107, **1992**.
21. Corsaro R.D., Sperling L.H., "Sound and Vibration Damping with Polymers", ACS Publications, USA, **1990**.
22. James J., Thomas G.V., Pramoda K.P., Kalarikkal N., Thomas S., "Thermoplastic-ElaStomer Composition Based on an Interpenetrating Polymeric Network of styrene Butadiene Rubber-poly(methyl methacrylate) as an Efficient Vibrational Damper," *New Journal of Chemistry*, 42, 1939–1951, **2018**.
23. Hill D.J.T., Perera M.C.S., Pomery P.J. "Dynamic Mechanical Properties of Homopolymers and Interpenetrating Networks Based on Diethylene Glycol-bis-allyl Carbonate," *Polymer*, 39, 5075–5083, **1998**.

## آموزش علوم پلیمری در جنوب قاره آفریقا

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

### واژه های کلیدی:

آموزش علوم پلیمر  
آفریقای جنوبی

تانزانیا و زیمباوه مورد بحث قرار می گیرد و با آفریقای جنوبی مقایسه می شود.

### مقدمه

چنانچه دوران تکامل زندگی بشر را به دوران سنگی، برنز و ... تقسیم بندی کنیم، عصر حاضر به عنوان عصر پلاستیک شناخته می شود. به گفته دکتر گیلیوناتا (Dr Guillionata) در سال ۱۹۶۳، برنده جایزه نوبل، این توصیف جلوه ای از فراگیری پلیمر در وضع موجود زندگی بشر است. پلیمرها (یا پلاستیکها) در بخش های مهم زندگی بشر، از کاربردهای ساده مانند بسته بندی و

### چکیده

علوم و فناوری پلیمر دو موضوع کلیدی هستند که ضمن توسعه مواد نوین و فرایندهای پیشرفته، روی همه جوانب زندگی روزمره بشر شامل مسکن و ساختمان، علوم رایانه و ملزومات پزشکی و بهداشتی تا استخراج و فراورش منابع طبیعی اثر گذاشته اند. پیشرفت در این زمینه ها نیاز به آموزش های بنیادین و پیشرفته علوم پلیمر از مدرسه تا دانشگاه دارد. از آنجا که آفریقا دارای منابع غنی طبیعی مانند نفت خام، فلزات و مواد معدنی است، برای رشد و توسعه مناطق روستایی، در دو دهه اخیر این قاره، از فعالیت های کشاورزی به صنعتی با تولید محصولات نوین روی آورده اند که موجب افزایش نیاز به امکانات، وسایل و پژوهش های فزاینده شده است. پیش نیاز چنین توسعه ای، گسترش زیرساخت ها و تسهیلات آموزش عالی از جمله در علوم و فناوری پلیمر است. این مقاله به وضعیت آموزشی علوم پلیمر در منطقه ماورای صحرای آفریقا می پردازد. به صورت مشخص کشورهای بزرگ تر این قاره شامل نیجریه،

## آموزش علوم پلیمر در نیجریه

نیجریه دارای جمعیتی حدود ۱۷۵ میلیون نفر (رتبه ۷ جهانی) و تولید ناخالص ملی آن تا ۵ میلیارد دلار آمریکاست (رتبه ۲۵ جهانی) و در زمره کشورهای غول پیکر قاره آفریقا است. نیجریه هشتمین کشور صادرکننده نفت که نقش مهمی در اقتصاد آن دارد و ۴۰ درصد تولید ناخالص ملی و ۸۰ درصد درآمد دولتی را تشکیل می‌دهد. این کشور دارای ۱۲۸ دانشگاه است که فدرال آن شامل ۴۰ و دولتی آن ۳۸ دانشگاه است و بقیه دانشگاه‌های آن خصوصی اند.

تعداد دانش آموزان متوسطه آن فقط ۲۹ درصد جوانان نیاز به تحصیل را در بر می‌گیرند. در این کشور ۶۸ درصد جمعیت از سواد برخوردارند که به طور عمده آموزش ابتدایی است. با بررسی ۵ دانشگاه اصلی نیجریه مشخص می‌شود که هیچ مدرک مستقل در علوم و فناوری پلیمر وجود ندارد. آموزش‌های پلیمر بخشی از تدریس شیمی و مهندسی شیمی را تشکیل می‌دهد و مدارک کارشناسی ارشد و دکتری بنام شیمی و مهندسی شیمی است.

در دانشگاه‌های اوبافمی اولوو (Obafemi Awolowo)، ایلورین (Ilorin) و لاگوس (Lagos) مباحث مربوط به علوم پلیمر در سال آخر کارشناسی ارشد ارائه می‌شود. دانشگاه مورد اول، مقداری بیشتر به مباحث پلیمری می‌پردازد. در دانشگاه فناوری فدرال (Owerri) دانشکده مهندسی آن شامل دانشکده پلیمر و مهندسی ایف است و مدرک نهایی را در علوم و مهندسی ایف و علوم و مهندسی پلیمر اعطا می‌کند. بر اساس بررسی کامل، فقط این دانشگاه در ارائه رشته علوم و تکنولوژی پلیمر فعال است.

## آموزش علوم پلیمر در تانزانیا

تانزانیا دارای جمعیتی ۴۵ میلیون نفر (رتبه ۲۹ جهانی) و تولید ناخالص ملی آن ۳۳ میلیارد دلار آمریکا (رتبه ۹۳ جهانی است). تانزانیا کشوری نسبتاً فقیر است که صنعت و ساختمان ۲۲ درصد درآمد ناخالص ملی را که جزء فعالیت‌های اصلی آن است تشکیل می‌دهد. صنایع آن شامل معدن‌کاری، اکتشاف معادن، برق و گاز طبیعی، تصفیه آب و ساخت و ساز است. سطح سواد در کشور تانزانیا برای ۱۵ سال به بالا در حدود ۶۸ درصد

ساختمان‌سازی تا کاربردهای فضایی و فناوری رباتیک، جراحی و مراقبت‌های پزشکی و بهداشتی و تصفیه آب، ورود پیدا کرده است. پیشرفت علوم و فناوری به‌طور مشخص در اروپا، آمریکا و خاور دور حاصل شده است. کشورهای در حال رشد، به ویژه در آفریقا، از توسعه کند با استانداردهای بسیار نامطلوب برخوردارند. قاره آفریقا غنی از منابع طبیعی است و در حال حاضر جزء بسیار کوچکی از منابع آن در مناطق محلی با شیوه سنتی و یا منسوخ، فراورش می‌شود. در آفریقا بخش کشاورزی بر فعالیت‌های اقتصادی غالب است و فرایند تبدیل هنوز بسیار عقب مانده است. اکثر مواد مصرفی و محصولات فناوری پیشرفته از سایر کشورهای جهان وارد می‌شوند و صنایع محلی آن بر پایه نیروی انسانی اداره می‌شود. مانع اصلی توسعه فناوری در آفریقا کیفیت آموزشی و رشد نیافته آن است. بی‌سوادی نسبت به سایر قاره‌ها گسترده‌تر است و کیفیت آموزشی در مقاطع ابتدایی و متوسطه ضعیف است. مطابق گفته ساندرسون و همکاران (Sanderson et. al) در چند سال اخیر آموزش عالی در آفریقای جنوبی از رشد و توسعه قابل توجهی در مقایسه با ۳۰ سال پیش برخوردار شده است. علیرغم استفاده از پلیمرهای پیشرفته در صنایع الکترونیک و پزشکی و نیز توسعه کامپوزیت‌های جدید، دانش آموزی که از مدرسه فارغ‌التحصیل می‌شود هنوز نمی‌داند که کیسه پلاستیکی چیست و چگونه تولید و بازیافت می‌شود. در حال حاضر در آفریقای جنوبی توجه به رویکردی جامع در امر آموزش مواد و پلیمرها کاملاً محسوس است. نظر (نویسنده)، این است که دوره‌های جدید می‌تواند به ارتقای آموزش در آفریقای جنوبی کمک کند و آگاهی دانش آموزان را نسبت به محیط زیست و اطراف خود افزایش دهد. نیجریه و آنگولا از منابع زیرزمینی، به ویژه نفت برخوردارند که تولید آن به ۲ میلیون بشکه در روز می‌رسد. این استخراج مستقیم صادر می‌شود و اندک مقدار آن وارد فرایند تصفیه پتروشیمیایی می‌شود. در ضمن در این کشورها تولید پلاستیک تقریباً امکان پذیر نیست. با توجه به نکات یاد شده می‌توان فهمید که هیچ انگیزه‌ای برای دانشگاه‌ها نیست که به آموزش علوم و مهندسی پلیمر روی آورند. در تعدادی از دانشگاه‌ها آموزش ابتدایی علوم پلیمر با دوره‌های شیمی عمومی یا مهندسی شیمی ادغام و اجرا می‌شود.

است. کالج مهندسی و تکنولوژی دارای دانشکده علوم و مهندسی پلیمر در مقطع کارشناسی در زمینه‌های علوم پلیمر، مهندسی پلیمر، فناوری پلیمر و مواد و فرآورش پلیمر و بازیافت و محافظت محیط زیست است و به پژوهش و توسعه محصول می‌پردازد. مقطع کارشناسی با همکاری دانشگاه اشتلن بوش (Stellenbosch) آفریقای جنوبی در رشته علوم پلیمر فعال است.

### آموزش پلیمر در آفریقای جنوبی

آفریقای جنوبی دارای جمعیت ۵۴ میلیون نفر است (رتبه ۲۵ جهانی) و تولید ناخالص ملی ۳۵۰ میلیارد (رتبه ۳۳۳ جهانی) دلار آمریکاست. اقتصاد این کشور، بر اساس بانک جهانی، با درآمد ملی بالای متوسط است و به عنوان کشور جدید صنعتی شناخته می‌شود. اقتصاد آن در ردیف دوم قاره است و رتبه ۳۴ در سطح دنیاست. تنها کشوری در آفریقا است که به بازار جهانی ورود پیدا کرده است. اقتصاد این کشور بر مبنای چند فعالیت است که از عمده آن‌ها معدن، کشاورزی و ماهیگیری و تولید ماشین آلات، ارتباطات و غیره است. صنایع شیمیایی آفریقای جنوبی بسیار پیچیده و متنوع است و صنایعی مانند سوخت انرژتی تا تولید پلاستیک و دارویی نقش بسیار مهمی در اقتصاد آفریقای جنوبی دارند که بیش از ۲۰۰،۰۰۰ نفر را به استخدام در آورده‌اند. صنعت غالب سوخت مایع و پتروشیمیایی بر اساس ذغال و تبدیل گاز به مایع است. این صنایع از لحاظ اقتصادی دارای بهره بالایی‌اند و از تولیدات مهم آن، اتان (Ethane) و پروپن (Propene) است. واحد تولید مواد شیمیایی و پلیمری آن به ساسول (Sasol) موسوم است. در نتیجه فعالیت‌های موجود در این کشور، مقطع تحصیلات تکمیلی بسیار پیشرفته و نسبت به دیگر کشورهای آفریقا پیشرو است. تعدادی از دانشگاه‌های آن در سطح جهان شناخته شده‌اند. این دانشگاه‌ها بنام اشتلن بوش (Stellenbosch)، کیپ تاون (Cape Town) و ژوهانسبورگ (Johannesburg) است. این دانشگاه‌ها مقاطع کارشناسی تا دکترا را با تاکید بر پژوهش ارائه می‌دهند. در مورد آموزش علوم پلیمر، تعدادی دانشگاه بر شاخه علوم و تکنولوژی پلیمر متمرکز و فعال‌اند. در حالی که دانشگاه اشتلن بوش روی ساختار پلیمرهای نوین، مواد هوشمند: پلی اولفین و علوم تجزیه پلیمر فعال‌اند، دانشگاه تکنولوژی تشاوین (Tshwane) و

است. سواد آموزی فعالیتی اجباری است که کودکان تا سن ۱۵ باید فراگیرند. این کشور دارای ۲۶ دانشگاه (۱۰ دانشگاه دولتی و ۱۶ دانشگاه خصوصی) است. هیچ یک از دانشگاه‌ها دوره‌های تدریس پلیمر ندارند و بسیاری از آنان فاقد دانشکده علوم و مهندسی‌اند. دانشگاه دارالسلام دارای دانشکده مهندسی و کالج‌های علوم محض و کاربردی است و هیچ اطلاعاتی راجع به رشته‌های آن در دسترس نیست. دانشگاه علوم و مهندسی نلسون ماندلا مرکز آموزشی و پژوهشی جدیدی است، که قرار است شبیه دانشگاه ITT هندوستان فعالیت کند. دانشکده‌های علوم مواد و مهندسی مدارک کارشناسی ارشد و دکترا و علوم محیط زیست اعطا می‌کنند.

### آموزش پلیمر در کشور زیمباوه

زیمباوه دارای جمعیتی نسبتاً کوچک حدود ۱۳ میلیون نفر است و تولید ناخالص ملی آن از سایر کشورها کمتر است. این کشور دارای ذخایر زیاد منابع طبیعی است که وضعیت سیاسی آن در توسعه صنایع تبدیلی و تولید تاثیر کندکننده‌ای داشته است. اما این کشور از بدو استقلال در امر سواد آموزی سرمایه‌گذاری زیادی کرده است و میزان سواد آن از سایر کشورهای قاره آفریقا بالاتر است. در سال ۲۰۱۳ میزان سواد بزرگسالان به حدود ۹۰ درصد نزول پیدا کرده، در صورتی که طبق آمارگیری سال ۲۰۰۲ میزان سوادآموزی این کشور ۹۷ درصد بود.

وزارت آموزش زیمباوه اعلام کرده است که از سال ۲۰۰۷ تعداد بیست هزار معلم کشور را ترک کرده‌اند و از همان سال نیمی از کودکان زیمباوه از مدرسه ابتدایی بالاتر نرفته‌اند. این وضعیت چالش بزرگی در مقاطع بالاتر کشور ایجاد کرده است. تعداد ۷ دانشگاه دولتی و ۴ دانشگاه مرتبط با کلیساست که در سطح دنیا شناخته شده‌اند. دانشگاه زیمباوه در هراره (Harare) دارای دانشکده شیمی در مقطع کارشناسی و شیمی تجزیه در مقطع کارشناسی ارشد است. در دانشگاه ملی علوم و تکنولوژی رشته‌های علوم پایه تدریس می‌شود. رشته پلیمر در این دانشگاه به مباحثی مانند مقدمه‌ای بر پلیمرها، پلیمریزاسیون، ایاف، روش‌های پلیمر شدن و لاستیک‌ها می‌پردازد. پژوهشگاه فناوری هراره در سال ۲۰۰۵ شروع به کار کرده که هدف آن توسعه فناوری در برنامه‌هایی در مقطع کارشناسی، کارشناسی ارشد

دانشگاه پرتوریا (Pretoria) روی فناوری فراروش پلیمرها متمرکز هستند. دانشگاه دولتی آزاد (Free State) به خواص پلیمرهای نوین و اصلاح پلیمرها می‌پردازد. در درس تمام این دانشگاه‌ها علوم پلیمر را به نحوی مرتبط با پیش‌نیاز پژوهش، برنامه‌ریزی کرده‌اند. دانشگاه دولتی آزاد (کالج Qwaqwa) طیف وسیعی از علوم پلیمر را در مقاطع کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکترا ارائه می‌دهد. برنامه‌های پژوهشی بر اساس طرح‌ها تدوین شده‌اند، در صورتی که برنامه کارشناسی دو ترم کامل تدریس را می‌پوشاند.

دانشگاه پرتوریا (Pretoria) در ارائه علوم پلیمر طبق برنامه رسمی عمل نمی‌کند، بلکه دارای تعدادی دوره بر پایه علوم کاربردی است. دوره علوم پلیمر این دانشگاه شامل علوم مواد پلیمری، فراروش پلیمرها، فراروش افزودنی‌ها (افزودنی‌های پایدار کننده و فعال سطحی) فلورو پلیمرها (فلورو مونومر، پلیمر شدن، خواص فیزیکی و فراروش) است. تمرکز پژوهشی روی محصول و طراحی فراروش پلیمر و نانو کامپوزیت‌هاست. دانشگاه تشوین (Tshwane) به آموزش پلیمر می‌پردازد و دارای امکانات پژوهشی در دانشکده مهندسی است.

دوره‌ها شامل تکنولوژی پلیمر و علوم پلیمر است. در تکنولوژی پلیمر، فراروش پلیمرها مانند قالبگیری تزریقی، اکستروژن، قالبگیری فشاری، خواص جریان‌یابی پلیمرها، رئولوژی، ویسکومتری همراه با دوره عملی آزمایشگاهی تکنولوژی پلیمر ارائه می‌شود. در علوم پلیمر جامع‌ترین دوره علوم پلیمر در دانشگاه اشتلن بوش ارائه می‌شود. علوم پلیمر بزرگترین بخش دانشگاه و دارای بهترین امکانات پژوهشی است. این بخش دارای دو کرسی است. پروفسور کلاپرمن

پیشرفته و پروفسور باش (Prof H. Pasch) دارای کرسی علوم تجزیه پلیمر و دارای ۱۰ نیروی هیئت علمی است. پژوهش‌های رایج آن‌ها شامل روش‌های تجزیه برای پلیمرهای کمپلکس، درشت مولکول‌های پیشرفته (ساختار و خواص) و نانوکامپوزیت‌های پلیمری و علوم نساجی است. در سال ۲۰۱۵ تعداد ۵۰ دانشجوی دکتری در این مرکز مشغول تحصیل و تحقیق بودند. علاوه بر فعالیت‌های یاد شده، دانشگاه به برگزاری کنفرانس‌های بین‌المللی می‌پردازد. علوم پلیمر در کالج زمستانی به طور سالیانه ارائه می‌شود. مدارس زمستانی در ترم‌های سوم و چهارم برای دانشجویان آفریقای جنوبی که ۲۵ دانشجو در هر کالج است، برگزار می‌شود.

آموزش علوم پلیمر به صورت فراگیر توسط "پلاستیک‌های آفریقای جنوبی" ارائه می‌شود. نام قبلی آن "فدراسیون پلاستیک آفریقای جنوبی" بود. این فدراسیون نماینده صنایع، واردکنندگان و ارائه دهندگان ماشین‌آلات تولید و بازیافت است. این مرکز بیش از ۳۰۰۰ نیروی ماهر تکنسین در سال تربیت می‌کند. پلاستیک آفریقای جنوبی (SA) دارای سه مرکز آموزش در کل کشور است که اهداف آن تربیت نیروهای عملیاتی و ماهر است و این واحد نقش پلی بین نیروهای فارغ‌التحصیل دبیرستان‌ها، کالج‌ها با صنایع پلیمری ایفا می‌کند. تربیت نیروهای صنعتی را دانشگاه‌ها به عهده ندارند.

دوره‌ها شامل تکنولوژی پلیمر و علوم پلیمر است. در تکنولوژی پلیمر، فراروش پلیمرها مانند قالبگیری تزریقی، اکستروژن، قالبگیری فشاری، خواص جریان‌یابی پلیمرها، رئولوژی، ویسکومتری همراه با دوره عملی آزمایشگاهی تکنولوژی پلیمر ارائه می‌شود.

در علوم پلیمر جامع‌ترین دوره علوم پلیمر در دانشگاه اشتلن بوش ارائه می‌شود. علوم پلیمر بزرگترین بخش دانشگاه و دارای بهترین امکانات پژوهشی است. این بخش دارای دو کرسی است. پروفسور کلاپرمن

## مرجع

- Macromolecular Symposium, 355, 96-103, 2015.