



# فصلنامه علمی-ترویجی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی-ترویجی، سال هفتم، شماره ۳  
شماره پیاپی ۲۷، پاییز ۱۴۰۱، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال  
Iran Polymer Technology; Research and Development



## فهرست مطالب:

## شناسنامه:

### مقالات علمی

- مروری بر پوشش‌های آلی ضد خوردگی خطوط لوله ... ۵  
امیرحسین یزدان بخش، سارینا فقیر
- مروری بر ترکیبات جفت‌شده پلیمر-پروتئین ... ۱۵  
حسین مدینه، فاطمه منصورنیا، نادره گلشن‌ابراهیمی
- شبکه‌های پلیمری در ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی ... ۲۵  
زیبا شیرینی، فاطمه رفیع‌منزلت
- مروری بر بهینه‌سازی فرمول‌بندی و سازوکار خودترمیمی ... ۳۷  
معین بهزادپور، مهدی همتیان دامغانی
- تحلیل و بازنگرشی بر روش‌شناسی مدل‌های ریاضی ... ۵۳  
علی عباسیان، سیدحمیدرضا صباغی
- غشاهای کامپوزیتی مبتنی بر گرافن برای نانوصافش ... ۶۷  
فرزاد مهرجو

### تبلیغات

۸۰

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کج‌آباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

## اعضای هیئت تحریریه

### شروین احمدی

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

### فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Afshar@aut.ac.ir

### محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mhkish@aut.ac.ir

### اعظم رحیمی

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

### مهدی رزاقی کاشانی

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

### فاطمه رفیع منزلت

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

### احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Ramazani@sharif.edu

### اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Akbar.shojaei@sharif.edu

### محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Nfamili@modares.ac.ir

### فرهنگ عباسی

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

### مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Mehrir@modares.ac.ir

### نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس  
Ebrahimn@modares.ac.ir

### فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Goharpey@aut.ac.ir

### محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت  
Mr\_moghbali@iust.ac.ir

### حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mirzadeh@aut.ac.ir

### مهدی نکومنش حقیقی

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

### ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Evf@modares.ac.ir



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

## سخن نخست ...

### مقالات علمی ترویجی: نقطه شروع برای فراگیری هم‌زمان اطلاعات بنیادین و به‌روز

امروزه با کاربرد پلیمرها در حوزه‌های بی‌شماری روبه‌رو هستیم. همین امر را می‌توان به‌عنوان تنها دلیل نیاز به کسب اطلاعات مفید در حوزه پلیمر برای کلیه مخاطبان از جمله صنعتگران و افرادی که در حوزه‌های دیگری به غیر از پلیمر تحصیل می‌کنند، برشمرد. صرف‌نظر از این امر، هرچند فارغ‌التحصیلان مهندسی پلیمر به‌خصوص در مقطع کارشناسی، با برخی از مفاهیم و اصول علمی مرتبط با دانش پلیمرها به صورت کلی آشنا هستند، اما اشتغال آن‌ها در تحقیق و توسعه واحدهای صنعتی و یا ادامه تحصیل در مقطع کارشناسی ارشد نیازمند آشنایی آنها با پیشرفت‌های اخیر در علوم و مهندسی پلیمر است. مقالات علمی ترویجی منبع مناسبی به‌عنوان نقطه شروع برای کسب اطلاعات برای مخاطبان در این زمینه‌هاست. در این مقالات، اغلب مطالب علمی به صورت بنیادین و به‌روز به زبانی ساده بیان می‌شود که برای همه مخاطبان اعم از کسانی که پیش‌زمینه خاصی از علم و مهندسی پلیمر ندارند و هم برای دانش‌آموختگانی که در آن موضوع خاص اطلاعات جامعی را کسب نکرده‌اند، می‌تواند مفید باشد.

اولین تجربه بنده در انتشار مقالات علمی ترویجی به اولین نیم‌سالی که به‌عنوان عضو هیئت علمی در دانشگاه جذب شدم، برمی‌گردد. چند روز قبل از شروع کلاس‌ها، تدریس درسی در مقطع کارشناسی به بنده واگذار شد. یکی از عناوین موجود در سرفصل این درس، روش‌های اندازه‌گیری گرانشی پلیمرها بود. در دوران تحصیل و بعد از آن، اطلاعات جامعی را در این مورد کسب نکرده بودم. به ناچار، در مورد تعریف این نوع گرانشی، اهمیت آن در شناسایی ساختار پلیمرها و روش‌های اندازه‌گیری آن مطالبی را با استفاده از کتب معتبر آموختم. هم‌چنین، روش‌های جدید معرفی شده برای اندازه‌گیری این نوع گرانشی را با استفاده از مجلات علمی پژوهشی فراگرفتم. در مجموع اطلاعات جامعی را در این حوزه جمع‌آوری کردم که تلفیقی از مطالب بنیادین و مباحث به‌روز بود. به نظرم رسید با انتشار آن به‌عنوان مقاله‌ای علمی ترویجی در مجله پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، به سادگی می‌توانم این مطالب را در اختیار علاقه‌مندان قرار دهم. تصویری که با این تجربه در ذهن بنده از این مجله نقش بست این بود که مخاطبان می‌توانند در بازه زمانی کوتاهی، اطلاعات مفیدی را در یکی از زمینه‌های تخصصی مربوط به علوم و مهندسی پلیمر کسب کنند. زبان فارسی، بیان ساده و جامعیت مطالب سه ویژگی مناسب این مقالات است که منجر به خروجی موثر می‌شود. امید است در سال‌های آتی با عنایت بیشتر اعضای هیأت علمی، دانشجویان مقاطع تحصیلات تکمیلی و صنعتگران فعال در حوزه پلیمر، شاهد انتشار مقالات علمی ترویجی مناسب در زمینه‌های مختلف پیشرفته علوم و مهندسی پلیمر با هدف اعتلای دانش هم‌میهنان باشیم.

زهرا خوبی آرانی

عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی سهند



## مروری بر پوشش‌های آلی ضد خوردگی خطوط لوله مدفون انتقال نفت و گاز

امیرحسین یزدان بخش<sup>۱\*</sup>، سارینا فقیر<sup>۲</sup>

۱ تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی، دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی پلیمر

۲ تهران، نیاوران، خیابان باهنر، مدیرعامل شرکت ساوالان پلیمرآرتا

### چکیده ...

با توجه به گسترده‌گی جغرافیایی و آب‌وهوای گرم‌وخشک جنوب ایران که بخش اعظم تأسیسات نفت و گاز کشور در آن قرار دارد، مسئله خوردگی خطوط لوله مدفون انتقال نفت و گاز در صنعت نفت ایران از اهمیت خاصی برخوردار است. در حال حاضر استفاده از پوشش‌های آلی ضد خوردگی در کنار حفاظت کاتدی، موثرترین راه پیشگیری از خوردگی لوله‌های مدفون شناخته می‌شود. به این منظور، در این پژوهش ویژگی‌ها، قابلیت‌ها و عملکرد پوشش‌های اپوکسی، پلی‌الفین، پلی‌یورتان و پلی‌اوره بررسی و مقایسه شده است. همچنین با توجه به نقش مهم تولید داخلی در صنعت نفت و گاز ایران، پوشش‌های شناخته‌شده و تجاری موجود داخلی معرفی گشته و بر لزوم توجه مضاعف به این عرصه و رسیدن به فناوری‌های روز جهان تأکید گشته است. با توجه به اهمیت صنعت نفت و گاز در ایران، پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه تولید داخلی پوشش‌های اپوکسی، پلی‌الفین، چندلایه و پلی‌یورتان صورت گرفته است. پوشش‌های پلی‌اوره، به نوعی نسل جدید پوشش‌های پلی‌یورتان هستند که مزایای رقابتی منحصر به فردی را ارائه داده که لزوم توجه ویژه به تولید داخلی آن را موکد می‌سازد.

### واژه‌های کلیدی:

پوشش،  
خوردگی،  
لوله،  
مدفون،  
گاز

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.yazdanbakhsh@ut.ac.ir

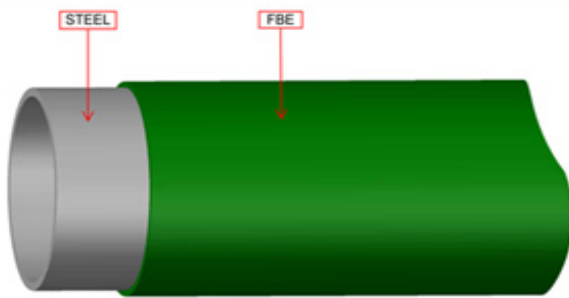
## ۱ مقدمه

تأمین سوخت، یکی از مسائل اساسی هر کشور بوده و انتقال ارزان و مطمئن آن مسئله‌ای حیاتی‌ست. از راه‌های سریع، مطمئن و پیوسته در انتقال مواد سوختی (نفت و گاز) استفاده از لوله‌کشی است که در این روش با چالشی به نام خوردگی مواجه هستیم. خوردگی یکی از مشکلات عمده در صنایع نفت و گاز به‌شمار می‌آید. به دنبال خوردگی و نشت مواد سوختی از لوله‌ها و تعمیر و بازسازی آن‌ها به روش‌های سنتی، علاوه بر صرف وقت و هزینه زیاد آسیب‌های زیست محیطی فراوانی به محیط زیست وارد می‌شود. بنابراین ساخت و کارایی پوشش‌های ضدخوردگی برای صنعت نفت و گاز بسیار حائز اهمیت است. لوله‌های زیرزمینی در سراسر جهان برای انتقال نفت و گاز استفاده می‌شوند. این خطوط لوله که عمدتاً به صورت مدفون در خاک استفاده می‌شوند، همواره با مشکلات متعددی از نظر حفظ و نگهداری روبرو بوده و به همین علت بازسازی و تعمیر خطوط لوله از نظر اقتصادی و فنی همواره مورد توجه بوده است. خوردگی در اصطلاح به فرایندی اطلاق می‌شود که در اثر واکنش شیمیایی یا فعالیت بیولوژیکی، موجبات تخریب فلز فراهم شود. این تخریب بین فلز و محیط اطراف آن صورت گرفته و خسارات مالی به بار می‌آورد. خوردگی را تخریب یا فاسد شدن یک ماده در اثر واکنش یا محیطی که در آن قرار دارد تعریف می‌کنند که انواع مختلفی دارد (خوردگی یکنواخت، خوردگی شیمیایی یا موضعی، خوردگی مرزدان‌های و ...). خوردگی زیر عایق مشکل ایمنی اساسی‌ای است که از مدتها قبل در صنعت شناخته شده و حالت بحرانی به‌خود گرفته است. از یک لحاظ هر روز صنایع پیچیده‌تر می‌شوند. برای نمونه، صنایع شیمیایی پتروشیمی تجهیزات و خطوط لوله بسیار گسترده‌ای دارند و عایق‌کاری این تجهیزات بسیار مشکل بوده و تجربه بالای کاری را می‌طلبد. یکی از موثرترین راه‌های کنترل خوردگی، انتخاب و اعمال پوشش‌های مناسب برای محافظت در برابر خوردگی است. از سال ۱۹۷۱، دولت آمریکا شرکت‌های نفت و گاز را ملزم کرده است که کلیه خطوط لوله خود را قبل از نصب در زیر خاک یا آب، با مواد مناسب (پوشش کنترل‌کننده‌ی خوردگی) پوشش دهند. سال‌ها است که در صنعت نفت و گاز، از پوشش‌ها و نوارهای محافظ در برابر خوردگی، به‌طور موفقیت‌آمیزی بر روی لوله‌ها استفاده می‌شود. این محافظ‌ها انواع مختلفی دارند. در ابتدا روی لوله‌ها را با نوار قیر اندود به صورت مارپیچی می‌پیچیدند و سپس با فرچه، قطران زغال سنگ را روی آن می‌مالیدند. امروزه از پوشش‌هایی از جنس اپوکسی، پلی‌الفین‌ها و پلی‌یورتان استفاده می‌شود.

صنعت خط لوله (که تعریف غیردقیق آن «صنعت نفت و گاز» بوده و «لوله‌کشی عایق‌نشده به‌عنوان خطوط انتقال شناخته می‌شود») و صنعت عایق‌کاری (که به سامانه‌های لوله‌کشی عایق‌کاری شده مربوط می‌شود)، از بعضی جنبه‌ها با هم متفاوت هستند، ولی موفقیت و رشد در صنعت پوشش خطوط لوله، این پرسش را مطرح کرده است که چرا سایر صنایع، از این دانش برای محافظت از سامانه‌های لوله‌کشی و فرایند خود استفاده نمی‌کنند. اعمال پوشش روی خطوط لوله، لزوم تعویض زودهنگام سامانه‌های لوله‌کشی را برطرف کرده است و در نتیجه از صرف هزینه‌های هنگفت برای این قبیل پروژه‌ها جلوگیری می‌شود. همچنین بدینوسیله نظر گروه‌های طرفدار محیط‌زیست و سازمان‌های حفاظت از محیط‌زیست تأمین می‌شود [۵-۱].

خوردگی دیواره خارجی خطوط انتقال نفت و گاز ناشی از تماس دیواره بیرونی لوله مدفون شده با خاک است که میزان این خوردگی رابطه مستقیمی با مقدار خوردگی خاک دارد. بنابراین با توجه به حجم بسیار زیاد لوله‌های به‌کار رفته در محیط خاک، بررسی میزان خوردگی لوله‌های انتقال نفت و گاز به‌عنوان بحث بسیار مهم اقتصادی مطرح است. فاکتورهای زیادی در تعیین میزان خوردگی خاک موثر است و بررسی این فاکتورها و ارائه راهکار برای کاهش آن‌ها و جلوگیری از انهدام سازه‌های درون‌خاکی مانند لوله‌های انتقال نفت و گاز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. می‌توان خاک را محیطی ناهمگون از خلل و فرج دانست که فضای سوراخ‌های آن می‌تواند با آب یا گاز پر شود. در مقایسه بین خاک و سایر محیط‌ها مانند اتمسفر یا آب دریا، به‌دلیل پیچیدگی‌های بسیار زیاد محیط خاک، امکان دسته‌بندی و تعیین مجموعه‌ای از فاکتورهای ثابت وجود ندارد. وجود هر یک از یون‌های خورنده در خاک تا حدود زیادی باعث افزایش نرخ خوردگی در لوله‌هایی که در تماس با خاک هستند، می‌شود. یون‌های کلرید، سولفات و میزان اسیدیته خاک از مهم‌ترین فاکتورهای موثر بر نرخ خوردگی در لوله‌های زیرخاکی است؛ به‌طوری‌که این یون‌ها، با کاهش مقاومت الکتریکی خاک باعث افزایش نرخ خوردگی می‌شوند. حفاظت کاتدی (کاتدکردن لوله مدفون با جایگزینی منبع تأمین‌کننده الکترون برای فلز فعال‌تر (آند)) روشی مکمل در کنار اعمال پوشش، برای رسیدن به حداکثر مقاومت در مقابل خوردگی لوله است [۸-۶]. شکل ۱ تصویری از لوله‌های مدفون انتقال گاز را نمایش می‌دهد.

پوشش‌های ضدخوردگی آلی شناخته شده برای خطوط لوله مدفون شامل اپوکسی، پلی‌الفین‌های چندلایه، پلی‌یورتان و پلی‌اوره هستند که مقاله حاضر به بررسی آن‌ها می‌پردازد.



شکل ۲ طرح‌واره پوشش FBE اعمال شده بر لوله فولادی.



شکل ۱ خط لوله مدفون انتقال گاز.

## ۲ پوشش اپوکسی

پوشش‌های پودری اپوکسی پیوند هم‌جوشی (FBE, Fusion Bonded Epoxy Coating) در طبقه‌بندی پوشش‌های مقاوم در برابر حرارت (گرما سخت) بوده و از جمله جدیدترین سامانه‌های پوشش در سراسر دنیا است که براساس تاریخچه آن در سال ۱۹۵۹ به عنوان محافظ خوردگی خطوط لوله انتقال گاز استفاده شده است. این پوشش از فیلم نازک درست شده که می‌توان آن را بر روی لوله‌هایی با قطرهای مختلف اعمال کرد. مهم‌ترین رزین اپوکسی در پوشش‌های FBE بر پایه دی‌گلیسیدیل اتریس فنول آ (DGEBA) یا دی‌گلیسیدیل نوولاک است. نوع اول چسبندگی، خواص محیطی و الکتریکی و مقاومت شیمیایی مناسبی دارد. نوع دوم به علت اتصال عرضی قوی دمای کاری و مقاومت شیمیایی بالاتری دارد اما انعطاف‌پذیری آن کمتر است. سه نوع سخت‌کننده (عامل پخت) اصلی عبارتند از: سخت‌کننده بازی، سخت‌کننده اسیدی و سخت‌کننده کاتالیزوری. سخت‌کننده بازی شامل آمین‌های آروماتیک، آمین‌های آلیفاتیک، آمیدها و دی‌هیدرازیدها است. سخت‌کننده اسیدی شامل آنیدریدهای آلی، اسیدهای آلی و فنل‌ها است. سخت‌کننده کاتالیزوری شامل موادی مانند اسیدهای لوویس و آمین‌های چهارتایی است و سبب بسپارش یکنواخت می‌شود [۹،۱۰].

پوشش پودر اپوکسی پیوند هم‌جوشی دارای خواص مکانیکی و فیزیکی خوب بوده و به‌طور وسیعی برای عملیات خطوط لوله در خشکی با دمای بالا و یا در زیر زمین به کار می‌رود. از بین تمام سامانه‌های پوشش لوله، این سامانه پوششی مقاومت بیشتری را نسبت به سایر هیدروکربن‌ها، اسیدها و مواد قلیایی دارا است. از آنجایی که این سامانه پوششی عایق الکتریکی خوبی است، جریان بسیار کمی برای حفاظت کاتدی کامل نیاز است در نتیجه هم‌خوانی فوق‌العاده‌ای با فرایند حفاظت کاتدی دارد. بالاترین مزیت استفاده از پوشش اپوکسی لوله در مقایسه با سایر پوشش‌ها، مقاومت آن در حرارت نسبتاً بالا حدود  $100^{\circ}\text{C}$

و طول عمر مفید بالا است. محدوده دمای عملیات این پوشش از  $70^{\circ}\text{C}$  تا  $120^{\circ}\text{C}$  است. از سایر ویژگی‌های این سامانه پوششی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۰،۱۱]:

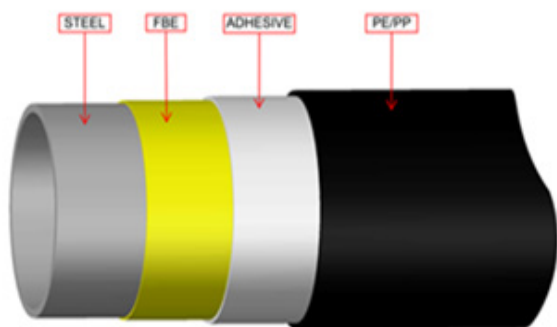
- پایداری فیزیکی و شیمیایی پوشش
- مقاومت در برابر تنش‌های خاک
- چسبندگی عالی به فولاد
- مقاومت در برابر ضربه
- مقاوم در برابر پدیده جدایش کاتدی

این پوشش اغلب به صورت تک‌لایه با ضخامت بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرون اجرا می‌شود که ویژگی‌های کیفی مناسب و پایداری فیزیکی و شیمیایی، این پوشش را به عنوان پوشش محافظ خوردگی ایده‌آلی در شرایط اقلیمی متفاوت کشور ایران ساخته است. سامانه دولایه اپوکسی علاوه بر اینکه در لایه اول از پودر اپوکسی برای حفاظت در برابر خوردگی استفاده می‌شود، لایه دوم نیز از جنس اپوکسی اتصال ذوبی است و معمولاً برای حفاظت مکانیکی لوله اعمال می‌شود. اپوکسی لایه دوم بلافاصله بعد از لایه اول در حالی که لایه اول همچنان فعال باشد، روی لوله پاشیده می‌شود تا پیوندهای شیمیایی بین دولایه ایجاد شود [۱۲].

شکل ۲ طرح‌واره‌ای از پوشش FBE اعمال شده بر لوله را نشان می‌دهد.

پوشش کولتار اپوکسی، دیگر پوشش اپوکسی مورد استفاده در لوله‌ها، ماده‌ای سخت‌شونده با سخت‌کننده پلی‌آمید است. این محصول با توجه به مقاومت بسیار زیاد در برابر خوردگی و مواد شیمیایی، برای پوشش‌دهی خطوط لوله و مخازن مدفون مناسب است. پوشش کولتار بر روی فلز و بتن قابل اجرا است. پوشش کولتار اپوکسی معمولاً به تنهایی استفاده می‌شود و نیازی به پرایمر یا پوشش رویه اضافی ندارد. ویژگی‌های این پوشش عبارتند از [۱۳،۱۴]:

- چسبندگی بالا به سطوح فلزی و بتنی



- دارای مقاومت مکانیکی بالا
- مقاومت بسیار خوب در محیط‌های غرقابی با آب شور یا شیرین
- مقاومت عالی در برابر گازهای خورنده
- مقاوم در برابر سایش
- مقاوم در برابر نفوذ آب و مواد شیمیایی

### ۳ پوشش چندلایه پلی‌الفینی

پوشش‌های سه‌لایه از سال ۱۹۸۰ مورد استفاده هستند؛ پلی‌الفین که به‌عنوان پوشش رویی مورد استفاده قرار می‌گیرد اغلب از جنس پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن است. پوشش سه‌لایه پلی‌اتیلنی (3LPE) یا سه‌لایه پلی‌پروپیلنی (3LPP) مناسب برای خطوط فولادی لوله گاز و نفت زیرزمینی و تأسیسات زیر آب است. لوله‌ها برای اولین بار اعمال، تمیز و گرم می‌شوند. سپس پودر اپوکسی اعمال می‌شود و لایه اول سامانه تشکیل می‌شود. این کار با استفاده از یک چسب کوپلیمر از طریق اکستروژن جانبی انجام می‌شود تا پایداری لازم بین آغازگر و لایه سوم سامانه برقرار شود. در نهایت پلی‌الفین (پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن) نیز از طریق اکستروژن جانبی، اعمال سامانه سه‌لایه را تکمیل می‌کند. این سامانه ویژگی‌های مکانیکی عالی و ویژگی‌های شیمیایی و الکتریکی پایدار را در بر می‌گیرد [۱۷-۱۵]. جدول ۱ مشخصات این پوشش‌ها را نمایش می‌دهد.

سامانه 3LPE برای خطوط لوله‌ای که در دمای بین ۴۰- تا ۸۰ درجه سانتیگراد عمل می‌کند استفاده می‌شود. سامانه 3LPP نیز برای خطوط لوله که در دمای بین ۲۰ تا ۱۱۰ درجه سانتیگراد عمل می‌کند اعمال می‌شود. به‌طور معمول، این دو سامانه دارای ضخامت ۱/۵ تا ۳ میلی‌متر هستند. همچنین قطر اسمی این لوله‌ها در محدوده ۲ تا ۴۸ و طول ۸ تا ۱۸ متر است. ضخامت لایه استاندارد حداقل ۲/۵ میلی‌متر یا ۳/۵ میلی‌متر است اما این مقدار را می‌توان بر اساس درخواست مشتری تغییر داد [۱۸].

جدول ۱ مشخصات پوشش‌های چند لایه پلی‌اتیلنی برای خطوط لوله مدفون فولادی انتقال نفت و گاز.

مشخصات	مواد پوشش
چگالی بالا PE (حاوی ۲-۳٪ رنگدانه سیاه و سفید و مقدار کمی آنتی‌اکسیدان)	لایه سوم، ترکیب PE/PP
تثبیت PP	لایه دوم، چسب PE/PP
مانند بالا	لایه اولیه
اپوکسی مایع یا FBE	

شکل ۳ پوشش خارجی سه‌لایه پلی‌الفینی اعمال شده بر لوله فولادی.

شکل ۳ طرحی از این پوشش‌ها را نمایش می‌دهد. در سال‌های اخیر، تولیدکنندگان داخلی پیشرفت خوبی را در زمینه تولید پوشش‌های اپوکسی و چندلایه پلی‌الفینی برای خطوط لوله مدفون انتقال نفت و گاز داشته‌اند که نام و مشخصات برخی از این پوشش‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

در مقایسه پوشش پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن باید گفت که پلی‌پروپیلن دمای سرویس بالاتری دارد و برای انتقال سیالات تا دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد گزینه مناسبی است، ضمناً از نظر مقاومت ضربه و مقاومت سایشی شرایط بهتری نسبت به پلی‌اتیلن دارد و برای پروژه‌هایی که احتمال آسیب دیدن پوشش بالاتر است، مانند زمین‌های سنگلاخی، کوهستان‌ها یا عملیات حفاری مناسب‌تر است.

### ۴ پوشش پلی‌یورتان

امروزه از پوشش‌های پلی‌یورتان برای پوشش‌دهی انواع لوله‌های فولادی برای صنایع نفت، گاز، پتروشیمی، انتقال آب و سایر صنایع استفاده می‌شود. پوشش پلی‌یورتان به‌عنوان ماده پلیمری که در حال جایگزینی کامل به جای پوشش‌های پلی‌الفینی است، از مزایای زیادی، نظیر خواص ممتاز مکانیکی و شیمیایی برخوردار است. پوشش‌های پلی‌یورتان ۱۰۰ درصد جامد (اصطلاح بدون حلال یا ۱۰۰ درصد جامد این پوشش‌ها بیانگر این موضوع است که هنگام ساخت یا در زمان کاربرد آن‌ها از هیچ‌گونه حلالی استفاده نمی‌شود). عضو مهمی از خانواده بزرگ پوشش‌های پلی‌یورتان محسوب می‌شوند. از سال ۱۹۳۰ تا امروز این ماده پیشرفت‌های زیادی کرده است و در پوشش‌دهی خطوط لوله مدفون انتقال نفت و گاز کاربرد بسیار دارد [۱۹].

پوشش‌های پلی‌یورتان ۱۰۰ درصد جامد پوشش‌های دو



جدول ۲ ویژگی‌های پوشش‌های تجاری اپوکسی و پلی‌الفینی موجود.

نام محصول	شرکت تولیدکننده	ویژگی‌ها و ملاحظات
پوشش اپوکسی کولتار ABADUR_210	آبادگران	چسبندگی بسیار زیاد به سطوح، مقاومت مکانیکی بسیار بالا، مقاومت مطلوب در برابر سایش و خوردگی و....
پوشش اپوکسی کولتار CO-214	مواد مهندسی مکرر	دو جزئی، مناسب برای سطوح مدفون و مغروق، بسیار موثر در حفاظت خوردگی محیطی و یون کلر
پوشش اپوکسی کولتار EK160	بتن پلاست	چسبندگی بالا به سطوح فلزی و بتنی، مقاومت عالی در برابر گازهای خورنده، مناسب برای سطوح فولادی مدفون زیر خاک و مخازن نگهداری مواد شیمیایی
پوشش اپوکسی FBE	LINKUN	تنوع محصول از قطر ۱۱۴-۱۴۲۲ میلی‌متر، مناسب برای پوشش خارجی خطوط لوله فولادی مدفون (اجرا تحت استاندارد ISO 21809)
پوشش سه‌لایه پلی‌اتیلنی	نیک محضر اسپادانا	لایه‌ها به ترتیب از بالا به پایین: FBE، چسب، پلی‌اتیلن، دمای عملیاتی زیر ۸۰ درجه سانتی‌گراد، جذب آب کم، مقاومت الکتریکی بسیار بالا، مناسب برای خطوط لوله و مخازن مدفون

- در مواردی که پوشش دچار صدمه ناگهانی شود به راحتی قابل ترمیم است.

- قابلیت ضدداشتهال مطلوب.

- آلودگی‌ها بر روی این پوشش نمی‌چسبند و به راحتی قابل تمیز کردن است.

- از خواص مکانیکی دیگر این پوشش می‌توان به مقاومت بالا در برابر پارگی ( $180 \text{ kg/mc}^2$ )، انقباض صفر درصد، چسبندگی بالا (برای مثال در خصوص فولاد بالاتر از ۱۰ مگاپاسکال) و سختی مناسب ( $5 \pm 75 \text{ Shore D}$ ) اشاره کرد.

- نفوذپذیری بسیار پایین به ویژه در مقابل بخار آب

- زمان نیمه‌عمر پوشش ۳۰ سال است به طوری که پس از این مدت خواص مکانیکی و شیمیایی آن به نصف کاهش یافته ولی همچنان قابل سرویس‌دهی است.

- دارای مقاومت شیمیایی عالی در برابر مواد شیمیایی خورنده با  $\text{pH} = 1-13$  است.

پوشش‌های پلی‌یورتان به طریق مذکور در زیر از خوردگی سازه‌های زیر خاک جلوگیری می‌کنند [۲۴]

الف) با ایجاد لایه چسبنده و با ماده‌ای بسیار مقاوم در مقابل انتقال یونی، از خوردگی جلوگیری می‌کنند.

ب) با ایجاد لایه عایق الکتریکی شدت جریان مورد نیاز حفاظت کاتدی را کاهش می‌دهند.

ج) توزیع یکنواخت شدت جریان حفاظت کاتدی را فراهم می‌کند.

جزئی بوده که یک جزء آن پلی‌ال و جزء دیگر آن پلی‌ایزوسیانات است. این ماده در گروه مواد گرماسخت طبقه‌بندی می‌شود. این پوششها به دلیل مقاومت مکانیکی خوب، مقاومت شیمیایی عالی و قابلیت چسبندگی بالا به انواع سطوح فلزی و غیرفلزی، به‌عنوان پوششی با عملکرد عالی برای سطوح داخلی و خارجی لوله‌های گاز، نفت خام، ترکیبات نفتی، آب آشامیدنی، فاضلاب، پوشش خارجی لوله‌های مدفون در زیر خاک یا مستغرق زیر دریا، پوشش داخلی مخازن نفت، گاز حوضچه‌های تصفیه فاضلاب، مخازن نگهداری مواد شیمیایی و... محسوب می‌شوند. به‌طورکلی از خصوصیات مطلوب پوشش‌های پلی‌یورتان ۱۰۰ درصد جامد می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۳۰-۲۰]:

- این پوشش بدون حلال بوده و به منظور کاربرد آن بر روی سطح نیازی به استفاده از حلال‌هایی مانند تینر برای رقیق کردن آن نیست؛ بنابراین کاملاً سازگار با محیط زیست است و می‌تواند برای پوشش‌دهی سطوح در مجاورت با آب آشامیدنی و مواد غذایی نیز به کار رود.

- به دلیل قابلیت چسبندگی بسیار بالا بر روی سطوح مختلف (بتنی، آهنی، آلومینیومی و...) و داشتن خاصیت ارتجاعی بسیار بالا (تا ۵۰ درصد ازدیاد طول را تحمل می‌کند)، این پوشش قابلیت تحمل هرگونه ضربه و تغییرات ابعادی را دارد.

- مقاومت عالی در برابر اشعه مخرب فرابنفش.

- مقاومت بسیار عالی در برابر شوک‌های حرارتی تا ۱۱۰ درجه سانتیگراد.

مشترک را به سرعت فراهم می‌کند و در مدت زمان بسیار کمی الکترولیت در طول عیوب حرکت می‌کند و در نهایت اندازه شعاع جدایش کاتدی به‌طور ناخواسته افزایش می‌یابد. قسمت ب شکل ۴، تصویر میکروسکوپی پوشش پلی‌اتیلن سه‌لایه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، سطح لوله دارای پستی بلندی‌های لازم برای تشکیل قفل‌های شیمیایی و مکانیکی بوده است. همچنین در فصل مشترک پوشش و سطح لوله، حفره و ذرات ناخواسته دیده نمی‌شود. قسمت ج شکل ۴ نیز تصاویر میکروسکوپی اپوکسی پیوند هم‌جوشی دولایه را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، سطح لوله دارای پستی و بلندی‌های لازم برای تشکیل قفل‌های شیمیایی و مکانیکی بوده است. همچنین در فصل مشترک پوشش و سطح لوله حفره و ذرات ناخواسته دیده نمی‌شود. نتایج حاصل از آزمون جدایش کاتدی در دمای محیط برای این سه پوشش که در جدول ۴ نشان داده شده است، موید توضیحات فوق است [۲۷-۲۵].

### ۵ پوشش پلی‌اوره

پوششهایی نظیر پلی‌یورتان و اپوکسی نمی‌توانند در مناطق مرطوب نظیر مناطق جنوبی کشور که تابش نور خورشید بسیار شدید است و بخشی از تجهیزات نیز در معرض آب شور قرار

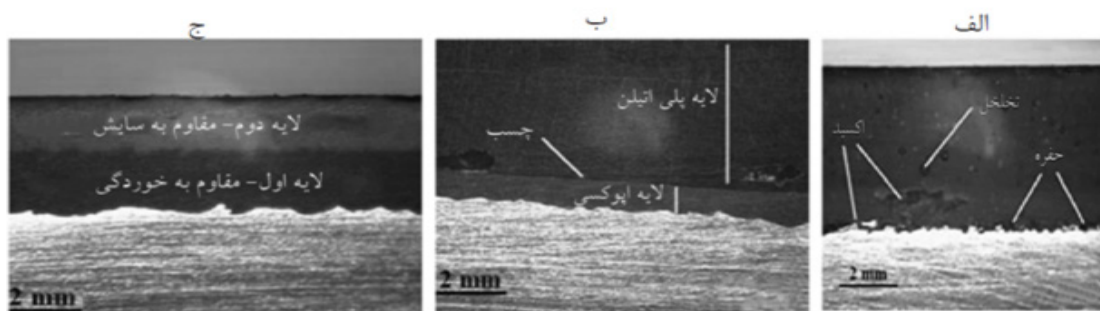
اگرچه فرایند پوشش دهی اولیه مستلزم هزینه زیادی است، استفاده از پوشش پلی‌یورتان باعث کاهش قابل ملاحظه مصرف برق حفاظت کاتدی می‌شود. پوشش‌ها به‌عنوان بخش تکمیل‌کننده سامانه حفاظت کاتدی محسوب می‌شوند. در اکثر شرایط، پوشش‌ها عامل اصلی موفقیت سامانه حفاظت کاتدی هستند، با ایجاد پشتیبانی از حفاظت کاتدی، نقاطی از سازه فلزی که پوشش معیوب و یا صدمه دیده دارد حفاظت می‌شود. جدول ۳، ویژگی‌های برخی پوشش‌های پلی‌یورتان ضد خوردگی تولید داخل و قابل اعمال بر لوله‌های مدفون را با یکدیگر مقایسه می‌کند:

استفاده از تصاویر میکروسکوپی فصل مشترک پوشش و زیرلایه، نحوه اتصال و نحوه قرارگیری لایه‌های مختلف روی یکدیگر در هر سه پوشش FBE، پلی‌الفینی سه‌لایه و پلی‌یورتان در شکل ۴ نمایش داده شده و مورد بررسی قرار گرفته است.

با توجه به قسمت الف شکل ۴، تخلخل‌های موجود در پوشش پلی‌یورتان که به ماهیت آن برمی‌گردد و وجود آن طبیعی است قابل مشاهده است. در فصل مشترک پوشش و فلز، وجود ذرات ناخواسته، اکسیدها، حفرات و عدم چسبندگی مناسب سطح و پوشش دیده می‌شود. وجود این عیوب در پوشش به خصوص در فصل مشترک پوشش و زیرلایه، زمینه نفوذ الکترولیت به فصل

جدول ۳ مقایسه پوشش‌های پلی‌یورتان تجاری موجود برای لوله‌های مدفون.

نام شرکت (محصول)	زمان گیرش	گرانروی (Poise)	مقاومت کششی (MPa)	مدول (MPa)	ضخامت پیشنهادی (mm)
افزیر (عایق پلی‌یورتان - قابل استفاده در خطوط لوله مدفون)	۲۴ ساعت	۴۰۰۰۰	۲/۱	۱	۱-۲
گروه صنعتی مکرر (عایق پلی‌یورتان ضد خوردگی لوله‌های مدفون)	۱۵-۲۴ ساعت	۲۵۰۰۰	۱/۶	۰.۸	۳
جهان عایق پارس (عایق لوله‌های پلی‌یورتان)	۲۴ ساعت	۲۵۰۰۰	۱/۷	۱	۰.۵-۱
نمایندگی برند ABTER (پوشش پلی‌یورتان ویژه لوله‌های فولادی مدفون)	۱-۳ روز	۴۰۰۰۰	۲-۵	۱-۲	۰.۵



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی: الف) فصل مشترک پوشش پلی‌یورتان، ب) تصویر میکروسکوپی پوشش پلی‌اتیلن سه‌لایه و ج) تصویر میکروسکوپی پوشش اپوکسی پیوند هم‌جوشی (FBE) دو لایه [۲۵].

که تنش‌های محیطی وارده بالا باشند، استفاده از پلی‌اوره گرم پیشنهاد می‌شود [۳۱].

مزایای پوشش ضد خوردگی پلی‌اوره عبارتند از [۲۹-۳۱]:

- سرعت اجرایی بالا و غیرقابل رقابت
- عدم حساسیت به رطوبت
- عدم تولید گاز، ایجاد تاول، حباب، کف و نقص‌های ظاهری نظیر نوک سوزنی شدن
- زمان واکنش بسیار کم بدون نیاز به کاتالیزور
- خشک شدن بسیار سریع به منظور کنترل زمان ساخت و افزایش بهره‌وری در پروژه‌ها
- پوشش کاملاً جامد و بدون بو، حلال و مواد آلی فرار و عدم تأثیر منفی بر آب (دوست‌دار محیط زیست)
- مقاومت بسیار بالا در برابر خوردگی و گردوغبار
- مقاومت دمایی بالا
- مقاوم در برابر شرایط آب‌وهوایی متفاوت
- مقاومت بی‌نظیر در برابر سایش
- سختی سطحی بالا و مقاوم در برابر خراش

با وجود مزایای رقابتی منحصربه‌فرد پوشش ضد خوردگی پلی‌اوره جهت اعمال بر لوله‌های مدفون انتقال نفت و گاز، متأسفانه در ایران آنچنان که باید و شاید به تولید داخلی این محصول توجه نشده است.

دارند، دوام زیادی داشته باشند. بررسی‌ها نشان داده است که عدم انتخاب مناسب رنگ باعث می‌شود مشکلاتی نظیر تاول زدگی و عدم چسبندگی به زیرلایه، پوسته شدن، ورقه شدن، زنگ زدگی نقطه‌ای، ترک‌های زیرسطحی (موت‌ترک)، ترک‌های عمیق، ترک‌های بزرگ، تغییر رنگ دادن، چین و چروک، جدایش بین لایه‌ها، گچی شدن، گردی شدن، خوردگی در محل‌های جوش کاری شده، فعالیت میکروارگانیسم‌ها، شره کردن رنگ، پاشش خشک و ... به وجود بیاید که تمامی این معایب منجر به خوردگی اتصالاً و تجهیزات شده و عمر مفید آن‌ها را کاهش می‌دهد. لذا وجود پوششی نوین و با کیفیت از اولویت‌های این صنعت محسوب می‌شود [۲۸، ۲۹].

استفاده از پلی‌اوره در پوشش‌دهی سامانه‌های لوله‌کشی (شکل ۵) شرکت‌های نفتی بزرگ دنیا نظیر شرکت ملی نفت چین انجام شده است [۳۰]. پوشش‌های پلی‌اوره سرد گریدهای ۲۰۶۰ و ۲۰۷۰ انتخابی مناسب و به صرفه برای استفاده به عنوان پوشش انواع تجهیزات پتروشیمیایی و نفتی شامل پالایشگاه‌ها، لوله‌ها و تانکرها، ایستگاه‌های گاز، دکل‌های حفاری خشکی و دریایی، سکوهای نفتی، کپسوله کردن خطوط لوله مدفون، مخازن و ... محسوب می‌شوند. با توجه به اهمیت کم ظاهر سطوح در برخی از بخش‌های صنعت نفت و پتروشیمی، می‌توان از پلی‌اوره به‌طور بهینه استفاده کرد. همچنین در مواردی

جدول ۴ نتایج آزمون جدایش کاتدی در دمای محیط [۲۵].

متوسط شعاع جدایش کاتدی (mm)	روش آزمایش	نوع پوشش
۲/۷۳	ISO 21809	پلی‌اتیلن سه‌لایه
۱۷/۱۱	ISO 21809	پلی‌یورتان
۷/۳۴	ISO 21809	FBE

بر خطوط لوله مدفون بوده که مقاومت شیمیایی عالی و انطباق مناسب با فرایند حفاظت کاتدی دارند. پوشش‌های چندلایه پلی‌الفینی که در آن‌ها از پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن به‌عنوان لایه رویی استفاده می‌شود نیز در پیشگیری از خوردگی خطوط لوله مدفون بسیار پرکاربرد بوده و خواص مطلوب مکانیکی، شیمیایی و الکتریکی را به ارمغان می‌آورند. در سالیان اخیر، پوشش‌های پلی‌یورتان ۱۰۰ درصد جامد به‌دلیل ویژگی‌های مکانیکی و شیمیایی عالی، قابلیت استفاده در محیطه‌ای گوناگون و از همه مهم‌تر ایمنی بالا و سازگاری با محیط‌زیست به‌دلیل فقدان حلال، بسیار مورد توجه قرار گرفته و به تدریج در حال جایگزینی پوشش‌های پلی‌الفینی هستند. نتایج آزمون جدایش کاتدی در دمای محیط نشان داده است که کمترین شعاع جدایش مربوط به پوشش پلی‌اتیلن سه‌لایه به میزان  $2/73$  میلیمتر بوده و بیشترین جدایش را پوشش پلی‌یورتان به میزان  $17/11$  میلیمتر دارا بوده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپی، دلیل بالا بودن میزان شعاع جدایش کاتدی پوشش پلی‌یورتان، وجود ذرات ناخواسته، اکسیدها، حفرات و عدم چسبندگی مناسب سطح و پوشش است.



شکل ۵ اعمال پاششی پوشش پلی‌اوره بر لوله فولادی.

## ۶ نتیجه گیری

نظر به اهمیت انکارناپذیر جلوگیری از خوردگی تجهیزات در صنعت نفت و گاز، در این پژوهش، پوشش‌های صنعتی آلی پرکاربرد در مقابله با خوردگی لوله‌های مدفون انتقال نفت و گاز معرفی گشت و ویژگی‌های آن‌ها بررسی شد. پوشش‌های FBE و کولتار، دو دسته مهم پوشش‌های اپوکسی قابل اعمال

## مراجع

- Samimi A., Zarinabadi S., Application Polyurethane as Coating in Oil and Gas Pipelines, *Int. J. Sci. Eng. Investig*, 1, 43-45, **2012**.
- Branch M., Mahshahr I., Use of Polyurethane Coating to Prevent Corrosion in Oil and Gas Pipelines Transfer, *Int. G. Res. Sci. Innov. Appl. Sci*, 1, 2, 186-193, **2012**.
- Parkins R.N., A Review of Stress Corrosion Cracking of High Pressure Gas Pipelines, In Corrosion 2000. Onepetro, **2000**.
- Nesic S., Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines—A Review, *Corros. Sci*, 49, 4308-4338, **2007**.
- Velazquez J., Caleyo F., Valor A., and Hallen J., Predictive Model for Pitting Corrosion in Buried Oil and Gas Pipelines, *Corros*, 65, 5, 332-342, **2009**.
- Ferreira C.A.M., Ponciano J.A., Vaitsman D.S., and Perez D.V., Evaluation of the Corrosivity of the Soil Through its Chemical Composition, *Sci. Total Environ*, 388, 1-3, 250-255, **2007**.
- Robinson W., Testing Soil for Corrosiveness, *Mater. Perform*, United States, 32, 56-58, 1993.
- Bradford S., Practical Handbook of Corrosion Control in Soils, second ed., CASTI Corrosion Series, Edmonton, Canada, **2000**.
- Tian-Bo S., External Fusion Bonded Epoxy Coating for Steel Pipeline, *Corros. Prot.*, 7, 374-377, **2006**.
- Papavanasm S., Revie R.W., Protective Pipeline Coating Evaluation, in Corrosion 2006, **2006**.
- Li C., Caob., Wu Y., An Electrochemical Method for Evaluating the Resistance to Cathodic Disbondment of Anti-Corrosion Coatings on Buried Pipelines, *J. Sci. Technol*, 14., 5, 414-419, **2007**.
- Njoku C. N., Bai W., Meng M., Arukalam I O., Njoku D I., and Li Y., Epoxy-Based Bi-Layer Self-Repairing Coating With Anti-Corrosive Functionalities for the Protection of A2024 Aluminum Alloy, *Mater. Res. Express*, 6, 115706, **2019**.
- Qi M., Availability of Coal tar Epoxy Used as Aanti-Corrosion, Coating for Underground, Pipelines, *Adm. Inf. Technol*, 2, 95-104, **2002**.
- Modiri B., Pourgol M., Yazdani M., Nasirpouri F., and Salehpour F., Piping Anti-Corrosion Coating Life Assessment, *In Asme International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 46637, V014T08A013, **2014**.
- Samimi A., Zarinabadi S., Shahbazi A.H., Azimi A., and Mirzaei M., Corrosion in Polyethylene Coatings Case Study: Cooling Water Pipelines, *Chem. Methodol*, 4, 378-399, **2020**.
- Aalund L., Polypropylene System Scores High as Pipeline Anti-Corrosion Coating, *Oil. Gas. J.*, 90, 50, **1992**.
- Gaber M.A.W., Impact of Anti-Corrosion Liquid Epoxy and Fusion Bond Epoxy Primer on Mechanical Testing of Three Layers Polyethylene Pipeline Coating, *Res. J. Appl. Sci*, 8, 11, 5349-5359, **2012**.
- Branch M., "Study an Analysis and Suggest New Mechanism of 3-layer Polyethylene Coating Corrosion Cooling Water Pipeline in Oil Refinery in Iran, *Int. J. Res. Sci. Innov. Appl. Sci*, 1, 2, 216-225, **2012**.
- Oertel G., Polyurethane Handbook, ed: Hanser Publisher. Munich Vienna, New York, **1985**.
- Chattopadhyay D., Mishra K., Sreedhar B., and RAJU K., Thermal and Viscoelastic Properties of Polyurethane-Imide/Clay Hybrid Coatings, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 8, 1837-1849, **2006**.
- Manea M., Kirmaier L., and Sander J., Organic Coating Materials, in Anticorrosive Coatings: Vincentz Network, 37-98, **2014**.
- Samimi A., and Zarinabadi S., Application Polyurethane as Coating in Oil and Gas Pipelines, *Int. J. Sci. Eng. Investig*, 1, 8, 43-45, **2012**.
- Branch M., and Mahshahr I., Use of Polyurethane Coating to Prevent Corrosion in Oil and Gas Pipelines Transfer, *Int. G. Res. Sci. Innov. Appl. Sci*, 1, 186-193, **2012**.
- Samimi A., and Zarinabadi S., An Analysis of Polyethylene Coating Corrosion in Oil and Gas Pipelines, *Am. J. Sci.*, **2011**.
- Bathae A., Nourouzi S., Jamshidi Aval H., and Seyf S., Comparison and Study of Coating Properties of Three-Layer Polyethylene, Polyurethane and Fusion Bonded Epoxy for Pipelines, *Petroleum Research*, 28, 51-55, **2018**.
- Wel Y., Zhang L., and Ke W., Comparison of the Degradation Behavior of Fusion-Bonded Epoxy Powder Coating Systems Under Flowing and Static Immersion, *Corros. Sci.*, 48, 1449-1461, **2006**.
- Hnyp I., Zin Y.I., and Biliy L., Influence of Inhibitors on the Resistance of Polymeric Corrosion-Inhibiting Coatings to Cathodic Delamination, *Mat. Sci.*, 47, 1, 108-113, **2011**.
- Howarth G.A., Polyurethanes, Polyurethane Dispersions and Polyureas: Past, Present and Future, *Surf. Coat. Int.*, 86,

111-118, **2003**.

29. Shojaei B., Najafi M., Yazdanbakhsh A., Abtahi M., and Zhang C., A Review on the Applications of Polyurea in the Construction Industry, *Polym. Adv. Technol.*, 32, 2797-2812, **2021**.

30. Deng P., Outward Investment by Chinese MNCs: Motiva-

tions and Implications, *Bus. Horiz.*, 47, 8-16, **2004**.

31. Toutanji H.A., Choi H., Wong D., Gilbert J. A., and D. J. Alldredge D.J., Applying a Polyurea Coating to High-Performance Organic Cementitious Materials, *Constr. Build. Mater.*, 38, 1170-1179, **2013**.

## واژه‌های کلیدی:

پروتئین تقویت شده،  
مزدوج پلیمر-پروتئین،  
دارورسانی هدفمند

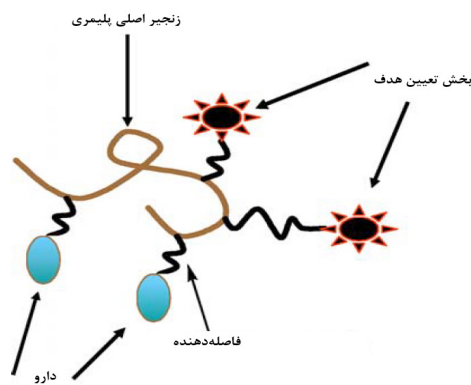
# مروری بر ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین

حسین مدینه، فاطمه منصوری‌نیا، نادره گلشن ابراهیمی\*  
تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر

## چکیده ...

امروزه به لطف توسعه زیست‌فناوری‌های دارویی، پروتئین‌ها و پپتیدها به موادی قوی و خاص تبدیل شده‌اند که به‌عنوان عوامل جایگزین، مهارکننده و یا تنظیم‌کننده سامانه ایمنی برای معالجه بیماری‌های مختلف به کار می‌روند. با این حال، پروتئین‌ها دارای محدودیت‌های ذاتی مانند ایمنی‌زایی، پایداری کم در بدن و نیمه‌عمر کوتاه در کاربردهای درمانی هستند. در این بین، تهیه ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین، رویکردی شناخته شده برای بهبود خواص درمانی پروتئین‌ها، پپتیدها یا کوچک‌مولکول‌ها است که به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. در ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین (Polymer-Protein Conjugations)، پلیمرها با پروتئین‌ها یا داروها، برای دستیابی به سامانه‌های زیست‌تخریب‌پذیر و حساس به محرک‌ها، جفت شده و باعث افزایش زمان گردش خون و غلظت دارو در محل موردنظر می‌شوند. با توجه روزافزون به معالجه‌های پروتئینی، ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین نقش مهمی را در غلبه بر نقاط ضعف این معالجه‌ها (بی‌ثباتی و پاک‌سازی سریع در داخل بدن) و بهبود عملکرد آن‌ها ایفا می‌کنند. در این مقاله، مروری بر انتخاب پروتئین، انتخاب پلیمر و روش مزدوج‌سازی پلیمر-پروتئین صورت می‌گیرد.

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



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از اجزای ترکیبات پلیمر-دارو [۲].

در حالی که برای ترکیبات پلیمر-دارو وجود تعداد زیادی گروه واکنش دهنده برای رسیدن به بارگذاری دارویی رضایت بخش، مورد نیاز است [۵]. در این مقاله به‌طور خلاصه به برخی از رایج‌ترین و پرکاربردترین پلیمرها مانند پلی‌اتیلن گلیکول (Polyethylene Glycol)، پلیمرهای وینیلی و پلی ساکاریدها پرداخته می‌شود.

## ۲ انواع پلیمرهای مورد استفاده

### ۲-۱ پلی اتیلن گلیکول

پلی اتیلن گلیکول (Polyethylene Glycol) پلیمری زیست‌سازگار است که به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پلیمر به‌صورت تجاری با گروه‌های عاملی مختلف در دسترس است. پلی اتیلن گلیکول توسط پلیمر شدن حلقه گشای اکسیداتیلن تولید می‌شود. از این پلیمر با استفاده از متانول یا آب به‌عنوان آغازگر، به‌ترتیب برای تولید Me-thoxy-PEG یا Diol-PEG استفاده می‌شود [۵]. ترکیبات جفت شده پلی اتیلن گلیکول با پروتئین‌های درمانی، مورد تأیید سازمان غذا و دارو هستند. اولین داروی پروتئینی اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول، آداژن (Adagen) است که در سال ۱۹۹۰ مورد تأیید سازمان غذا و داروی آمریکا قرار گرفت. داروهای پروتئینی اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول برای درمان بیماری‌هایی مانند سرطان خون، نقرس و هیپاتیت به کار گرفته شده‌اند [۶]. پلی اتیلن گلیکول به‌دلیل خصوصیتی مانند آب‌دوستی، عدم سمیت، انعطاف‌پذیری بالا و زیست‌سازگاری یکی از بهترین پلیمرهای قابل استفاده است. با این وجود، این پلیمر برای تمام کاربردها بهترین انتخاب نیست. به‌عنوان مثال از پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی بالا، به علت عدم زیست‌تخریب‌پذیری، نمی‌توان استفاده کرد. همچنین، تزریق مکرر آن به بدن باعث

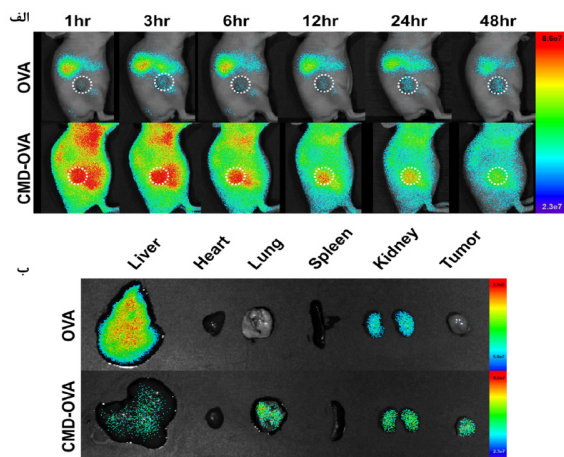
## ۱ مقدمه

دارورسانی یکی از مهم‌ترین و پیچیده‌ترین شاخه‌های داروسازی است که امروزه به لطف به‌کارگیری علوم مانند مهندسی پلیمر، پیشرفت چشمگیری داشته است. دارورسانی هدفمند، به مجموعه‌ای از فعالیت‌ها اطلاق می‌شود که منجر به تجمع مواد دارویی در منطقه خاصی از بدن شود [۱]. پروتئین‌ها دسته‌ی مهمی از معالجات هستند که مزایایی از جمله ویژگی هدف (Target Specificity) مناسب دارند؛ اما چالش‌هایی در استفاده از آن‌ها وجود دارد که می‌توان به پاک‌سازی سریع و پایداری فیزیکی کم اشاره کرد. از زمانی که سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) اولین داروی پروتئینی نوترکیب انسانی، انسولین، را در سال ۱۹۸۲ تأیید کرد، سایر پروتئین‌ها نیز به‌عنوان داروی درمانی توجه پژوهشگران را به خود جلب کردند [۱]. از آنجا که زندگی نوین کنونی بدون پلیمرها غیرقابل تصور است، امروزه مزدوج‌های پلیمری سهم بزرگی از حوزه دارورسانی را به خود اختصاص داده‌اند. تهیه ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین، رویکردی مؤثر برای بهبود خواص درمانی پروتئین‌ها و عوامل زیستی است [۲]. ترکیبات پلیمر-دارو که از آن‌ها با عنوان پیش‌داروهای پلیمری نیز یاد می‌شود، سامانه‌هایی هستند که در آن‌ها، یک یا چند دارو به‌طور شیمیایی به گروه‌های عاملی پلیمر به‌طور مستقیم یا از طریق فاصله‌دهنده (Spacer) متصل می‌شوند (شکل ۱).

فاصله‌دهنده معمولاً پیوند شیمیایی سازگار با محیط و شرایط زیستی است؛ یعنی تحت شرایط زیستی خاصی مانند تغییر pH و وجود آنزیم تجزیه‌کننده مانند پروتئاز دچار گسستگی می‌شود [۳-۴]. مزیت اصلی استفاده از ترکیبات جفت شده پلیمر-دارو این است که می‌توان خواص شیمیایی و فیزیکی پلیمرها را برای افزایش کارایی دارو تنظیم کرد. این ترکیبات، افزایش شاخص درمانی و گردش خون طولانی مدت همراه با رهایش پایدار داروی متصل را نشان داده‌اند [۳].

بسیاری از پلیمرها، به‌عنوان نامزد انتقال داروهای طبیعی یا سنتزی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به‌طور کلی، پلیمر ایده‌آل برای دارورسانی باید توسط زیست‌تخریب‌پذیری آن یا وزن مولکولی مناسب با هدف حذف از بدن برای جلوگیری از تجمع تدریجی در داخل بدن، مشخص شود. به‌علاوه، دارای شاخص پراکندگی پایین برای اطمینان از همگنی مزدوج نهایی و زمان ماند (Retention Time) طولانی در بدن یا طولانی‌تر کردن عمل مزدوج برای تجمع در نواحی مورد نظر بدن باشد. همچنین، در ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین، وجود تنها یک گروه واکنشی در پلیمر برای جلوگیری از اتصالات عرضی کافی است.

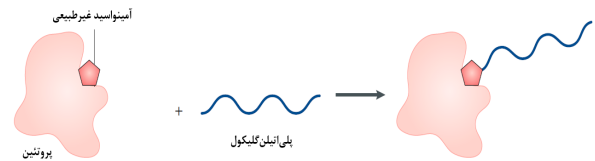




شکل ۳ توزیع مزدوج کربوکسی متیل دکستران-اوبومین و اوبومین خالص (الف) در کل بدن (ب) در اندام‌واره‌های بدن [۸].

به دلیل فراوانی گروه‌های عاملی در ساختار این پلیمر، اگر شرایط اتصال پلیمر به پروتئین به خوبی کنترل نشود، واکنش نامطلوب شبکه‌ای شدن اتفاق می‌افتد [۴]. در سال ۲۰۱۸، شین و همکاران از کربوکسی متیل دکستران برای اصلاح اوبومین (Ovalbumin) در بررسی بهبود سلول‌های سرطانی موش استفاده کردند [۸]. در این تحقیق در بین پلیمرهای زیست‌سازگار، کربوکسی متیل-دکستران به دلیل ساختار منحصربه‌فرد، سازگاری زیستی بالا، حلالیت عالی در آب و تجزیه زیستی به‌عنوان حامل انتخاب شد و از اوبومین به‌عنوان مدل آنتی‌ژن استفاده شد. متیل دکستران نقش حامل را دارد و در محل تومور تجمع می‌کند تا سامانه ایمنی بدن، تومور را شناسایی کند و از بین ببرد. نتایج نشان دادند که این مزدوج به‌طور تقریباً یکنواخت در محل تومور توزیع شده است؛ در حالی که اوبومین خالص بیشتر در کبد، جایی که حداقل مقدار کربوکسی متیل دکستران تشخیص داده شده، تجمع پیدا می‌کند (شکل ۳). این نتایج حاکی از آن است که ترکیب کربوکسی متیل دکستران-اوبومین می‌تواند به‌طور مؤثری در موقعیت تومور تجمع کند. بنابراین توانایی بالقوه‌ای در فعالیت آنتی‌ژنی ارائه می‌دهد [۸].

هیدروکسی اتیل نشاسته، گونه دیگری از پلی ساکاریدها است که پلیمری غیر یونی و نیمه سنتزی است. این پلیمر برای استفاده انسانی به‌عنوان منبسط کننده حجم پلاسما خون مورد تأیید قرار گرفته است. با توجه به حلالیت بالا در آب و امکان کنترل نرخ زیست تخریب پذیری این پلیمر، برخی آن را جایگزین مناسبی برای پلی اتیلن گلیکول می‌دانند. اگرچه هیدروکسی اتیل نشاسته، پلیمر مناسبی برای ترکیب با پروتئین به نظر می‌رسد؛ اما نگرانی‌هایی در مورد ایمنی آن در خصوص افزایش خطر مرگ



شکل ۲ فرایند پیگله کردن پروتئین‌ها [۶].

ایجاد مشکلاتی در کلیه و طحال می‌شود. از دیگر معایب پلی اتیلن گلیکول می‌توان به عدم وجود گروه‌های عاملی خاص در ساختار آن اشاره کرد که باعث می‌شود از این پلیمر در بعضی از کاربردها مانند ترکیبات هوشمند پلیمر-پروتئین، استفاده نشود [۶].

در حال حاضر یکی از روش‌های پرکاربرد در زمینه سامانه‌های دارورسانی هدفمند، پیگله کردن (PEGylation) است که به فرایند پیوند زنی پلی اتیلن گلیکول بر سطح پروتئین‌ها گفته می‌شود (شکل ۲) [۷].

## ۲-۲ پلیمرهای وینیلی

این دسته از پلیمرها توسط پلیمر شدن رادیکالی مونومر وینیل مربوطه یا کوپلیمر شدن دو یا چند مونومر مختلف برای تنظیم خواص محصول نهایی تهیه می‌شوند. این نوع پلیمرها می‌توانند به‌عنوان حامل‌های پلیمری، به دلیل وجود گروه‌های واکنشی، به سطح بالایی از بارگذاری دارو برسند. با این حال، پلیمرهای وینیلی، زیست تخریب پذیر نیستند؛ بنابراین برای خروج این پلیمرها از بدن، از راه کلیه، باید وزن مولکولی آن‌ها کمتر از آستانه فیلتر کردن کلیوی (۴۰-۵۰ کیلو دالتون) باشد از پرکاربردترین پلیمرهای این دسته می‌توان به N-(۲-هیدروکسی پروپیل) متاکریل آمید اشاره کرد [۵].

## ۲-۳ پلی ساکاریدها

پلی ساکاریدها به‌طور گسترده‌ای در دارورسانی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. سینتیک دارویی (Pharmacokinetic) آن‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر وزن مولکولی، بار الکتریکی، تغییرات شیمیایی و شاخص پراکندگی یا انشعاب است [۵]. دکستران پرمصرف‌ترین پلیمر در بین پلی ساکاریدها است. برای اصلاح پروتئین‌ها توسط دکستران، ابتدا باید این پلیمر توسط ترکیبات پریداتی (Periodate)، اکسید شده و گروه‌های آلدهیدی در آن تشکیل شوند. سپس آلدهیدها با گروه‌های آمین موجود در پروتئین واکنش دهند. اگرچه از این روش هنوز هم برای اتصال دکستران‌ها و پلی ساکاریدها به پروتئین‌ها استفاده می‌شود، اما

پلیمر زیست‌مقلد (Biomimetic) به‌عنوان پلیمری مصنوعی تعریف می‌شود که از ویژگی‌های مفید سامانه زیستی تقلید می‌کند [۱، ۱۲]. تقلید از سامانه زیستی شامل شکل دادن به ماده زیستی در مقیاس نانو/میکرو است که سلول‌ها می‌توانند آن را حس کنند و به آن پاسخ دهند. این پلیمرها را می‌توان به دو دسته پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌تخریب‌ناپذیر تقسیم کرد. مواد زیست‌تخریب‌پذیر به‌طور گسترده‌ای در سامانه‌های دارورسانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پلیمرهای زیست‌مقلد مصنوعی با قابلیت تخریب زیستی و به‌دلیل کنترل آسان ساختار آن‌ها جایگزین جذابی برای استفاده در سامانه‌های دارورسانی هستند، در نتیجه می‌توان خواص مختلفی را به دست آورد. همچنین، اصلاحات بیشتر با پلیمرهای زیست‌مقلد مصنوعی که به درستی طراحی شده‌اند، بدون تغییر خواص توده نیز امکان‌پذیر است. به علاوه، پلیمرهای زیست‌مقلد معمولاً زیست‌سازگاری و عملکرد خوبی را در دارورسانی از خود نشان می‌دهند. از رایج‌ترین پلیمرهای زیست‌مقلد می‌توان به پلی‌لاکتون‌ها و مشتقات آن‌ها، پلی‌لاکتیک اسید و هپارین اشاره کرد [۱۲].

## ۲-۶ پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک

پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک‌ها با پلیمرهای معمولی که تحوّل سریع فیزیکی-شیمیایی را نسبت به پاسخی که در محیط اطراف رخ می‌دهد، نشان می‌دهند، متفاوت هستند. پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک‌ها به‌عنوان پلیمرهای هوشمند یا پلیمرهای سازگار با محیط‌زیست نیز شناخته می‌شوند. پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک‌ها می‌توانند در درمان سرطان توسط هایپرترمی (افزایش کنترل‌شده دما از ۳۷ به ۴۵-۴۰ درجه سانتی‌گراد به منظور درمان تومورها)، کاربرد داشته باشد [۱۳]. ترکیبات پلیمر-پروتئین هوشمند با اتصال پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک‌های خارجی به پروتئین تهیه می‌شوند و در آن‌ها تغییر محرک خارجی مانند pH، دما یا نور باعث تغییر صورت‌بندی پلیمر از حالت باز شده (Denature) به حالت فروپاشیده (Collapse) یا برعکس، می‌شود. پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک‌های خارجی به‌خاطر تغییر صورت‌بندی، در مقایسه با پلیمرهای معمولی باعث پایداری بیشتر پروتئین‌ها در شرایط غیرطبیعی می‌شوند. هافمن و همکاران در سال ۱۹۸۰، پلیمر حساس به دمای پلی (N-ایزوپروپیل آکریلامید) را بر روی پادتن بررسی و روش جدیدی برای جداسازی مولکول‌های زیستی با استفاده از حرارت گزارش کردند. از آن زمان تاکنون مطالعات زیادی در زمینه اصلاح پروتئین‌ها توسط پلیمرهای هوشمند برای کاربردهای مختلف از جمله دارورسانی، تشخیص و درمان

و آسیب‌کلوی مخصوصاً در بیماری‌هایی که داروی منبسط‌کننده پلاسما مصرف می‌کنند، وجود دارد [۹]. در سال ۲۰۱۹، چن و همکاران از هیدروکسی‌اتیل‌نشاسته برای اصلاح کورکومین (Curcumin) که در درمان سرطان به کار می‌رود، استفاده کردند [۱۰]. طبق نتایج به دست آمده، مزدوج هیدروکسی‌اتیل‌نشاسته-کورکومین در شرایط فیزیولوژیکی مشابه بدن، حدود ۸۰ درصد پایداری از خود نشان داد؛ درحالی‌که کورکومین خالص در حدود ۲۰ دقیقه پایداری خود را از دست داد، دچار تخریب شده است. همچنین نتایج به دست آمده نشان داد که به‌دلیل اصلاح انجام شده، رهایش کورکومین در pH اسیدی صورت گرفته است؛ که به‌دلیل اسیدی بودن سلول‌های سرطانی این موضوع باعث بهبود کاربرد درمانی کورکومین می‌شود [۱۰].

## ۲-۴ پلیمرهای زوئتریونیک

پلیمرهای زوئتریونیک (Zwitterionic) به خانواده‌ای از مواد پلیمری اطلاق می‌شود که تعداد کاتیون‌ها و آنیون‌های یکسانی در طول زنجیر پلیمری خود دارند که آن‌ها را بسیار آبدوست و ضد رسوب می‌کند. این پلیمرها، در برابر جذب غیراختصاصی (Nonspecific) پروتئین، چسبندگی باکتریایی و تشکیل فیلم‌های زیستی مقاومت می‌کنند؛ بنابراین توانایی زیادی برای استفاده در کاربردهای پزشکی مانند حسگرهای در تماس با خون یا پوشش‌های ضد رسوب در کاشتنه‌های زیست‌پزشکی دارند. در میان پلیمرهای زوئتریونیک، پلی(کربوکسی‌بتائین) به‌دلیل خاصیت ضد رسوب عالی و تولید آسان، در اصلاح حسگرهای در تماس با خون استفاده می‌شود. از کاربردهای مهم مواد یکسان‌سازی (زوئتریونیک) می‌توان به استفاده از آن‌ها به‌عنوان حامل دارو اشاره کرد. این پلیمرها از شناسایی سریع توسط سامانه ایمنی جلوگیری کرده و زمان گردش نانوذرات را افزایش می‌دهند [۱۱]. اندرو و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان دادند که چگونه پلی‌زوئتریون‌ها به‌عنوان سطوح غیر رسوب‌کننده به‌طور متمایزی عمل می‌کنند و مانع از جذب پروتئین در محیط‌های زیستی پیچیده می‌شوند. همچنین، نشان دادند پلی‌زوئتریون‌هایی مانند پلی(کربوکسی‌بتائین) از نظر مقاومت در برابر جذب غیراختصاصی پروتئین از سرم و پلاسما خون در مقایسه با پلی‌اتیلن‌گلیکول عملکرد بهتری دارند [۱۱].

## ۲-۵ پلیمرهای زیست‌مقلد

پلیمرها با الهام از مولکول‌های موجود در طبیعت نشان داده‌اند که در ارائه خواص مطلوب مولکول‌های طبیعی همراه با دیگر ویژگی‌های سودمند پلیمرهای مصنوعی، عملکرد مناسبی دارند.

آب کافتی در مقایسه با پلیمرهای تجزیه پذیر آنزیمی در کاربرد کاشتینه ترجیح داده می‌شوند، زیرا حداقل تغییرات وابسته به محل و بیمار را دارند [۱۸]. بر همین اساس در ادامه طبقه‌بندی کلی از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، با تمرکز بر کاربردشان، بررسی می‌شود [۱۸].

## ۲-۷-۱ کلاژن

کلاژن فراوان‌ترین پروتئین در ماتریس خارج سلولی (تقریباً ۳۰ درصد از کل محتوای پروتئین) است و مسلماً در بسیاری از بافت‌های هم‌بند (Connective Tissues) نرم و سخت انسان وجود دارد. این زیست‌ماده یکی از مؤثرترین پلیمرها در مهندسی بافت است. ساختار مارپیچ سه گانه کلاژن، دارای محتوای بالایی از اسید آمینه گلیسین بوده که برای اتصال و تکثیر سلولی بسیار مهم است. این پروتئین، ساختار لیفی اصلی بدن انسان را تشکیل می‌دهد. همچنین در ساخت پروتئین‌های ساختاری لازم برای ترکیب ماکرومولکولی پوست، سامانه‌های اسکلتی (مانند استخوان، غضروف، مفاصل، رباط‌ها، تاندون‌ها و عروق خونی) و اندام‌های داخلی نیز استفاده می‌شود. کلاژن نقش «بستر» را ایفا کرده، سلول‌های بدن را به هم می‌چسباند، تمام بافت‌ها و اندام‌ها را به یکدیگر متصل می‌کند و از کل چارچوب بدن پشتیبانی می‌کند. کلاژن، همراه با الاستین و کراتین، به‌طور خاص شبکه‌های خارج سلولی لیفی را تشکیل می‌دهند و بافت‌ها یا اندام‌ها را قادر می‌سازند تا در برابر تنش‌های پیوسته، بدون تغییر شکل یا پارگی مقاومت کنند. در سطح سلولی، پیوندهای درون سلولی تشکیل شده توسط الیاف کلاژن، سازوکار چسبندگی مورد نیاز برای پیوندها، تقویت و حفاظت و حتی تأمین اکسیژن و مواد مغذی را فراهم می‌کنند. بنابراین کمبود کلاژن به‌طور طبیعی منجر به ریزمحیط سلولی (Cell Microenvironment) ناسالم می‌شود که در نهایت اثر خود را بر سلامت کلی انسان می‌گذارد. از کلاژن به‌دلیل خواص عملکردی و زیست‌فعال بودن آن به‌عنوان ماده زیستی همه‌کاره یاد می‌شود و می‌تواند به ماتریس‌های سه‌بعدی بسیار سازمان‌دهی شده (مانند اسفنج‌ها، فیلم‌ها، پیوندهای پوستی و پانسمان‌ها) که دارای استحکام کششی بالا و ذاتاً زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر هستند، تبدیل شود. تحقیقات انجام شده سبب کشف بیش از ۲۰ شکل متمایز از کلاژن شده است که بیشتر آن‌ها برای استفاده در پزشکی، دارای خلوص بالایی هستند [۲۳، ۲۴]. اکثر زیست‌مواد مورد استفاده در مهندسی بافت پوست، بر پایه کلاژن هستند که علت آن توانایی تشکیل داربست و پشتیبانی از اتصال، تکثیر و تمایز سلول‌های اولیه انسان است. با این حال ترکیب آن با مواد

توسط پروتئین‌ها و حسگرهای زیستی انجام شده است [۱۴، ۱۵]. راسل و همکارانش با پیوند زدن پلی (۲-دی‌متیل‌آمینو) اتیل متاکریلات) بر سطح آنزیم کیموتریپسین (Chymotrypsin)، ترکیب جفت شده پلیمر-پروتئین حساس به pH، را تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که با کاهش pH، فعالیت کاتالیزوری و کارایی آنزیم در شرایط اسیدی حفظ می‌شود [۱۶].

## ۲-۷ پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر

در طراحی مواد زیست‌تخریب‌پذیر، بسیاری از خواص مهم باید در نظر گرفته شود. این مواد باید الزامات و پیش‌نیازهای داربست یا سامانه دارورسانی را برآورده کنند. دارا بودن پیش‌نیازها تا حد زیادی تحت تأثیر ویژگی‌های زیست‌پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر از جمله شیمی پلیمر، وزن مولکولی، آب‌گریزی، بار سطحی، جذب آب، تخریب و سازوکار فرسایش است. به‌دلیل استفاده گسترده از زیست‌پلیمرها پلیمر یا خانواده پلیمری منحصر به فرد وجود ندارد؛ در عوض کتابخانه‌ای از مواد در دسترس محققان است که می‌توانند سنتز و مهندسی شوند تا به بهترین نحو با عملکرد زیست‌پزشکی مورد نظر مواد مطابقت داشته باشند [۱۷]. پلیمرهای طبیعی و مصنوعی به‌طور گسترده به‌عنوان پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده و بررسی قرار گرفته‌اند. تجزیه زیستی زیست‌پلیمرها شامل شکستن پیوندهای حساس به آب کافت یا آنزیم‌ها در پلیمر است که منجر به تجزیه پلیمر می‌شود. زیست‌پلیمرها را بسته به نحوه تجزیه، می‌توان به پلیمرهای تجزیه‌پذیر آب‌کافتی و پلیمرهای تجزیه‌پذیر آنزیمی طبقه‌بندی کرد. پلیمرهای طبیعی بیشتر در معرض تجزیه آنزیمی قرار می‌گیرند. پلیمرهای طبیعی را می‌توان اولین زیست‌پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده در کاربردهای بالینی دانست. با این حال، نرخ تخریب پلیمرهای تجزیه‌پذیر آنزیمی در داخل بدن، بسته به در دسترس بودن و غلظت آنزیم‌ها در محل کاشت به‌طور قابل‌توجهی متفاوت است. اصلاح شیمیایی این پلیمرها نیز می‌تواند به‌طور مؤثری بر سرعت تخریب آن‌ها تأثیر بگذارد. پلیمرهای طبیعی دارای چندین مزیت ذاتی مانند زیست‌فعالی، توانایی بازسازی طبیعی و حساسیت به تخریب پروتئولیتیک ناشی از سلول‌ها هستند. زیست‌فعالی ذاتی این پلیمرها دارای نکات منفی مانند پیچیدگی‌های مرتبط با خالص‌سازی آن‌ها و امکان انتقال بیماری است. از سوی دیگر، زیست‌پلیمرهای مصنوعی عموماً از نظر زیستی خنثی و دارای خواص قابل پیش‌بینی‌تر هستند. به علاوه، دارای ویژگی‌های مناسب برای کاربردهای خاص، بدون معایب پلیمرهای طبیعی هستند. استفاده از پلیمرهای تجزیه‌پذیر

پلیمری دیگر، به طور قابل توجهی پایداری ساختاری داربست کلاژن را افزایش می‌دهد.

## ۲-۷-۲ ژلاتین

ژلاتین پروتئینی لیفی و جزء اصلی بستر خارج سلولی در بافت‌های حیوانی از جمله پوست، غضروف و استخوان است. این پلیمر، ماده‌ای زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر، با خاصیت شکل‌پذیری، کم‌هزینه و در دسترس است که در پزشکی به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری کاربرد دارد. ژلاتین حاوی توالی آرژنین-گلیسین-اسپارتیک اسید (RGD) است که برای ایجاد برهم‌کنشی پایدار بین سلول‌ها و ماتریس خارج سلولی ضروری است. بسیاری از گزارش‌ها نشان داده‌اند که ژلاتین دارای پتانسیل بالایی برای مهاجرت، چسبندگی، رشد و سازماندهی سلول‌ها در راستای بهبود زخم است. ژلاتین، پروتئینی محلول است که از آب‌کافت جزئی کلاژن به دست می‌آید. با این حال بر خلاف پلیمرهای مصنوعی که عموماً غیر یونی هستند، نوعی پلیمر پلی‌الکترولیت است که تعداد زیادی گروه قابل یونیزه شدن دارد. علاوه بر این، پیوند هیدروژنی قوی موجود در کلاژن منجر به تشکیل شبکه ماکرومولکولی سه‌بعدی می‌شود که تحرک زنجیرهای ژلاتین را به شدت کاهش می‌دهد؛ بنابراین قابلیت الکتروریسی ضعیفی دارد. همچنین با توجه به حالیت ژلاتین در دمای بدن، نمی‌توان از آن به طور گسترده‌ای برای کاربردهای مهندسی بافت داخل بدن استفاده کرد. برای دست آوردن ساختارهایی با خواص و پایداری مناسب نیاز به اتصال عرضی است [۲۱-۱۹]. هوانگ و همکاران در پژوهشی برای الکتروریسی ژلاتین از تری فلوروواتانول به عنوان حلال استفاده کردند. نانوالیاف از محلول‌های با غلظت بین ۵ تا ۱۲/۵ درصد وزنی الکتروریسی شدند. ساختار لیفی بسیار ریز و بدون هیچ بیدی از محلول ۷/۵ درصد وزنی به دست آمد. برای غلظت ۲/۵ درصد وزنی الیاف پیوسته‌ای به دست نیامد و در واقع تنها الکتروپاشش رخ داد. در غلظت ۷/۵ درصد وزنی الیافی با قطر ۱۴۰ نانومتر به دست آمد که در مقایسه با غلظت ۱۰ و ۱۲/۵ بهترین خواص مکانیکی را با بیشترین مدول کششی و مقاومت کششی نهایی و به عبارتی محکم‌ترین لیف ارائه داد [۲۲].

## ۲-۷-۳ ابریشم

ابریشم، پروتئینی طبیعی است که توسط حشرات و عنکبوت‌ها تولید می‌شود. ابریشم ترکیبی عالی با وزن سبک ( $1/3 \text{ g/cm}^3$ ) و استحکام بالا (تا  $4/8 \text{ GPa}$ ) است که به عنوان قوی‌ترین لیف در طبیعت شناخته شده است. این پلیمر، چقرمگی و کشامد قابل

توجهی (تا ۳۵ درصد) را نیز ارائه می‌دهد؛ به عنوان مثال، در حالی که استحکام کششی ابریشم دراگلین (Dragline) با الیاف مصنوعی دارای مقاومت بالا مانند کولار ۴۹ قابل مقایسه است، خاصیت ارتجاعی ابریشم دراگلین ۴ تا ۷ برابر بیشتر از کولار ۴۹ است و انرژی مورد نیاز برای شکستن آن ۳ تا ۴ برابر بیشتر از کولار ۴۹ است. علاوه بر خواص مکانیکی قابل توجه ابریشم، از نظر حرارتی نیز تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است و امکان فراوری در طیف دمایی وسیعی را فراهم می‌کند. ابریشم در شکل طبیعی خود از هسته پروتئینی لیفی به نام فیبروئین ابریشم (Silk Fibroin) و پوشش چسب مانند، متشکل از خانواده‌ای از پروتئین‌های سریسین (Sericin) تشکیل شده است. بخش‌های آب‌گریز آن که اساس استحکام کششی فیبرون‌های ابریشم را تشکیل می‌دهد، تمایل به تشکیل بلورهایی از طریق پیوند هیدروژنی و فعل‌وانفعالات آب‌گریز دارد. بخش‌های آب‌گریز مرتب با بخش‌های آب‌دوست، کم‌تر ترکیب می‌شوند و در نتیجه چقرمگی فیبروئین‌های ابریشم را ایجاد می‌کنند. در گزارشی آمده است مشاهده شده که فیلم‌های تشکیل‌شده از فیبروئین کرم ابریشم بومی از نظر چسبندگی، پخش و تکتیر فیبروبلاست‌های I-929، قابل مقایسه با فیلم‌های کلاژن هستند [۲۵]. فیبروئین ابریشم به دلیل استحکام مکانیکی بالا، زیست‌سازگاری عالی و زیست‌تخریب‌پذیری در اشکال مختلف (مانند فیلم، داربست، هیدروژل و الیاف الکتروریسی) به طور گسترده در کاربردهای مختلف مهندسی بافت، به‌ویژه برای پوست استفاده شده است. تحقیقات در مورد اختلاط فیبروئین ابریشم با سایر پلیمرها به منظور بهبود کاستی‌های عملکردی و در عین حال بهره‌گیری از مزایای ساختاری فیبروئین ابریشم، به عنوان جایگزین پوستی پیشنهاد شده است زیرا اثربخشی درمانی بالاتری نسبت به هر جز به‌طور جداگانه دارند [۲۵].

## ۲-۷-۴ کیتوسان

کیتوسان (Chitosan)، پلی‌ساکاریدی خطی و مشتق اصلی کیتین، دومین زیست‌پلیمر طبیعی فراوان پس از سلولز است. کیتوسان ویژگی‌های مطلوب بسیاری مانند زیست‌سازگاری، تجزیه‌پذیری زیستی، خون ایستی (Hemostasis) و فعالیت ضدباکتریایی در برابر انواع مختلف باکتری‌ها را ارائه می‌دهد که آن را به پلیمر زیستی منحصر به فردی برای کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی مانند دارورسانی و مهندسی بافت تبدیل کرده است [۲۶].

## ۳ محل‌های اصلاح پروتئین‌ها

تعیین دقیق محلی از پروتئین که وارد واکنش با پلیمرها می‌شود؛

دی سولفیدی زیادی هستند، کاهش نسبی آن‌ها ممکن است بدون ایجاد اختلال در ساختارهای سوم و چهارم، امکان ترکیب با باقی‌مانده‌های سیستئین‌ها را فراهم کند. پیونددهنده‌های دی سولفیدی مصنوعی برای اتصال کوچک مولکول‌ها و پلیمرها در محل‌های دی سولفیدی و در عین حال حفظ پل دی سولفیدی بین آن‌ها کاربرد دارند [۱].

### ۳-۴ پایانه N (N-Terminu)

گروه آمین پایانه N در مقایسه با لیزین‌ها، به طور قابل توجهی  $pK_a$  کمتری دارد و تفاوت در واکنش پذیری وابسته به pH، اغلب برای اصلاح انتخابی پایانه N استفاده می‌شود. گروه آمین پایانه N ممکن است به طور انتخابی تحت شرایط اسیدی با سدیم یدید و سدیم نیتريت یددار شود. با این حال، در شرایط خنثی واکنش‌های جانبی با باقی‌مانده‌های تیروسین (Tyrosine) و هیستیدین (Histidine) امکان پذیر است. پایانه N هر پروتئین می‌تواند به طور انتخابی با یک آلکین از طریق سنتز اکسایشی امید و همین‌طور هیدروژن پراکسید مورد هدف قرار گیرد. در روش دیگری برای اصلاح انتخابی پایانه N پروتئین‌ها، از واکنش ترانس آمیناسیون استفاده می‌شود که گروه کتون یا آلدهید واکنش پذیر منحصربه‌فردی معرفی می‌شود که امکان اصلاح بیشتر از طریق تشکیل اکسیم (Oxime) یا هیدرازون (Hydrazone) را فراهم می‌کند [۲۷]. معمولاً برای ایجاد پایداری در پروتئین مورد نظر، حضور فقط یک اسید آمینه اضافی در پایانه N کافی است.

### ۳-۵ پایانه C (C-Terminus)

تشخیص شیمیایی گروه کربوکسیلات پایانه C از گروه‌های کربوکسیلات زنجیرهای جانبی دشوار است. برخلاف اصلاح پایانه N، روش مؤثری برای ترکیب از پایانه C پروتئین اصلاح نشده، وجود ندارد. موقعیت منحصربه‌فرد و شیمی پایانه C، تلاش‌هایی را برای هدف قرار دادن این محل برای اصلاح انتخابی پروتئین در پی داشته است [۲۸]. اخیراً مک میلان و همکارانش از کاتالیزور فوتوردوکس (Photoredox) برای اصلاح گروه کربوکسیلات پایانه C استفاده کردند که نتایج به دست آمده نشان داد این کاتالیزور پتانسیل اکسایش کمتری در مقایسه با سایر گروه‌های کربوکسیلات دارد [۱].

### ۳-۶ تیروسین (Tyrosine)

تیروسین اسید آمینه‌ای با فراوانی سطحی متوسط (۴/۸ درصد) است. اخیراً، بقایای تیروسین روی پروتئین‌ها به عنوان اهدافی

یکی از عوامل مهم در تهیه ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین است که به طور قابل توجهی در عملکرد نهایی پروتئین تأثیر می‌گذارد. در ادامه به بیان متداول‌ترین روش‌های اصلاح پروتئین‌ها پرداخته می‌شود [۱].

### ۳-۱ لیزین (Lysine)

لیزین فراوان‌ترین اسید آمینه روی سطح پروتئین است و معمولاً اولین باقیمانده‌ای (Residue) است که برای ترکیب‌های غیرانتخابی (Non-Selective) استفاده می‌شود [۱]. لیزین می‌تواند تا شش درصد از ترتیب کلی اسید آمینه را تشکیل دهد. به طور کلی، گروه  $\epsilon$ -amino روی لیزین به واکنش‌های الکتروفیل مانند اسیدهای کربوکسیلیک فعال، آلدهیدها یا کتون‌ها و ایزوسیانات‌ها متصل می‌شود [۲۷]. این اسید آمینه، اغلب در ترکیبات جفت شده از طریق محل انتخابی استفاده نمی‌شود؛ اما برناردز و همکارانش از واکنش گر سولفونیل آکریلات برای اصلاح انتخابی لیزین منفرد در پنج پروتئین مختلف استفاده کردند. نتایج به دست آمده نشان دادند که واکنش پذیری بالای واکنش گر اجازه می‌دهد تا اسیدی‌ترین لیزین به طور انتخابی (Selective) در  $pH=8$  اصلاح شود و ترکیب جفت شده با استفاده از مقادیر مولار یکسان واکنش گر، به تبدیل کامل برسد [۱]. استفاده از تیواسترها (Thioesters) یکی از روش‌هایی است که از آن برای اصلاح باقی‌مانده‌های لیزین استفاده می‌شود [۲۷].

### ۳-۲ سیستئین (Cysteine)

باقیمانده‌های سیستئین مواد ارزشمندی در اصلاح پپتیدها و پروتئین‌ها هستند. این باقیمانده‌ها نسبتاً کمیاب هستند و به طور طبیعی در حدود ۱/۵ درصد وجود دارند. محل‌های ترکیب سیستئین‌ها به دلیل فراوانی کم، بهتر از لیزین‌ها مشخص می‌شوند. علاوه بر این، هسته دوستی بالای آن‌ها امکان اصلاح آسان را فراهم می‌کند. بقایای سیستئین اغلب به طور جزئی یا به طور کامل در ساختار پروتئین مدفون می‌شوند؛ خاصیتی که ممکن است دسترسی آن‌ها به واکنش‌های شیمیایی را محدود کند. سیستئین را تحت شرایط مناسب می‌توان به صورت انتخابی، سریع برگشت پذیر یا غیر قابل برگشت اصلاح کرد [۱].

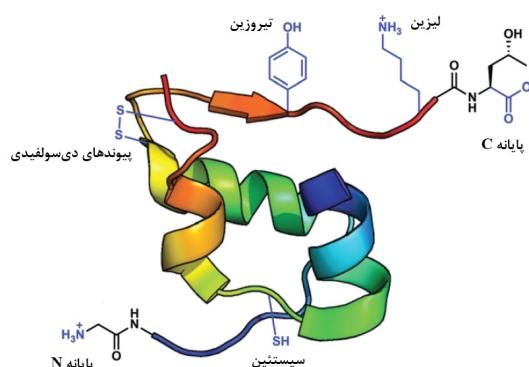
### ۳-۳ پیوندهای دی سولفیدی

پیوندهای دی سولفیدی در اکثر پروتئین‌ها وجود دارند و می‌توانند گروه مفیدی برای ترکیب خاص باقی‌مانده‌ها در اصلاح انتخابی باشند. برای پروتئین‌های بزرگی که حاوی پیوندهای

۳،۵-دیون (4-Phenyl-1,2,4-Triazole-3,5-Dione) به سرعت با باقی‌مانده‌های تیروسین در محدوده وسیعی از pH (۲ تا ۱۰) واکنش نشان می‌دهد [۱]. تعیین دقیق موقعیتی از پروتئین که وارد واکنش با پلیمرها می‌شود یکی از عوامل مهم در تهیه ترکیبات پلیمر-پروتئین است که به‌طور چشمگیری در عملکرد نهایی پروتئین تأثیر می‌گذارد (شکل ۴).

#### ۴ نتیجه‌گیری

در این مقاله، جنبه‌های مختلف ترکیبات جفت شده پلیمر-پروتئین بررسی شد و رایج‌ترین پلیمرها، پروتئین‌ها و محل‌های اصلاح مورد بحث قرار گرفت. پیشرفت‌ها در روش‌های پلیمر شدن کنترل شده و روش‌های مزدوج‌سازی در چند دهه اخیر، مجموعه‌ای از ابزارها را برای سنتز ترکیبات پلیمر-پروتئین تحت شرایط مطلوب برای اصلاح مولکول‌های زیستی به ما ارائه می‌دهند. استفاده از پلیمرها در روند تهیه ترکیبات پلیمر-پروتئین به دلیل افزایش نیمه‌عمر، بهبود پایداری، ذخیره‌سازی یا کاهش ایمنی‌زایی پروتئین به‌عنوان مهم‌ترین عامل مطرح می‌شود. با توجه به افزایش روزافزون درمان‌های پروتئینی، ترکیبات پلیمر-پروتئین نقش مهمی در غلبه بر نقاط ضعف داروهای پروتئینی مانند بی‌ثباتی، پاکسازی سریع در داخل بدن و افزایش کاربرد آن‌ها به‌عنوان گروه مهمی از درمان‌ها ایفا می‌کند.



شکل ۴ طرح‌واره موقعیت‌های اصلاح در پروتئین [۱].

برای اصلاح خاص استفاده شده است. تیروسین در مقایسه با سایر روش‌های ترکیب محل انتخابی، تمایل به واکنش با باقی‌مانده‌های هسته‌دوست مانند هیستیدین دارد. همچنین، دارای کارایی پایین تری است. اتصال دیازونیم (Diazonium) و مانیچ (Mannich) از جمله روش‌های ترکیب تیروسین هستند که بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمک‌های دیازونیم توسط گروه فرانسیس و گروه بارباس برای اتصال کتون یا گروه بنزآلدئیدی در تیروسین‌ها استفاده شده است. فرانسیس و همکارانش همچنین واکنشی از نوع مانیچ با استفاده از آنیلین و آلدئید به‌عنوان ابزاری برای ترکیب تیروسین ایجاد کردند. در تحقیقی دیگر بارباس و همکاران نشان دادند که ۴-فنیل-۲،۴-تریازول-دیون

## مراجع

- Ko J. H., Maynard H. D., A Guide to Maximizing the Therapeutic Potential of Protein-polymer Conjugates by Rational Design, *Chemical Society Reviews*, 47, 8998-9014, **2018**.
- Khandare J., Minko, T., Polymer-drug Conjugates: Progress in Polymeric Prodrugs, *Progress in Polymer Science*, 31, 359-397, **2006**.
- Seifu M. F., Nath L. K., Polymer-drug Conjugates: Novel Carriers for Cancer Chemotherapy, *Polymer-plastics Technology and Materials*, 58, 158-171, **2019**.
- Pasut G., Veronese, F. M., Polymer-drug Conjugation, Recent Achievements and General Strategies, *Progress in Polymer Science*, 32, 933-961, **2007**.
- Pang X., Du H. L., Zhang H. Q., Zhai Y. J., Zhai G. X., Polymer-drug Conjugates: Present State of Play and Future Perspectives, *Drug Discovery Today*, 18, 1316-1322, 2013.
- Ekladios I., Colson, Y. L., Grinstaff M. W., Polymer-drug Conjugate Therapeutics: Advances, *Insights and Prospects, Nature Reviews Drug discovery*, 18, 273-294, **2019**.
- Mishra P., Nayak B., Dey R. K., PEGylation in Anti-cancer Therapy: An Overview, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 11, 337-348, **2016**.
- Fan Z., Guan J., Antifibrotic Therapies to Control Cardiac Fibrosis, *Biomaterials Research*, 20, 1-13, **2016**.
- Pasut G., Polymers for Protein Conjugation, *Polymers*, 6, 160-178, **2014**.
- Chen S., Wu J., Tang Q., Xu C., Huang Y., Huang D., Lou F., Wu Y., Weng Z., Wang S., Nano-micelles Based on Hydroxyethyl Starch-curcumin Conjugates for Improved Stability, Antioxidant and Anticancer Activity of Curcumin, *Carbohydrate Polymers*, 228, 115398, **2020**.
- Zheng L., Sundaram H. S., Wei Z., Li C., Yuan Z., Applications of Zwitterionic Polymers, *Reactive and Functional Polymers*, 118, 51-61, **2017**.
- Wang W., Park, K., Biomimetic Polymers for in Vivo Drug Delivery, *Bioinspired Biomim. Polym. Syst. Drug Gene Deliv*, 109-148, **2014**.
- Patel G. C., Parmar V. K., Patel P. S., Stimuli-responsive Polymers for Ocular Therapy, Elsevier Ltd, India, **2018**.
- I. Cobo, M. Li, B. S. Sumerlin, and S. Perrier, Smart Hybrid Materials by Conjugation of Responsive Polymers to Biomacromolecules, *Nat. Mater.*, **2015**.
- Hoffman A. S., Stayton P. S., Conjugates of Stimuli-responsive Polymers and Proteins, *Progress in Polymer Science*, 32, 922-932, **2007**.
- Cummings C., Murata H., Koepsel R., Russell A. J., Tailoring Enzyme Activity and Stability Using Polymer-based Protein Engineering, *Biomaterials*, 34, 7437-7443, **2013**.
- Nokoorani Y. D., Shamloo A., Bahadoran M., Moravvej H., Fabrication and Characterization of Scaffolds Containing Different Amounts of Allantoin for Skin Tissue Engineering, *Scientific Reports*, 11, 1-20, **2021**.
- Nair L. S., Laurencin C. T., Biodegradable Polymers as Biomaterials, *Progress in Polymer Science*, 32, 762-798, **2007**.
- Kim A. Y., Kim Y., Lee S. H., Yoon Y., Kim W. H., Kweon O. K., Effect of Gelatin on Osteogenic Cell Sheet Formation Using Canine Adipose-derived Mesenchymal Stem Cells, *Cell Transplantation*, 26, 115-123, **2017**.
- Campiglio C. E., Contessi Negrini N., Farè S., Draghi L., Cross-linking Strategies for Electrospun Gelatin Scaffolds, *Materials*, 12, 2476, **2019**.
- Pezeshki Modares M., Mirzadeh H., Zandi M., Fabrication of a Porous Wall and Higher Interconnectivity Scaffold Comprising Gelatin/Chitosan Via Combination of Salt-leaching and Lyophilization Methods, *Iranian Polymer Journal*, 21, 191-200, **2012**.
- Huang Z. M., Zhang Y. Z., Ramakrishna S., Lim C. T., Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers, *Polymer*, 45, 5361-5368, **2004**.
- Chen F. M., Liu X., Advancing Biomaterials of Human Origin for Tissue Engineering, *Prog. Polym. Sci.*, 53, 86-168, **2016**.
- Ramanathan G., Singaravelu S., Raja M. D., Nagiah N., Padmapriya P., Ruban K., Krishnasamy K., Natarajan. T. S., Sivagnanam. U. T., Perumal P. T., Fabrication and Characterization of a Collagen Coated Electrospun poly (3-hydroxybutyric Acid)-gelatin Nanofibrous Scaffold as a Soft Bio-mimetic Material for Skin Tissue Engineering Applications, *RSC Advances*, 6, 7914-7922, **2016**.
- Wang Y., Kim H. J., Vunjak-Novakovic G., Kaplan D. L., Stem Cell-based Tissue Engineering with Silk Biomaterials, *Biomaterials*, 27, 6064-6082, **2006**.
- Moghadas B., Dashtimoghadam E., Mirzadeh H., Seidi F., Hasani-Sadrabadi M. M., Novel Chitosan-based Nanobiohybrid membranes for Wound Dressing Applications, *RSC Advances*, 6, 7701-7711, **2016**.
- Gauthier M. A., Klok H. A., Peptide/protein-polymer Con-

jugates: synthetic Strategies and Design Concepts, *Chemical Communications*, 23, 2591-2611, **2008**.  
28. Yi L., Sun H., Wu Y. W., Triola G., Waldmann H., Goody R.

S., A Highly Efficient Strategy for Modification of Proteins at the Terminus, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9417-9421, **2010**.



## واژه‌های کلیدی:

ترکیبات متخلخل  
سلسله‌مراتبی کربن،  
پلیمر شدن تراکمی،  
رژین‌های فنولی،  
جاذب CO<sub>2</sub>،  
گازهای گلخانه‌ای

# شبکه‌های پلیمری در ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن: سنتز، ویژگی‌ها و کاربردها

زیبا شیرینی<sup>۱</sup>، فاطمه رفیع منزلت<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی-پلیمر

<sup>۲</sup> اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه پژوهشی فناوری پلیمر

## چکیده ...

ترکیبات متخلخل دارای انواع متفاوتی از حفره‌ها در محدوده‌ی میکرو، مزو یا ماکرو هستند که هر یک از این حفرات نقش ویژه‌ای را ایفا می‌کنند. در میان این ترکیبات، ترکیبات متخلخل کربنی به‌عنوان پلیمرهای مشبک بر پایه‌ی کربن، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان از جمله: پایداری مکانیکی، شیمیایی و گرمایی و قیمت مناسبی که دارند، سهم ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. دو روش اصلی برای تهیه‌ی ترکیبات متخلخل کربن وجود دارند: (۱) روش قالب (Template Method) (۲) روش گرماکافت/فعال‌سازی (Pyrolysis/Activation Method). روش قالب به دلیل استفاده از قالب و حذف آن، وقت گیر و پرهزینه است و روش گرماکافت/فعال‌سازی به‌طور گسترده برای تهیه‌ی ترکیبات متخلخل کربنی از انواع پلیمرها، ضایعات و زیست‌توده‌ها در حضور فعال‌کننده‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. جایگزینی هترواتم‌ها از جمله: S، O، B و N در ترکیبات کربن منجر به افزایش کارایی و توسعه‌ی کاربردهای آن‌ها می‌شود؛ به‌طور مثال استفاده از ترکیبات متخلخل کربن دوپه‌شده با نیتروژن به‌عنوان الکتروود در سل‌های ابررسانا، کارایی ذخیره انرژی و در جاذب‌ها کارایی جاذب CO<sub>2</sub> را افزایش می‌دهد. ترکیبات کربن متخلخل به‌علت ویژگی‌های بی‌همتایشان به‌ویژه مساحت سطح زیاد، وزن کم و ظرفیت جذب بالا در ذخیره هیدروژن، حذف آلودگی‌ها، الکتروودها و بستر کاتالیزورها استفاده می‌شوند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

## ۱ مقدمه

عملکردی، HPC کارایی بسیار بالایی در کاربردهای مختلف از جمله ذخیره انرژی، کاتالیزور و جذب دارد. اثبات شده است در بسیاری از کاربردهای بررسی شده برای کربن مثل جذب، صافی‌ها یا الکترودها، ساختارهای سلسله مراتبی موثرتر از ترکیبات غیرسلسله‌مراتبی هستند [۲،۴].

## ۲ روش‌های سنتز

روش‌های متفاوتی برای تهیه‌ی ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن توسط محققین ارائه شده است که سه دسته اصلی آن‌ها عبارتند از: (۱) روش‌های قالب (۲) گرماکافت/فعال‌سازی (۳) روش‌های بدون قالب [۲،۵].

### ۲-۱ روش‌های قالب

در میان روش‌های مختلف ترکیبات کربن متخلخل، روش‌های مختلف قالب بسیار معروف هستند و به‌صورت گسترده استفاده شده‌اند. روش قالب راهی کارآمد برای تهیه ترکیبات متخلخل کربن با ساختارهای قابل‌تنظیم و متخلخل است. در روش قالب‌گیری برای ایجاد تخلخل از قالب‌هایی که در نهایت حذف می‌شوند، استفاده می‌شود. براساس قالبی که استفاده می‌شود، روش قالب به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شود:

(۱) روش‌های قالب سخت (Hard Template Methods)

(۲) روش‌های قالب نرم (Soft Template Methods)

(۳) روش‌های قالب دوگانه (Dual Templating Methods) [۵]

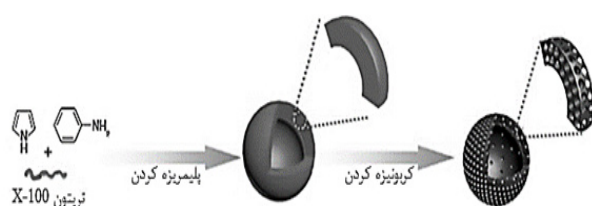
در این روش‌ها ترکیبات سیلیکا، زیست‌قالب‌ها، هیدروکسیدها، کربنات‌ها، باکتری‌ها و ترکیبات پلیمری به‌عنوان قالب عمل می‌کنند و با کربن‌دارکردن تک‌مرحله‌ای قالب آلی همراه هستند. این روش‌ها محدودیت‌های خاص خود را دارند؛ یکی از این محدودیت‌ها کاهش کنترل روی توزیع اندازه حفرات و تخلخل است، بنابراین روش قالب سخت، به قالب‌های فداشونده احتیاج دارد و ساختار حفره نهایی توسط ساختار حفره‌ی قالب محدود شده است [۵،۶].

### ۲-۱-۱ روش‌های قالب سخت (Hard Template Methods)

مونولیت متخلخل سلسله‌مراتبی کربن می‌تواند از طریق پلیمرشدن یا فرایند سل-ژل مواد پلیمری مختلف مانند: ژل رزورسینول-فرمالدهید، پلیمر ساکاروز و فورفوریل‌الکل همراه با کپی قالب و به دنبال آن کربن‌کردن تحت اتمسفر نیتروژن تهیه شود. بنابراین ساختارهای متخلخل و شکل ماکروسکوپی مونولیت‌های کربن با مورفولوژی این قالب‌ها تعیین می‌شود. این روش سنتزی، ریخته‌گری نانو (Nanocasting) نیز نامیده

از خاصیت متخلخل ترکیبات کربن به‌عنوان مزیت در گذشته‌های دور استفاده شده است. مدرک هندی قدیمی روش صاف کردن آب را با استفاده از مخلوط چارکال (Charcoal)، شن و ماسه ثبت کرده است. تولید تجاری کربن فعال از اوایل قرن ۲۰ آغاز شد و از آن زمان تاکنون از ترکیبات متخلخل کربن به‌طور گسترده در صنعت و زندگی روزمره در زمینه‌های مختلفی مانند: تسهیل واکنش‌های الکتروشیمیایی، تولید باتری، ذخیره انرژی و تصفیه گاز و آب استفاده شده است [۱]. جذاب‌ترین مزیت ترکیبات متخلخل کربنی مساحت سطح ویژه بالا ((Specific Surface Areas) SSA)) و حجم حفره ((Pore Volume) PV)) آن‌هاست که هر دو مورد، مواضع فراوانی را برای واکنش سطحی، حفظ مولکول و پراکندگی مراکز فعال فراهم می‌کنند. منافذ ترکیبات متخلخل از نظر اندازه به سه دسته تقسیم می‌شوند: الف)  $2 < \text{nm}$  میکروحفرات (ب)  $2 - 50 \text{ nm}$  مزو-حفرات (پ)  $> 50 \text{ nm}$  ماکروحفرات [۲]. همه‌ی این منافذ در محدوده‌ی نانو قرار می‌گیرند. انواع مختلف حفره، عملکردهای مختلفی دارند؛ میکروحفرات مساحت سطح ویژه‌ی بزرگ فراهم می‌کنند، مزو-حفرات به‌خاطر مقاومت کم در برابر انتقال، انتقال جرم را افزایش می‌دهند و ماکروحفرات به‌عنوان ذخایر یا مخازن واکنشگرها عمل می‌کنند و مسیرهای انتقال جرم را کوتاه می‌کنند. تحقیقات نشان می‌دهد که مساحت سطح بالا به تنهایی برای پیش‌بینی عملکرد ترکیبات متخلخل کربنی کافی نیست، دلیل این امر این است که منافذ باریک و داخلی برای امکان دسترسی واکنش‌دهنده‌ها غیرممکن یا به لحاظ جنبشی دشوار است. غیرقابل دسترس بودن بخشی از میکروحفرات مشکل اصلی برای توسعه ترکیبات متخلخل کربن برای کاربردهای با کارایی بالاست [۳].

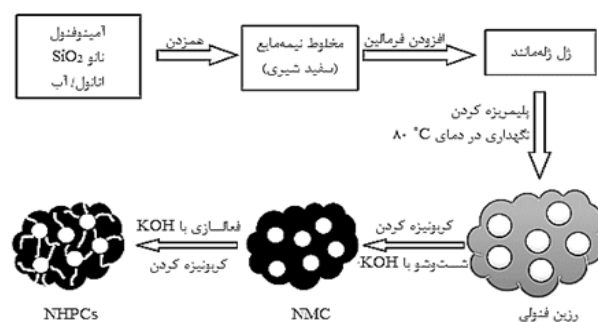
امروزه ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن (Hierarchical Porous Carbon) که با نام اختصاری HPC شناخته می‌شوند، به‌دلیل ساختار و توانایی جالبی که دارند، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. ساختار سه‌بعدی ترکیبات HPC شامل ترکیبی از حفره‌های میکرو و مزو در طول مونولیت متخلخل ماکرو هستند. به عبارت دیگر این ترکیبات شامل منافذ به‌هم‌پیوسته‌ای از هر دو یا سه نوع حفره هستند که منجر به خواص بی‌همتای HPC مانند: سامانه‌ی حفره ریز و کاملاً مشخص، کارایی انتقال جرم عالی از طریق حفره‌های بزرگ‌تر و میزان مراکز جذب بالا در حفره‌های کوچک‌تر شده است. منافذ سلسله‌مراتبی مرتبط می‌توانند قابلیت دسترسی واکنش‌دهنده‌ها به میکروحفرات را افزایش دهند و سرعت واکنش را تسریع کنند. به‌علت هم‌افزایی



شکل ۲ طرحی از تهیه‌ی نانوکوره‌های توخالی کربن سنتز شده با روش قالب نرم [۹].

قطعه‌ای نیاز دارد. روش قالب نرم معمولاً شامل استفاده از مواد سطح فعال P123 و F127 به‌عنوان قالب نرم است که طی کربن کردن در دمای بالا این قالب‌ها تجزیه می‌شوند و جای خالی آن‌ها حفرات تشکیل می‌شوند [۸]. در روش قالب نرم، شرایط آزمایش بایستی بسیار دقیق در غلظت پایین پیش‌ماده‌ی کربن تنظیم شود که مانع از تولید انبوه ترکیبات متخلخل کربن به این روش می‌شود [۲]. در مورد قالب‌های نرم، ماهیت تخلخل به وسیله‌ی توزیع اندازه میسل‌های سطح فعال مشخص می‌شود که پراکندگی یکسان در اندازه و شکل (Monodispersity) بالا دارد و در نتیجه برای تولید ساختارهای سلسله‌مراتبی قابل استفاده نیستند. کربن‌های مزو-حفره بسیار منظم از طریق استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای (مانند P123، F127، PS-P4VP و ...)، معمولاً با استفاده از رزورسینول به‌عنوان منبع کربن به‌دست آمده است. سو (Xu) و همکارانش نانوکوره‌های توخالی کربن (HCNs) را با استفاده از کربن کردن کوپلیمر آنیلین و پیرول سنتز شده در حضور میسل‌های تریتون (Triton X-100) تهیه کردند (شکل ۲) [۹].

در مقایسه با روش‌های قالب سخت، روش‌های قالب نرم راحت‌تر هستند، زیرا مولکول‌های آلی قالب‌های نرم می‌توانند به‌طور خودبه‌خود میسل‌های مرتب شده را تشکیل دهند و در طول کربن کردن تجزیه یا تخییر شوند، بنابراین از سنتز و حذف قالب جلوگیری می‌شود. متأسفانه، بیشتر زیست‌توده‌ها یا ضایعات، نامحلول یا بی‌اثر هستند و نمی‌توانند کلونیدهای پایدار با یک سطح فعال تشکیل دهند. علاوه‌براین، سطح فعال‌ها گران هستند و در این روش قابل استفاده مجدد نیستند. وجود این اشکالات، استفاده از روش قالب نرم را محدود می‌کند. متأسفانه استفاده بی‌رویه از کوپلیمرها به‌عنوان عامل هدایت‌کننده‌ی ساختار (Structure Directing Agent) باعث نگرانی کلی در مورد سبز بودن رویکرد ساختاری چنین موادی شده است. بازیابی کوپلیمرها بعد از پلیمر شدن تراکمی (به‌عنوان مثال از طریق استخراج) و استفاده‌ی مجدد از آن‌ها می‌تواند گزینه‌ای باشد،



شکل ۱ طرحی از تهیه ترکیبات کربن متخلخل سلسله‌مراتبی دوپه شده با نیتروژن با استفاده از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  [۶].

می‌شود که شامل آغشته‌سازی قالب به منبع کربن مناسب، کربن کردن پیش‌ماده‌ی پلیمری کربن و متعاقباً حذف قالب است؛ کربن‌های حاصل، المثنای معکوس قالب (Replica) هستند. در این روش از ترکیب‌های سخت معدنی مانند انواع سیلیکا (مونولیت متخلخل سلسله‌مراتبی سیلیکا، سوسپانسیون دانه‌های سیلیکا، سیلیکا پودری و غیره)، زئولیت و اکسیدهای معدنی (مانند  $\text{MgO}$  و  $\text{ZnO}$  و ...) و پلیمرها به‌عنوان قالب‌های سخت پیش‌ساخته برای قالب‌گیری کربن متخلخل استفاده می‌شود که متعاقباً تحت اتمسفر غیراکسند کربن می‌شود و پس از انحلال الگوی سخت، کپی معکوس کربن به دست می‌آید. زمانی که بتوان قالب‌های منظم تهیه کرد، با این روش ساختارهای متخلخل بسیار منظم حاصل می‌شود. این فرایند سنتز به مراحل چندگانه نیاز دارد که بسیار دشوار است و معمولاً به علت سنتز پیچیده و فرایند حذف قالب و استفاده از واکنشگرهای خورنده و سمی (مانند HF) برای تولید در مقیاس انبوه محدودیت دارد و مورد انتقاد قرار گرفته است [۵،۷]. ژو (Zhou) و همکارانش ترکیبات HPC دوپه شده با نیتروژن (NHPC) را با روش دومرحله‌ای متشکل از فرایند قالب سخت و عملیات فعال‌سازی با KOH تهیه کردند (شکل ۱). ابتدا رزین فنولی در حضور نانو  $\text{SiO}_2$  (به‌عنوان قالب سخت) تهیه شد و سپس در اتمسفر  $\text{N}_2$  در دمای  $600^\circ\text{C}$  پیش‌کربن شد و بعد از شست‌وشوی کربن حاصل با آب و KOH، ترکیب حاصل با KOH مخلوط شد و کربن شدن نهایی انجام گرفت تا ترکیب NHPC حاصل شود [۶].

## ۲-۱-۲ روش‌های قالب نرم (Soft Template Methods)

اگر بخواهیم ساختار متخلخل ترکیبات کربن را کنترل کنیم، این فرایند به حضور برخی مواد افزودنی به‌عنوان مثال: کوپلیمرهای

گرماکافت و فعال‌سازی روشی اساسی است که به طور گسترده برای تهیه‌ی HPC از ضایعات و زیست‌توده‌ها استفاده شده است؛ پلیمرهای طبیعی مانند سلولز، لیگنین، چرم و ... در این نوع فرایندها نقش عمده‌ای دارند. به طور مثال سونگ (Cuong) و همکارانش ترکیبات HPC را با استفاده از بایوچار گیاه برنج از طریق فعال‌سازی شیمیایی (KOH) و فیزیکی (CO<sub>2</sub>) تهیه کردند (شکل ۴) [۱۴].

عوامل فعال‌کننده‌ای که استفاده می‌شوند می‌تواند تا حدی ترکیبات کربنی را اکسید و گاز تولیدکنند تا تخلخل ایجاد شود و گروه‌های عاملی سطحی را تغییر دهند. منافذی که با فعال‌سازی تنظیم می‌شوند، معمولاً به عنوان میکرو و حفره‌ها و مزو حفره‌های کوچک شناخته می‌شوند. برای به دست آوردن HPC، ترکیبات کربن بایستی دارای ساختار پیش مهندسی متشکل از مزو حفره‌های فراوان یا ماکرو حفره‌ها باشد. اندام‌واره‌ی زیستی و بافت‌های آن‌ها معمولاً به صورت ذاتی ساختارهای سلسله‌مراتبی منظمی دارند. در طی گرماکافت، کربن باقی‌مانده و ترکیبات معدنی می‌توانند اسکلت اصلی خود را حفظ کنند، درحالی که آب و ترکیبات فرار آزاد می‌شوند. بنابراین منافذ تشکیل شده و سپس بسته به ساختار طبیعی، شبکه‌های پیچیده حاصل از اتصال کانال‌های متخلخل می‌توانند طی گرماکافت ساده حاصل شوند. منافذ ناشی از گرماکافت عمدتاً ماکرو حفرات و مزو حفراتی هستند که می‌توانند مکان‌های واکنش فراوانی برای عامل فعال فراهم کنند. بنابراین ماکرو و تخلخل و مساحت سطح ویژه‌ی بالا می‌تواند از طریق اثر شراکتی (تعاونی) فعال‌سازی

اما اغلب این امر توسط نفوذ مواد با وزن مولکولی نسبتاً بالا از طریق حفره‌های کوچک یا مورفولوژی پیچیده منافذ غیرممکن می‌شود؛ این عدم بازیابی، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر تولید زباله بعد از کربن‌کردن اثرات مضر دارد [۱۰، ۱۱].

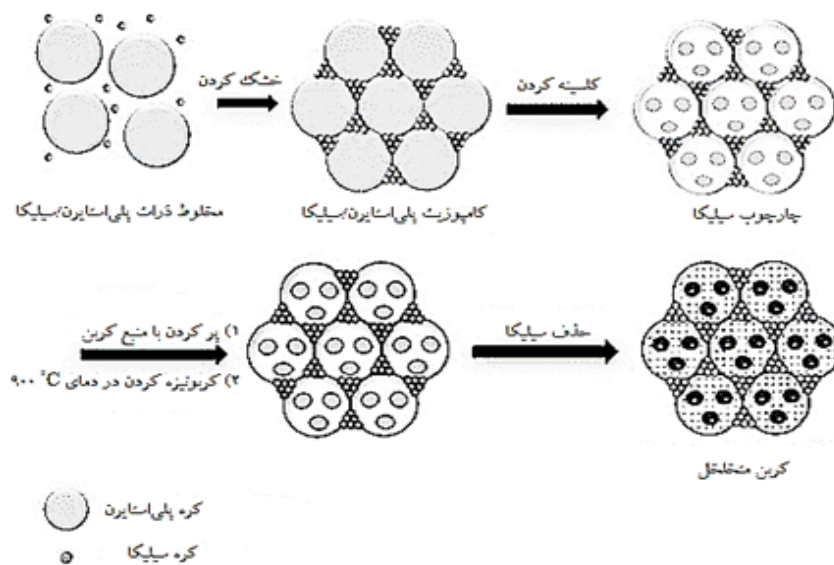
کاندو (Kundu) و همکارانش نانوکوره‌های HPC را از طریق فرایند هیدروترومال با استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای سه‌تایی مختلف مانند: F108، F127 و L64 به عنوان قالب نرم سنتز کردند؛ بدین منظور رزین‌های فنولی در حضور محلول آبی کوپلیمرهای قطعه‌ای سه‌تایی سنتز شد و سرانجام تحت فرایند کربن‌شدن در دمای بالا قرار گرفت [۱۱].

## ۲-۱-۳ روش‌های قالب دوگانه (Dual Templating Methods)

در این روش هم‌زمان از دو نوع قالب سخت و نرم استفاده می‌شود و با توجه به قالب‌های استفاده شده دو نوع تخلخل خواهیم داشت (شکل ۳). لوچنیکو (Luchnikov) و همکارانش روش قالب دوگانه را با استفاده از یخ و سطح فعال (پلورونیک F127) گزارش کردند [۱۲]. در این روش با انتخاب نوع سطح فعال‌ها، ویژگی تخلخل با توجه به کاربرد مورد نظر تنظیم می‌شود. بر اساس نوع قالب‌هایی که استفاده می‌شود این روش به سه دسته‌بندی تقسیم می‌شود:

قالب‌گیری سخت-نرم (۲) قالب‌گیری نرم-نرم (۳) قالب‌گیری سخت-سخت [۵]

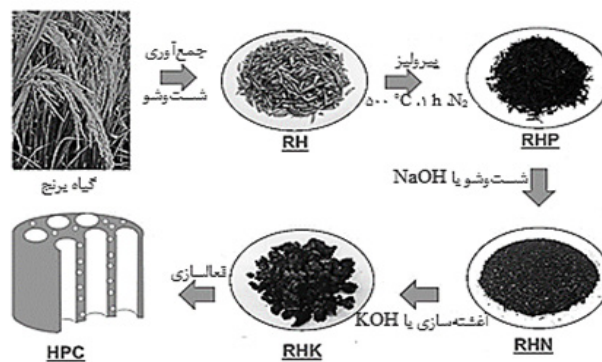
## ۲-۲ روش گرماکافت/فعال‌سازی



را کاتالیز کنند و بازده زغال‌زیستی را افزایش دهند. افزایش دمای گرماکافت، سرعت حرارت‌دهی (Heating Rate) و زمان اقامت، بازده زغال‌زیستی را کاهش می‌دهد و محتوای کربن ثابت شده و خاکستر را افزایش می‌دهد، زیرا مواد فرار بیشتری آزاد می‌شود. آزاد شدن ترکیبات فرار می‌تواند در زغال‌زیستی حفره ایجاد کند؛ اما آزادسازی بیش از حد می‌تواند منجر به فروریختگی دیواره‌ی حفره‌ها شود؛ به همین دلیل است که با افزایش دما، سرعت حرارت‌دهی و زمان اقامت، مساحت سطح ویژه ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد [۱۷-۱۵]. به عنوان مثال سونگ در تحقیقات خود متوجه شد که افزایش نسبت KOH/زغال‌زیستی منجر به ایجاد مزوحفرات بیشتری می‌شود و تا حدی SSA افزایش می‌یابد ولی از نسبتی به بعد مساحت سطح ثابت می‌ماند. همچنین مشخص شد که با کنترل دما، نسبت KOH/زغال‌زیستی و زمان فعال‌سازی می‌توان نسبت مزوحفرات به میکروحفرات را کنترل کرد [۱۴]. در پژوهش دیگری مشخص شد که در تهیه‌ی HPC از چرم ضایعاتی از طریق گرماکافت/فعال‌سازی در حضور KOH، با افزایش دمای فعال‌سازی از  $600^{\circ}\text{C}$  به  $800^{\circ}\text{C}$ ، PV، SSA و نسبت مزوحفرات افزایش می‌یابد؛ اما وقتی دمای کوره به  $900^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد، SSA و PV کاهش و به علت ادغام حفرات، نسبت مزوحفرات افزایش می‌یابد [۱۷].

## ۲-۲-۲ عوامل فعال‌ساز و سازوکار فعال‌سازی

طی فرایند فعال‌سازی، ترکیبات کربنی در حضور عوامل فعال‌کننده اکسید می‌شوند و گاز ایجاد می‌شود. براساس عامل فعال‌کننده، روش‌های فعال‌سازی می‌تواند به دو دسته تقسیم شود: (۱) فعال‌سازی فیزیکی (۲) فعال‌سازی شیمیایی. فعال‌سازی فیزیکی تحت اتمسفر اکسیدکننده و مولد گاز در دمای بالا در حضور هوا،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{O}_2$  یا بخار اتفاق می‌افتد. فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از ترکیبات شیمیایی خورنده به عنوان عامل فعال‌کننده مانند  $\text{ZnCl}_2$ ،  $\text{KOH}$ ،  $\text{H}_3\text{PO}_4$  انجام می‌شود [۱۹]. فعال‌سازی فیزیکی با  $\text{O}_2$  یا هوا، به علت فراوانی هوا و بازده بالای انرژی واکنش‌های گرمای کربن با  $\text{O}_2$ ، اقتصادی‌ترین روش فعال‌سازی است. با این وجود، اگر فرایند به خوبی کنترل نشود تأثیر اکسید شدن قوی و واکنش گرمازا می‌تواند منجر به احتراق زغال‌زیستی شود؛ لذا فعال‌سازی  $\text{O}_2$  در دمای نسبتاً پایین ( $500^{\circ}\text{C}$ ) انجام می‌شود. به علت تأثیر اکسید کردن ضعیف‌تر  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$ ، فعال‌ترین اتم‌های کربن می‌تواند به صورت گزینشی گازی شوند. برای فعال‌سازی شیمیایی، عامل فعال‌کننده قبل از آزمایش در



شکل ۴ روش تهیه‌ی HPC از زغال‌زیستی پوسته‌ی برنج [۱۴].

به دست آید. گاهی اوقات با حرارت دادن مخلوط مواد اولیه و عامل فعال‌کننده، همزمان گرماکافت و فعال‌سازی انجام می‌شود. گرماکافت و فعال‌سازی اغلب در تهیه‌ی HPC از زیست‌توده با ساختار ذاتاً سلسله‌مراتبی منظم بیشتر از ترکیبات دیگر استفاده شده است که در ادامه به توضیح این مراحل پرداخته می‌شود. روش‌های تهیه‌ی ترکیبات متخلخل کربن از طریق کربن‌کردن گرمایی کربوهیدرات‌ها (پلیمرهای طبیعی) اگرچه فرایند پایدار است، ولی مرحله‌ی خشک کردن آزاد (Free Drying) غیرقابل اجتناب است تا حفره‌های سلسله‌مراتبی حفظ شوند که این روش را زمان‌بر می‌کند [۱۴، ۱۵].

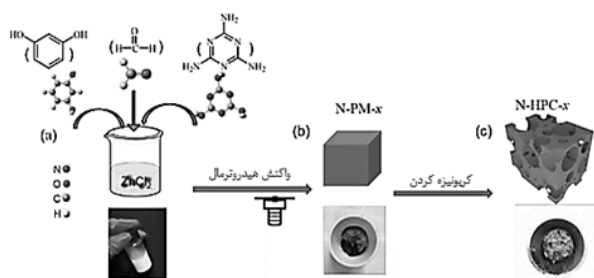
## ۲-۲-۱ گرماکافت زیست‌توده

اجزای آلی در زیست‌توده معمولاً پلیمرهای طبیعی سلولز، لیگنین و همی سلولز هستند که در طول گرماکافت به ترکیبات فرار و زغال‌زیستی (Biochar) تبدیل می‌شوند. ترکیبات فرار را بسته به نقطه جوششان می‌توان به روغن زیستی (Bio Oil) مایع و گازهای غیرقابل تراکم طبقه‌بندی کرد. واکنش‌های شیمیایی در طی گرماکافت خیلی پیچیده هستند. معرفی دقیق سازوکار و سینتیک گرماکافت زیست‌توده توسط لی و همکارانش ارائه شده است [۱۵]. به طور مختصر، ابتدا سلولز و همی سلولز از طریق شکست پیوند گلوکوزیدی و نوآرایی به ترکیبات حدواسط تبدیل می‌شوند. سپس حدواسط‌ها می‌توانند آروماتیک شوند و به زغال‌زیستی پلیمری شوند یا در اثر تجزیه‌ی بیشتر به گازها و روغن زیستی تبدیل شوند. خواص زغال‌زیستی عمدتاً تحت تأثیر مواد اولیه، دمای گرماکافت، سرعت حرارت‌دهی و زمان اقامت است. تحقیقاتی که نشان می‌دهد حذف ترکیبات معدنی با اسیدشویی یا آب‌شویی بازده زغال‌زیستی را کاهش می‌دهد، اثبات می‌کند که مواد معدنی می‌توانند تجزیه‌ی زیست‌توده

از جمله عوامل موثر در اندازه و تعداد حفرات و مساحت سطح آن‌ها، مقدار عامل فعال‌ساز، دما و زمان هستند. دو فرایند در روش گرماکافت/فعال‌سازی درگیر هستند: (۱) فرایند گرماکافت برای تهیه‌ی شبکه‌های ماکروحفرات با SSA بالا و حجم PV پایین (۲) فرایند فعال‌سازی زغال‌زیستی به دست آمده با روش‌های فیزیکی یا شیمیایی که برای توسعه‌ی میکروحفرات و مزوحفرات کوچک و بهبود SSA و PV است. ساختار و ویژگی‌های HPC به دست آمده به شدت به فرایند تهیه‌ی آن وابسته است. اثرات فعال‌سازی را می‌توان به چهار دسته طبقه‌بندی کرد:

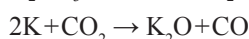
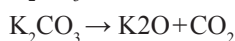
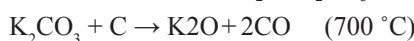
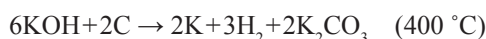
(۱) ایجاد حفرات (۲) بزرگ شدن حفرات (۳) ادغام حفرات (۴) فروپاشی حفرات

ایجاد حفره، میکروحفرات جدید ایجاد می‌کند، بنابراین SSA کلی و PV میکروحفرات افزایش می‌یابد، درحالی‌که SSA مزوحفرات تغییر نمی‌کند و میزان مزوحفرات کاهش می‌یابد. بزرگ شدن حفرات و ادغام حفرات، میکروحفرات را به مزوحفرات تبدیل می‌کند، در نتیجه SSA میکروحفرات کاهش می‌یابد و SSA مزوحفرات و میزان آن‌ها افزایش می‌یابد. تفاوت بین دو اثر این است که بزرگ شدن حفرات، حفره‌ها را بزرگ‌تر می‌کند، درحالی‌که ادغام حفرات، مواد فیزیکی بین منافذ مجاور را می‌شکند و آن‌ها را در یکی ادغام می‌کند. طی بزرگ شدن حفرات، تعداد کلی حفرات ثابت می‌ماند اما منافذ بزرگ می‌شوند، بنابراین SSA و PV افزایش می‌یابد. طی ادغام حفرات، شکست مواد ساختاری فیزیکی SSA را کاهش می‌دهد اما PV حفره هنوز هم افزایش می‌یابد. اثر فروپاشی حفرات، ساختار متخلخل را می‌شکند، حفره‌ها را مسدود می‌کند و بنابراین تمامی شاخص‌ها را کاهش می‌دهد [۱۵-۱۸]. زمانی که مقدار عامل فعال‌کننده افزایش می‌یابد، هر چهار نوع اثر در درجات متفاوتی تقویت می‌شوند. اثرات ایجاد و بزرگ شدن حفرات طی فعال‌سازی در مقدار کم (دوز کم) عامل فعال‌کننده غالب هستند. در نتیجه SSA و PV افزایش می‌یابد، درحالی‌که تغییرات نسبت مزوحفرات به قدرت نسبی تأثیرات ایجاد و بزرگ شدن حفرات بستگی دارد. زمانی که مقدار عامل فعال‌کننده بیش از حد باشد، اثر ایجاد منافذ زیاد می‌شود و واکنش فعال‌سازی می‌تواند باعث ادغام منافذ و یا حتی فروپاشی آن شود. در این مورد SSA کاهش می‌یابد، در حالی‌که PV و نسبت مزوحفرات می‌تواند افزایش (مربوط به ادغام حفرات) یا کاهش (مربوط به فروپاشی حفرات) یابد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که در مقدار بهینه KOH، تولید میکروحفرات و مزوحفرات از طریق اثر ایجاد حفره و بزرگ شدن آن ارتقا می‌یابد، درحالی‌که KOH اضافی منجر به ادغام و



شکل ۵ طرحی از تهیه‌ی ترکیبات HPC با استفاده از رزین‌های فنولی در حضور عامل فعال‌ساز شیمیایی  $ZnCl_2$  [۱۹].

دمای بالا تحت اتمسفر بی‌اثر با ترکیبات کربن مخلوط می‌شود. KOH موثرترین عامل فعال‌کننده است که به طور گسترده استفاده می‌شود. سازوکار فعال‌سازی KOH در واکنش‌های زیر آورده شده است.



ابتدا KOH در دمای  $360^\circ C$  ذوب می‌شود، بنابراین واکنش‌های بعدی در فصل مشترک جامد-مایع را ارتقا می‌دهد. در کنار تأثیر حکاکی (Etching) شیمیایی KOH و  $H_2$ ،  $CO_2$  و  $K_2CO_3$  آزاد شده نیز تشکیل حفره در زغال‌زیستی را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، K فلزی می‌تواند در شبکه‌ی کربن جا داده شود، بنابراین از طریق تأثیر فیزیکی، میکروحفرات تشکیل می‌شوند.  $ZnCl_2$  و  $H_3PO_4$  در فرایند گرماکافت و فعال‌سازی تک‌مرحله‌ای استفاده می‌شوند [۱۵]. سانگ (Song) و همکارانش ترکیبات HPC با ساختار حفره طراحی شده از طریق پف کردن و کربن کردن هم‌زمان رزین رزوزسینول-فرمالدهید-ملامین (RFM) به‌عنوان منبع کربن در حضور عامل فعال‌ساز شیمیایی  $ZnCl_2$  تهیه کردند (شکل ۵). بدین منظور ابتدا رزین RFM در حضور  $ZnCl_2$  سنتز شد، پس از کربن کردن در دمای  $800^\circ C$  و شست‌وشوی اسیدی محصول، ترکیب HPC حاصل شد [۱۸]. ژو (Zhu) و همکارانش از عامل فعال‌کننده پتاسیم‌تارتارات برای تولید ترکیبات متخلخل کربن با استفاده از کک نفتی، برگ درختان و پر مرغ استفاده کردند [۱۹].

## ۲-۲-۳ عوامل تأثیرگذار در فعال‌سازی

این که مزایای دیگری ارائه می‌دهند، جالب توجه است؛ به عنوان مثال آن‌ها ارزان‌تر هستند، تهیه‌ی آن‌ها از طیف گسترده‌ای از ترکیبات مثلاً پیش‌ماده‌های HPC (رزورسینول) آسان است و بازده کربن‌شد بالایی (تا ۸۵ درصد) فراهم می‌کنند [۱۰]. این مواد نقش چندگانه‌ای در فرایند سنتز ایفا می‌کنند: (۱) تأمین محیط مایع تضمین‌کننده همگن‌سازی واکنشگرها (۲) عامل هدایت‌کننده ساختار و مسئول دستیابی به ساختار سلسله‌مراتبی (۳) منبع کربن و نیتروژن جاذب جامد بعد از کربن‌کردن [۲۰]. تیتیریزی (Titirici) از مخلوط‌های رزورسینول و کولین کلراید-اوره، رزورسینول-کولین کلراید طی فرایند پلیمر شدن تراکمی با فرمالدهید، ابتدا رزین‌های فنولیک را تهیه کرد و سرانجام ساختار کربن‌ها بعد از عملیات گرمایی شبکه‌ی فنولیک در اتمسفر خنثی تشکیل شد [۱۰]. کربن‌های حاصل از این اتکتیک‌های مایع یونی هیدروژن دهنده و گیرنده، تخلخل دوگانه نشان می‌دهند که شامل حفره‌های ماکرو و مزو بزرگ است. مورفولوژی کربن‌های حاصل شامل شبکه متخلخل دوپیوسته (Bicontinuos) ساخته شده از خوشه‌های شدیداً اتصال عرضی شده است که به صورت ساختار سفت و به هم پیوسته تجمع یافته‌اند. این نوع مورفولوژی به دست آمده برای کربن از طریق فرایندهای تجزیه اسپینودال است که از طریق پلیمر شدن تراکمی، با تفکیک مواد غیرمتراکم، تشکیل فاز غنی از پلیمر می‌دهد (ابتدا یک فاز پلیمر ضعیف ایجاد می‌شود که سرانجام یک فاز تهی از پلیمر می‌شود)؛ سرانجام حذف مواد غیرمتراکم (چه قبل از کربن‌شدن از طریق شست‌وشو یا در طول کربن‌شدن از طریق تجزیه‌ی گرمایی) منجر به تشکیل ساختار متخلخل دوپیوسته می‌شود (شکل ۶) [۱۰، ۲۱].

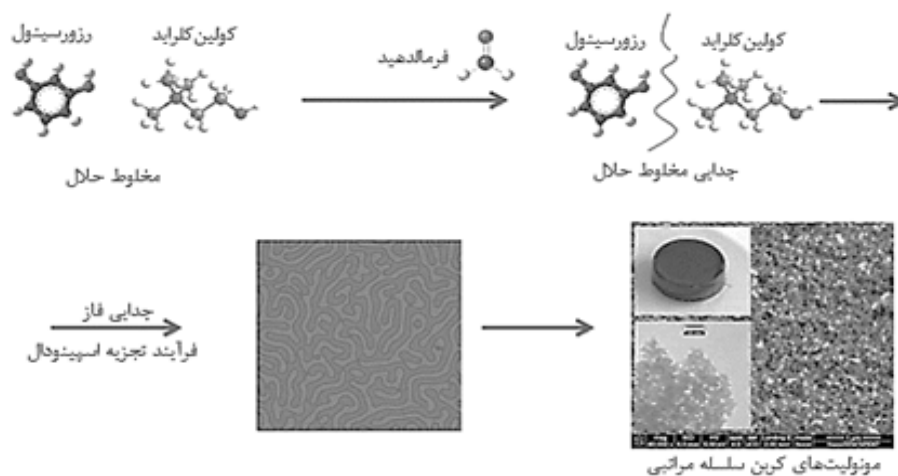
فروپاشی حفره می‌شود. اثر دمای به کار رفته روی خواص HPC نیز مشابه با مقدار فعال‌ساز است [۱۵، ۱۸].

## ۲-۳ روش‌های بدون قالب

اخیراً روش‌های زیادی برای سنتز پلیمرها و کربن متخلخل سلسله‌مراتبی گسترش یافته است که بعضی از این روش‌ها شامل مراحل پیچیده‌ای هستند که تنها در مقیاس پایین انجام‌شدنی هستند. روش‌های بدون قالب به هیچ ساختار از پیش ساخته‌ای برای ایجاد تخلخل نیاز ندارند [۱۰].

## ۲-۳-۱ سنتز کربن متخلخل با استفاده از مایعات یونی

یکی از معمول‌ترین فرایندهای سنتز استفاده شده برای تهیه‌ی کربن، کربن‌کردن پلیمرهای حاصل از پلیمر شدن تراکمی بین رزورسینول و فرمالدهید است. انواع نسل‌های مایعات یونی (ILs) Ionic Liquids مشتق شده از ترکیب نمک‌های چهارتایی آمونیوم و فسفونیوم با دهنده‌های پیوند هیدروژنی مثل اسیدها، آمین‌ها و الکل‌ها اخیراً به عنوان حلال و حتی به عنوان پیش‌ماده در سنتز ترکیبات کربنی استفاده شده‌اند. طراحی فرایند سنتزی که شامل ILS باشد، امکان تهیه‌ی ترکیبات متخلخل غنی از نیتروژن کربنی را فراهم می‌کنند. ترکیبات HPC با استفاده از IL نه تنها به عنوان پیش‌ماده، بلکه به عنوان عامل هدایت‌کننده‌ی ساختار (از طریق تفکیک در طول پلیمر شدن تراکمی در فرایند اسپینودال مانند) با موفقیت سنتز شده‌اند [۱۰]. گروه تحقیقاتی دل مونت (Del Monte) از گونه‌های مختلف IL به عنوان گزینه‌ای برای سنتز HPC استفاده کرده‌اند [۲۰]. استفاده از نسل‌های جدید ILها به عنوان حلال‌های اتکتیک، به دلیل

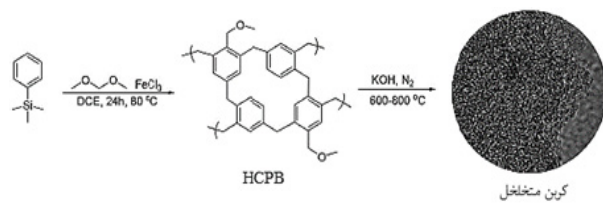


شکل ۶ طرح نشان‌دهنده تشکیل موزولیت‌های سلسله‌مراتبی کربن با افزودن فرمالدهید به مخلوط رزورسینول و کولین کلراید [۱۰].

DMF و DEF که در تهیهی چارچوب آلی فلزی استفاده می‌شوند، حلال‌های سمی و سرطان‌زا هستند. بنابراین استفاده از این روش در صنعت محدود شده است. علاوه بر این برخی از گزارش‌ها نشان می‌دهد که با این روش محصولات کربن با مساحت سطح فوق‌العاده بالایی حاصل می‌شود [۲۴].

### ۳ ترکیبات HPC دوپه شده با هترواتم‌ها

دوپه شدن به معنای جایگزینی پیوند کووالانسی اتم کربن در اسکلت‌های کربن با اتم‌های خارجی است. دوپه شدن N به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است، زیرا اندازه‌ی اتمی مشابه و تعداد الکترون‌های ظرفیت N و C باعث می‌شود که جایگزینی اتم N در شبکه‌ی C نسبتاً آسان باشد. به‌طور عمده سه نوع N در ترکیبات کربن وجود دارد: (۱) پیرولیک (۲) پیریدینیک (۳) گرافیتی (N چهارتایی). الکترونگاتیوی N بزرگ‌تر از C است که می‌تواند قطبش سطح را تغییر دهد. این امر با هم‌بسپارش مونومرهای غنی از نیتروژن در شبکه‌ی پلیمر میسر می‌شود. O دارای اندازه اتمی بزرگ‌تر و الکترونگاتیوی قوی‌تر از C است. بنابراین، دوپه شدن با O از طریق پیوند کووالانسی، مانند C=O به جای دوپه شدن جایگزینی است. گروه‌های عاملی حاوی O به HPC واکنش‌پذیری بالا و آب‌دوستی عالی می‌بخشد. پیکربندی دوپه شده‌ی S عمدتاً از نوع پیوند کووالانسی است، مانند C-SH، C-S-C و C-SO<sub>2</sub>، که شبیه به O است. قطبش C-S نسبتاً ضعیف‌تر است. پیکربندی دوپه شده‌ی P مشابه N است. الکترونگاتیوی P کمتر از C است، بنابراین قطبش C-P مخالف با C-N است. علاوه بر این، الکترون‌های اضافی اوربیتالی S و P ممکن است تأثیر متفاوتی بر ویژگی‌های HPC داشته باشند. علاوه بر B، N نیز در مجاورت C در جدول تناوبی قرار دارد. دوپه شدن جایگزینی پایدارترین پیکربندی برای B است. ماهیت کمبود الکترون B همچنین می‌تواند قطبش و واکنش‌پذیری HPC را تغییر دهد. قطبش قوی و واکنش‌پذیری بالای HPC دوپه شده با هترواتم می‌تواند عملکرد آن را در جذب، کاتالیزور و الکتروشیمیایی به میزان زیادی بهبود ببخشد. علاوه بر این، دوپه شدن جایگزینی P، N و B می‌تواند سطح فرمی را به نوار رسانا تغییر دهد و رسانایی الکتریکی HPC را افزایش دهد. به‌طور کلی هترواتم‌هایی مانند: S، B، O، N یا P در کربن متخلخل ممکن است رسانایی الکتریکی را افزایش دهند و بر قابلیت ترشوندگی تأثیر بگذارند یا مساحت سطح الکتروفعال را به حداکثر برسانند. اتم نیتروژن به دلیل شایستگی‌های طبیعی فراوان به‌عنوان دوپه‌کننده انتخاب می‌شود؛ علاوه بر این مساحت



شکل ۷ طرح تهیهی کربن متخلخل از پلیمرهای آلی متخلخل [۲۳].

### ۲-۳-۲ سنتز کربن متخلخل با استفاده از پلیمرهای شبکه‌ای متخلخل

پیش‌ماده‌های مواد کربنی عمدتاً شامل مولکول‌های آلی کوچک، زیست‌توده، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) و پلیمرهای آلی هستند. در میان انواع پیش‌ماده‌های سنتزی، پلیمرهای آلی میکرومتخلخل (MOPs) با میکروحفرات ذاتی، به‌عنوان پیش‌ماده‌های گرماکافت برای کربن‌های متخلخل توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند. علاوه بر تنوع ساختاری و قابلیت کنترل، دارای تنظیم‌پذیری ترکیب و تجدیدپذیری منابع هستند. مهم‌ترین ویژگی MOPها ماهیت میکرومتخلخل ذاتی آنها همراه با مساحت سطح بالا است که برای تکامل بیشتر مواد کربنی با ساختار متخلخل فراوان و مساحت سطح بالا مفید است. کربن‌های میکرومتخلخل به‌دست‌آمده از MOPها، قابلیت فوق‌العاده‌ای در جذب گاز و ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی نشان داده‌اند [۲۲، ۲۳]. ژانگ (Zhang) و همکارانش ترکیبات متخلخل کربنی با مساحت سطح بالا با استفاده از پلیمرهای آلی متخلخل بیش از حد اتصال عرضی شده ((Hypercrosslinked HCPB)) (حاصل از واکنش فنیل تری‌متیل سیلان و فرمالدهید دی‌متیل استال) به‌عنوان پیش‌ماده‌ی متخلخل و کربن‌کردن در حضور فعال‌کننده KOH تهیه کردند (شکل ۷). پلیمرهای متخلخل بیش از حد اتصال عرضی شده (HCPs) مقرون به صرفه هستند و عمدتاً توسط واکنش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس تهیه می‌شوند [۲۳].

اخیراً تهیه ترکیبات کربن متخلخل یا اکسیدهای فلزی مستقیماً از چارچوب آلی فلزی یا پلیمرهای کنوردیناسیون متخلخل به‌عنوان راهکاری جدید توجه گسترده‌ای را جلب کرده است. چارچوب آلی فلزی ساخته شده از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی به علت اندازه حفره قابل تنظیم، عاملیت، مساحت سطح بالا و پایداری گرمایی بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. آشکارترین مشخصه‌ی استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی هزینه‌بر بودن و زمان‌بر بودن فرایند ساخت آنها است. حلال‌های آلی مانند



بالا، رسانایی بالا، تخلخل موثر، نانوساختار سه‌بعدی و دوپه هترواتم چگونه به دست آید. به طور کلی، کربن متخلخل ایده‌آل برای این کاربرد خواص زیر را نشان می‌دهد:

(۱) SSA در دسترس بالا برای ذخیره بار (۲) تخلخل‌های سلسله‌مراتبی (میکرو، مزو و ماکروتخلخل) به‌منظور تضمین انتقال سریع یون برای دسترسی به سطح داخلی تحت شرایط شارژ/تخلیه سریع (۳) نانوساختارهای متخلخل دوپه‌ای به‌منظور امکان‌پذیر ساختن مهاجرت سریع یون‌های الکترولیت و انعطاف‌پذیری مکانیکی خوب (۴) ایجاد گروه‌های حاوی هترواتم در بستر کربنی (به ویژه عنصر N) برای میزان کردن الکترون‌دهندگی و خیسی‌پذیری [۲۹].

ترکیبات متخلخل کربن دوپه شده با نیتروژن به علت کاربردهای فراوانشان توجه زیادی را به خود جذب کردند؛ عاملیت نیتروژن، مکان‌های پایه در سطح متخلخل فراهم می‌کند و قطبیت سطح را افزایش می‌دهد که این موضوع کارایی جداسازی، جذب، کاتالیزور و الکتروشیمیایی ترکیبات متخلخل کربن دوپه شده را در مقایسه با ترکیبات متخلخل کربن دوپه نشده افزایش می‌دهد، به‌عنوان مثال استفاده از این ترکیبات به‌عنوان الکتروود در سلول‌های ابررسانا، به‌علت برهم‌کنش بین الکترولیت و نیتروژن در سطح متخلخل، کارایی ذخیره انرژی را افزایش می‌دهد. ترکیبات متخلخل کربنی دوپه شده با نیتروژن ظرفیت جذب  $CO_2$  بالایی نشان داده‌اند که نزدیک به بهترین جاذب‌های غیرکربنی برای دمای پایین است که در حضور عاملیت نیتروژن انتخاب‌پذیری و ظرفیت جذب گاز  $CO_2$  افزایش می‌یابد [۲۷].

ساختار ماکرو متخلخل باعث می‌شود که جریان سیال تحت فشار برگشتی پایین و انتقال جرم و گرمای بالا که برای کارایی بالای ستون و جداسازی با سرعت بالا تحت شرایط جریان پیوسته لازم است ایجاد شود؛ بنابراین مونولیت HPC توانایی بالایی برای کاربردهای گوناگون مانند زیست‌راکتورها، ستون مونولیتیک HPLC برای جداسازی با سرعت بالا، غشای امولسیون‌سازی، بستر الکتروکاتالیزور و غیره دارد. مثال خوب برای کاربرد مونولیت HPC، استفاده از این مواد برای ستون لوله موئین است که برای تجزیه و تحلیل نمونه در مقادیر بسیار کم مناسب است. مونولیت HPC می‌تواند در هر کاربردی از کربن فعال مانند: خالص‌سازی آب و هوا، جذب، جداسازی و بستر کاتالیزور استفاده شود [۴].

ترکیبات HPC توانایی وسیعی برای حذف آلودگی‌ها از آب و پساب دارند. امروزه HPC با ماکروحفرات یکنواخت و میکرو یا حفرات بهم پیوسته برای جذب، مناسبند. این عمدتاً به دلیل

سطح ویژه در دسترس بالا با مکان‌های گیراندازنده بدون پوشش می‌تواند جذب شیمیایی حاصل از دوپه شدن نیتروژن روی سطح کامپوزیت را تضمین کند [۱۲، ۲۵، ۲۶]. سالاس (Salas) و همکارانش ترکیبات متخلخل کربن از طریق پلیمر شدن تراکمی فرمالدهید با مشتقات فنول (رزورسینول، ۴-هیدروکسی-رزورسینول، پارا نیتروفنول) و کربن کردن متعاقب تهیه کردند و متوجه شدند استفاده از ۴-هیدروکسی رزورسینول تشکیل تخلخل میکرو را کنترل می‌کند که در ترکیب با عوامل نیتروژن، توانایی جذب  $CO_2$  بالا برای کربن‌های حاصل فراهم می‌کند [۲۷]. کیو (Que) و همکارانش ترکیبات HPC سه‌بعدی از روش فعال‌سازی شیمیایی با میکروصفحات پلی‌پیرول به‌عنوان پیش‌ماده و KOH به‌عنوان عامل فعال‌کننده تهیه کردند که دوپه شدن هترواتم منجر به ایجاد ماده الکتروود ابرخازن با ظرفیت بالا، عملکرد عالی و پایداری طولانی شد [۲۵].

#### ۴ کاربرد ترکیبات HPC

ترکیبات HPC گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای مختلف از جمله: خالص‌سازی آب/هوا و جذب آلودگی‌ها، الکتروود، بستر کاتالیزور، ذخیره و جداسازی گاز، سوانگاری، حسگرها (Sensing)، نانوراکتورها و ذخیره انرژی و تبدیل آن هستند که این به دلیل مساحت سطح بالا، هدایت الکتریکی بالا، سازگاری با محیط زیست و قیمت پایین آن‌ها است.

جذب و نفوذ واکنشگرها یا یون‌ها در نانومتخلخل‌ها دو عامل تعیین‌کننده کارایی پلیمرهای شبکه‌ی کربنی است. ترکیبات نانومتخلخل کربن قابل استفاده در کاتالیزور، جذب، دارورسانی و ذخیره انرژی‌اند. ترکیبات مزومتخلخل کربن با اندازه حفرات ۲ تا ۵۰ nm، مسیر انتقال موثری برای بستر واکنش همراه با سطح در دسترس مناسبی ارائه می‌دهند [۱، ۲۶].

از کربن متخلخل به‌عنوان ترکیب الکتروود مهم، به‌طور گسترده در ابرخازن‌های تجاری برای تأمین انرژی دستگاه‌های پوشیدنی (Wearable Devices) استفاده شده است. با این وجود، چگالی انرژی کم کربن فعال تجاری، به شدت در کاربرد عملی آن مشکل ایجاد می‌کند. در سال‌های اخیر طراحی کربن متخلخل با کارایی بالا همراه با انعطاف‌پذیری بالا در تنظیم خواص فیزیکی-شیمیایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ساختار نانو مقیاس سه‌بعدی HPC، نه تنها می‌تواند مسیر الکترونی مداوم برای اطمینان از اتصال الکتریکی فراهم کند، بلکه انتقال یون‌ها را با کوتاه کردن مسیر انتشار آسان می‌کند. چالش توسعه ترکیبات الکتروود بر پایه‌ی کربن با کارایی ذخیره انرژی بالا این است که خواص مناسب مانند: مساحت سطح

ضایعات و زیست توده‌ها تهیه کرد. دانشمندان HPC های مختلفی را فرموله و به کار برده‌اند که از پیش ماده‌های کربن مختلف مانند لیگنین، پلی آکریلونیتریل، ساقه‌ی پنبه، کیتوسان و پلی استایرن برای کاربردهای مختلف تهیه شده‌اند. روش‌های گوناگونی مبتنی بر استفاده از قالب‌ها یا در غیاب قالب‌ها برای ساخت HPC ها استفاده می‌شوند. تا به امروز بیشتر کارها روی سنتز کربن‌هایی با ساختار جدید، استفاده از پیش ماده‌های جدید کربن و کنترل اندازه حفره متمرکز بوده است. بسته به پیش ماده‌های کربن و نوع دوپه کردن، از طریق فعال‌سازی شیمیایی یا قالب‌گیری، با ترکیبات مختلف، جهت کاربردهای متنوعی مانند: حذف آلودگی، الکتروکاتالیزور، ذخیره انرژی و... تهیه می‌شوند. دوپه شدن هترواتم می‌تواند خواص شیمی-فیزیکی و الکتریکی HPC را تغییر دهد و عملکرد آن‌ها در کاربردهای مختلف را بهبود بخشد. همچنین جایگزین کردن روش‌های سنتز سبز در انتخاب حلال‌ها، پیش ماده‌ها، عوامل پف‌زا، قالب‌ها و عوامل هدایت ساختار، بحث جدید و رو به گسترشی است که امروزه توجه محققان را به خود جلب کرده است.

خواص بی‌همتای HPC از جمله: سامانه حفره ریز و کاملاً مشخص، کارایی انتقال جرم عالی از طریق حفره‌های بزرگ‌تر و میزان مکان‌های جذب بالا در حفره‌های کوچک‌تر است. گزارش‌های زیادی درباره‌ی مطالعه‌ی جذب آلودگی آلی از طریق HPC از جمله رنگ‌ها (متیلن بلو)، آنتی‌بیوتیک‌ها (سولفامتازین، تتراسایکلین و کلرام‌فینیکول)، هیدروکربن‌ها (فنول، بیس فنول A)، روغن، بیل‌روبین و غیره وجود دارد که نشان‌دهنده‌ی توانایی‌های کاربردی گسترده HPC در زمینه‌ی جذب آلودگی است [۵].

## ۵ نتیجه‌گیری

ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن (HPC) شامل منافذ بهم پیوسته‌ای از هر دو یا سه نوع حفرات ماکرو، مزو و میکرو هستند. ویژگی‌های ساختاری مناسب مانند نانو ساختارها، تخلخل بالا، مساحت سطح بالا و شیمی سطح حفره منحصربه‌فرد منجر شده است که این ترکیبات در کاربردهایی که به مساحت سطح بالایی نیاز دارند، مورد توجه قرار بگیرند. ترکیبات HPC را می‌توان از گستره‌ی وسیعی از پیش ماده‌ها و پلیمرهای طبیعی، سنتزی،

## مراجع

- Cecen F., and Özgür A., Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, John Wiley & Sons, USA, **2011**.
- Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J. F., Chesneau M., Studies and Characterisations of Various Activated Carbons Used for Carbon/Carbon Supercapacitors, *J. Sci. Rep.*, 101, 109-116, **2001**.
- Gong Y., Wei Z., Wang J., Zhang P., Li H., Wang Y., Design and Fabrication of Hierarchically Porous Carbon with a Template-Free Method, *Sci. Rep.*, 4, 1-6, **2014**.
- Yang X.Y., Chen L.H., Li Y., Rooke J.C., Sanchez C., Su B. L., Hierarchically Porous Materials: Synthesis Strategies and Structure Design, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 481-558, **2017**.
- Zhang M., Igalavithana A.D., Xu L., Sarkar B., Hou D., Zhang M., Ok Y.S., Engineered/Designer Hierarchical Porous Carbon Materials for Organic Pollutant Removal from Water and Wastewater: A Critical Review, *Crit. Rev. Environ. Sci.*, 51,20, 2295-2328, **2021**.
- Zhou J., Zhang Z., Xing W., Yu J., Han G., Si W., Zhuo S., Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Materials Prepared from Meta-Aminophenol Formaldehyde Resin for Supercapacitor with high Rate Performance, *Electrochim. Acta*, 153, 68-75, **2015**.
- Gao L., Yang J., Lu X., Ren H., Sheng E., & Huang J., Hierarchical Porous Carbon Doped with High Content of Nitrogen as Sulfur Host for High Performance Lithium-Sulfur Batteries, *J. Electroanal. Chem.*, 878, 114593, **2020**.
- Huang G., Geng Q., Xing B., Liu Y., Li Y., Liu Q., Zhang C., Manganous Nitrate-Assisted Potassium Hydroxide Activation of HGumic Acid to Prepare Oxygen-Rich Hierarchical Porous Carbon as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *J. Power Sources*, 449, 227506, **2020**.
- Xu F., Tang Z., Huang S., Chen L., Liang Y., Mai W., Wu D., Facile Synthesis of Ultrahigh-Surface-Area Hollow Carbon Nanospheres for Enhanced Adsorption and Energy Storage, *Nat. Commun.*, 6, 1-12, **2015**.
- Titirici M.M., White R.J., Brun N., Budarin V.L., Su D.S., Del Monte F., MacLachlan M.J., Sustainable Carbon Materials, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 250-290, **2015**.
- Kundu S., Chowdhury I.H., Naskar M.K., Hierarchical Porous Carbon Nanospheres for Efficient Removal of Toxic Organic Water Contaminants of Phenol and Methylene Blue, *J. Chem. Eng. Data.*, 63, 559-573, **2018**.
- Estevez L., Dua R., Bhandari N., Ramanujapuram A., Wang P., & Giannelis E. P., A Facile Approach for the Synthesis of Monolithic Hierarchical Porous Carbons-High Performance Materials for Amine Based CO<sub>2</sub> Capture and Supercapacitor Electrode, *Energy Environ. Sci.*, 6, 1785-1790, **2013**.
- Chaudhari S., Kwon S.Y., Yu J.S., Ordered Multimodal Porous Carbon with Hierarchical Nanostructure as High Performance Electrode Material for Supercapacitors, *Rsc Adv.*, 4, 38931-38938, **2014**.
- Cuong D.V., Liu N.L., Nguyen V. A., Hou C.H., Meso/Micropore-Controlled Hierarchical Porous Carbon Derived from Activated Biochar as a High-performance Adsorbent for Copper Removal, *Sci. Total Environ*, 692, 844-853, **2019**.
- Gonzalez J.F., Roman S., Gonzalez-Garcia C.M., Nabais J.V., Ortiz A.L., Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation, *J Ind Eng Chem.*, 48, 7474-7481, **2009**.
- Zhou X.L., Zhang H., Shao L.M., Lü F., He P.J., Preparation and Application of Hierarchical Porous Carbon Materials from Waste and Biomass: A Review, *Waste Biomass Valori*, 12, 1699-1724, **2021**.
- Konikkara N., Kennedy L.J., Vijaya J.J., Preparation and Characterization of Hierarchical Porous Carbons Derived from Solid Leather Waste for Supercapacitor Applications. *J. Hazard. Mater.*, 318, 173-185, **2016**.
- Song X., Chen Q., Shen E., Liu H., N-doped 3D Hierarchical Carbon from Resorcinol-Formaldehyde-Melamine Resin for High-Performance Supercapacitors, *New J Chem*, 44,20, 8638-8649, **2020**.
- Zhu X., Gao Y., Yue Q., Song Y., Gao B., Xu X., Facile Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Material by Potassium Tartrate Activation for Chloramphenicol Removal, *J Taiwan Inst Chem Eng*, 85, 141-148, **2018**.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V., Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea mixtures, *J. Chem. Soc., Chem.*, 1, 70-71, **2003**.
- Carrasco-Huertas G., Jiménez-Riobóo R. J., Gutiérrez M. C., Ferrer M. L., Del Monte F., Carbon and Carbon Composites Obtained Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Dilutions Thereof, *ChemComm*, 56, 3592-3604, **2020**.
- Yang, X., Yu, M., Zhao, Y., Zhang, C., Wang, X., & Jiang, J. X., Remarkable gas Adsorption by Carbonized Nitrogen-rich Hypercrosslinked Porous Organic Polymers, *J. Mater. Chem.*,

- 2, 15139-15145, **2014**.
23. Zhang C., Kong R., Wang X., Xu Y., Wang F., Ren W., Jiang J. X., Porous Carbons Derived from Hypercrosslinked Porous Polymers for Gas Adsorption and Energy Storage. *Carbon*, 114, 608-618, **2017**.
24. Xia W., Qiu B., Xia D., Zou R., Facile Preparation of Hierarchically Porous Carbons from Metal-Organic Gels and Their Application in Energy Storage, *Sci. Rep.*, 3, 1-7, **2013**.
10. Wang X., Bozhilov K.N., Feng P., Facile Preparation of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Well-Ordered Mesostuctures, *J. Mater. Chem.*, 18, 6373-6381, **2003**.
25. Qie L., Chen W., Xu H., Xiong X., Jiang Y., Zou F., Huang Y., Synthesis of Functionalized 3D Hierarchical Porous Carbon for High-Performance Supercapacitors, *Energy Environ. Sci*, 6, 2497-2504, **2013**.
26. Qi C., Xu L., Zhang M., Zhang M., Fabrication and Application of Hierarchical Porous Carbon for the Adsorption of Bulky Dyes, *Microporous Mesoporous Mater*, 290, 109651, **2019**.
27. Lopez-Salas N., Gutierrez M. C., Ania C.O., Fierro J.L. G., Ferrer M. L., Del Monte F., Efficient Nitrogen-Doping and Structural Control of Hierarchical Carbons Using Unconventional Precursors in the form of Deep Eutectic Solvents, *J. Mater. Chem.*, 2, 17387-17399, **2014**.
28. Liu X., Wen Y., Chen X., Dymerska A., Wróbel R., Zhu J., Mijowska E., One-Step Synergistic Effect to Produce Two-Dimensional N-Doped Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Flexible Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 8562-8572, **2020**.

## واژه‌های کلیدی:

پوشش پلی‌اوره،  
خودترمیمی،  
سازوکار خودترمیمی،  
بهینه‌سازی فرمول‌بندی

# مروری بر بهینه‌سازی فرمول‌بندی و سازوکار خودترمیمی پوشش‌های پلی‌اوره

معین بهزادپور\*، مهدی همتیان دامغانی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

## چکیده ...

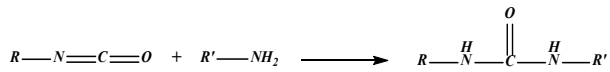
پلیمرهای خودترمیم شونده به‌عنوان دسته‌ای از پلیمرهای هوشمند طبقه‌بندی می‌شوند که قابلیت محافظت و جلوگیری از ایجاد نقص ساختاری در سطوح مختلف را دارند. پلی‌اورتان و پلی‌اوره از جمله پوشش‌هایی هستند که امروزه در کاربردهای صنعتی گوناگون مورد توجه قرار گرفته‌اند. پوشش‌های پلی‌اوره در مقایسه با پوشش‌های پلی‌اورتان با وجود فرایند شکل‌گیری مشابه دارای خواص متفاوتی هستند که از جمله آن می‌توان به مقاومت کششی بالاتر و زمان پخت کوتاه‌تر پلی‌اوره اشاره کرد. اساس عملکرد سازوکار خودترمیمی در پلی‌اوره شامل موارد گوناگونی است که ناشی از معرفی روزافزون اجزایی با قابلیت پلیمری شدن و در نهایت ترمیم آسیب‌های به‌وجود آمده در مواد هستند. راه‌حل کاربردی دیگر، استفاده از واکنش‌های شیمیایی پیوسته است که باعث شکل‌گیری پیوندهای شیمیایی و جبران آسیب‌های به‌وجودآمده بر روی مواد مختلف می‌شود. در این گزارش به‌منظور یافتن فرایندهای موثر خودترمیمی به بررسی سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی مرتبط با پوشش‌های پلی‌اوره پرداخته شده است. همچنین، بهینه‌سازی و اصلاح فرمول‌بندی در جهت دستیابی به پوشش‌های خودترمیمی با خواص مکانیکی بالا در کوتاه‌ترین زمان ممکن مورد بحث قرار خواهد گرفت. انتخاب نوع و نسبت دی‌ایزوسیانات‌ها، همچنین گسترش‌دهنده زنجیر می‌تواند تأثیر قابل‌توجهی در تسریع فرایند خودترمیمی و بهبود کارایی این نوع پوشش‌ها در طی فرایند آماده‌سازی پوشش‌های پلی‌اوره داشته باشد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

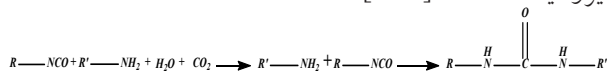
mo.behzadpour@alumni.um.ac.ir

## مقدمه

بسیاری که بین این دو پلیمر وجود دارد تفاوت هایی نیز دارند که باعث شده هر یک از آنها در کاربردهای گوناگون موثرتر عمل کنند. پلی اوره در واقع از واکنش بین پلی آمید و ایزوسیانات به وجود می آید



در حالی که پلی اورتان ناشی از واکنش بین پلی آل، کاتالیزور و ایزوسیانات است [۱۲، ۳]



پلی اوره در مقایسه با پلی اورتان دارای مقاومت کششی بالاتر و زمان پخت کمتری است. با وجود خواص قابل توجه، تحقیقات در سال های اخیر صرفاً بر روی پوشش های خودترمیم شونده بر پایه پلی اورتان متمرکز بوده است. لی (Lee) [۹]. هو و همکارانش (Hu) [۱۳] با استفاده از آزومتین دی آل (Azomethine Diols) موفق به سنتز پلی اورتان الاستومر با قابلیت خودترمیمی شدند که دارای مقاومت کششی حداقل ۴۰ مگاپاسکال است. لی (Li) و همکارانش، همچنین ونگ (Wang) و همکارانش با استفاده از ساختارهای دیلز آلدردر (Diels-Alder Structure) موفق به سنتز پلی اورتان خودترمیم شونده با بازیابی خودترمیمی در حدود ۹۵ درصد شدند. [۱۶] با وجود اینکه استفاده از این نوع پوشش می تواند هزینه ها و تعداد عملیات حفظ و نگهداری از سازه ها را در برابر عوامل محیطی [۱۷، ۱۸] و به خصوص خوردگی [۱۹] به میزان قابل توجهی کاهش دهد. تحقیقات بسیار محدودی تاکنون بر روی پوشش های خودترمیم شونده بر پایه پلی اوره صورت گرفته است. پوشش های پلی اوره غالباً به عنوان پوشش های مقاوم به خوردگی ناشی از آب دریا [۲۰] شناخته می شوند. همچنین این پوشش ها توانایی مقاومت در برابر انفجار را هنگامی که به عنوان لایه های زیرین در سازه های زیر آبی و زمینی مورد استفاده قرار می گیرند نیز دارند [۲۱].

علاوه بر تغییر در ساختار شیمیایی، به منظور دستیابی به خواص و عملکرد دلخواه می توان از فرمول بندی و افزودنی های گوناگون نیز استفاده کرد که این مهم با انتخاب انواع مختلفی از مواد اولیه امکان پذیر است. با این حال، انتخاب مواد اولیه مناسب برای پوشش های پلی اوره می تواند بسیار پیچیده باشد. به طور کلی فرمول بندی این نوع از پوشش ها شامل دو بخش اصلی می شود (بخش اول شامل ایزوسیانات و رقیق کننده فعال؛ بخش دوم شامل پلی اتر آمین ها، گسترش دهنده زنجیر، افزودنی ها و رنگدانه ها). از جمله رایج ترین دی ایزوسیانات های مورد استفاده در بخش اول می توان به تولوئن ۲ و ۴ دی

در بسیاری از مواقع ساختارهایی که نیاز به محافظت دارند دور از دسترس هستند که این موضوع فرایند محافظت و نگهداری را با مشکل مواجه می کند. پلیمرهای خودترمیمی در واقع جزء مواد هوشمند صنعتی طبقه بندی می شوند که توانایی بازسازی ساختارهایی که معمولاً با مشکل ذکر شده روبرو هستند را بدون نیاز به شناسایی و دخالت دست (Manual Intervention) فراهم می کنند [۱]. مفهوم خود ترمیمی برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ میلادی مطرح شد [۲]. تحقیقاتی که توسط ساتوس (Sottos) [۳] در سال ۱۹۹۳ و وایت (White) و همکارانش [۴] در سال ۲۰۰۱ صورت گرفت توجه بسیاری را به پلیمرهای خودترمیمی معطوف کرد. در نهایت مزایای این پوشش آژانس فضایی اروپا [۵] و نیروی هوایی آمریکا [۶] را بر آن داشت تا به سرمایه گذاری در جهت پیشرفت پلیمرهای خودترمیم شونده بپردازند. اولین کنفرانس بین المللی با محوریت پلیمرهای خودترمیم شونده در سال ۲۰۰۷ برگزار شد [۷، ۸] در سال های اخیر مطالعات زیادی به منظور بهبود خواص مکانیکی پوشش های خودترمیم شونده بر پایه پلی اورتان و پلی اوره از طریق تغییر در پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار پلیمرها صورت گرفته است. هدف اصلی از انجام این تحقیقات دستیابی به بالاترین خواص مکانیکی و بیشترین بازده خودترمیمی به طور هم زمان بوده است. دانشمندی به نام لی (Lee) [۹] با اضافه کردن گروه های عاملی آزومتین (Azomethine) به ساختار پلی اورتان موفق به سنتز پوششی با بازدهی خودترمیمی ۸۶ درصد و مقاومت کششی ۵۰ مگاپاسکال شد. قیان (Qian) [۱۰] با اضافه کردن ترکیب آلکیل دی سلنید (Alkyl Diselenide) به ساختار پلی اورتان در نهایت موفق به بازیابی خواص مکانیکی پلیمر به میزان ۱۰۰ درصد شد. در حقیقت پوشش های خودترمیم شونده این قابلیت را به وجود آورده اند که بدون نیاز به مشخصه یابی های شناسایی و دخالت دست و حتی بدون نیاز به بازدیدهای دوره ای رایج بتوان از سطوح در برابر پدیده هایی نظیر خوردگی در بلند مدت محافظت کرد. این پوشش ها همچنین باعث کاهش هزینه های بالای ناشی از پدیده خوردگی و هزینه های نگهداری تجهیزاتی که دسترسی به آنها آسان نیست، می شوند. با توجه به مزایای پوشش های خودترمیم شونده انتظار می رود بازار این نوع از پوشش ها تا سال ۲۰۲۵ میلادی رشد قابل توجهی را تجربه کنند [۲۰]. پوشش های پلی اوره و پلی اورتان دارای وجه اشتراک بسیار زیادی هستند که از جمله آنها می توان به این موضوع اشاره کرد که از هر دو این پلیمرها در پوشش های محافظ در برابر خوردگی، رطوبت، خراش و مواد شیمیایی استفاده می شود. با وجود شباهت های

آن‌ها بهبود یافته است. منحنی c نشان‌دهنده مواد خودترمیم‌شونده است. هنگامی که مواد دچار آسیب می‌شوند این موضوع بر روی عملکرد آن‌ها تأثیر منفی می‌گذارد. بعد از ترمیم، عملکرد آن‌ها مجدداً افزایش می‌یابد ولی با گذشت زمان کارایی این مواد به دلیل فرسایش کاهش می‌یابد و با آسیب‌های بیشتر این چرخه مرتباً تکرار می‌شود. مواد خودترمیم‌شونده به دلیل توانایی در بهبود عملکرد خود بعد از ترمیم قادر خواهند بود تا مدت زمان عملکردی مفید را به میزان قابل‌توجهی افزایش دهند.

اساس عملکرد سازوکار خودترمیمی در پلی‌اوره شامل موارد بسیار گوناگونی است که ناشی از معرفی روزافزون اجزایی است که قابلیت پلیمری شدن و در نهایت ترمیم آسیب‌های به‌وجود آمده در مواد را دارند. همچنین یکی دیگر از راه‌حل‌های کاربردی استفاده از واکنش‌های شیمیایی پیوسته است که باعث شکل‌گیری پیوندهای شیمیایی و جبران آسیب‌های به‌وجود آمده بر روی مواد مختلف می‌شود.

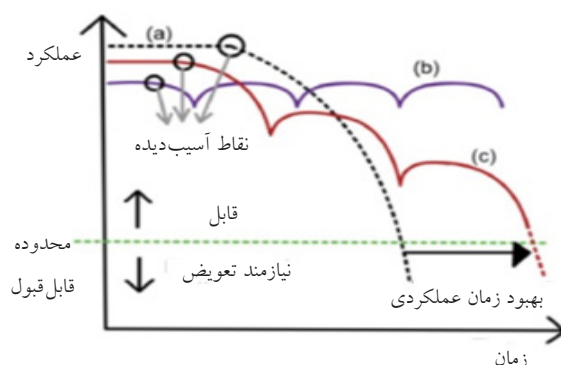
سازوکارهای چندگانه‌ای وجود دارد که از طریق آن فرایند خودترمیمی در ترکیبات بر پایه پلی‌اوره اتفاق می‌افتد. فرایند خودترمیمی می‌تواند در ترکیباتی که شامل عوامل ترمیم‌کننده (Healing Agent) که به‌صورت کیسوله شده در ماتریکس پلیمری قرار گرفته‌اند رخ دهد [۴، ۲۳]. این عوامل ترمیم‌کننده می‌توانند در ادامه به‌وسیله شکسته شدن کیسوله‌ها آزاد شوند. علاوه بر این، فرایند خودترمیمی می‌تواند به‌وسیله نفوذ درون مولکولی (Molecular Interdiffusion) [۲۴، ۲۵]، برهمکنش‌های غیر کووالانسی درشت مولکول‌ها [۲۶] یا پیوندهای کووالانسی دینامیکی (Dynamic Covalent Bonding) نیز اتفاق افتد [۱۵، ۲۷]. به‌طور کلی سازوکار خودترمیمی پلی‌اوره به دو دسته سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی یا سازوکارهای خودبه‌خودی

ایزوسیانات (TDI) و دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات (MDI) اشاره کرد. TDI در واقع پیش‌پلیمری حاوی ۴۵ تا ۵۵ درصد وزنی ایزوسیانات است درحالی‌که MDI استاندارد برای آماده‌سازی پوشش‌های اسپری پلی‌اوره استفاده می‌شود و حاوی ۱۴ تا ۱۷ درصد وزنی از ایزوسیانات است. در نقطه مقابل، بخش دوم یا بخش فعال (Part R) قرار دارد که معمولاً مخلوطی از رزین‌ها یا بخش پلی‌اتری است که شامل اتیلن‌اکسید/پروپیلن‌اکسید پلی‌اتر با محدوده جرم مولکولی ۲۰۰ تا ۵۰۰۰ گرم بر مول است که دارای گروه‌های انتهایی آمینی است. پلی‌اتر آمین همچنین به‌عنوان بهبوددهنده انعطاف‌پذیری، سختی، آب‌دوستی و آب‌گریزی استفاده می‌شود. همچنین این ترکیبات باعث ایجاد واکنش‌پذیری، پایداری حرارتی مناسب، شفافیت و کاهش گرانبوی می‌شوند.

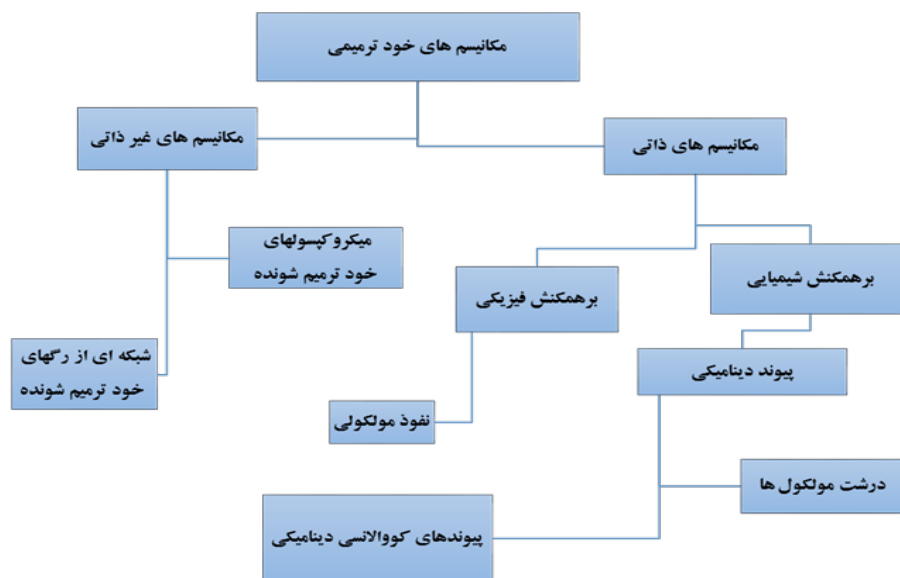
هدف از این پژوهش مروری بر سازوکارهای خودترمیمی و همچنین بهینه‌سازی فرمول‌بندی پوشش‌های پلی‌اوره است که در نهایت منجر به تسریع در فرایند خودترمیمی و بهبود بازیابی خودترمیمی می‌شود. علاوه بر این، در این گزارش به توصیف کاربردها و استراتژی‌های عملی خواهیم پرداخت که از طریق آن بتوان پوشش‌های پلی‌اوره خودترمیم‌شونده را در کوتاه‌ترین زمان ممکن و با هدف محافظت از لایه زیرین تهیه کرد. توانایی پلی‌اوره به‌عنوان ترکیب خودترمیم‌شونده که قابلیت ترمیم و بازیابی خواص مکانیکی را در کمترین زمان ممکن داشته باشد به منظور کاهش اثرات ناشی از گسترش خوردگی از اهمیت قابل‌توجهی برخوردار است. با این حال واکنش‌های جانبی ناخواسته نظیر کاهش پیوندهای دی‌سولفیدی یا پیوندهای هیدروژنی اشباع می‌تواند باعث ایجاد تداخل در انجام فرایند خودترمیمی شوند.

## ۲ سازوکارهای خودترمیمی پلی‌اوره

شکل شماره ۱ عملکرد مواد اصلی را در مقایسه با مواد خودترمیم‌شونده در طی گذشت زمان نشان می‌دهد. عملکرد اصلی این مواد به صورت خواصی نظیر مقاومت کششی، سختی و مقاومت در برابر خوردگی تعریف شده است. مدت زمان کارکرد مفید نیز به‌عنوان بازه زمانی تفسیر می‌شود که در آن مواد مورد استفاده در بالاتر از محدوده‌های قابل اطمینان و در شرایط عملکردی باشند که نیاز به جایگزینی نداشته باشند. منحنی a نشان‌دهنده مواد اصلی هستند که با گذشت زمان کیفیت عملکرد آن‌ها کاهش می‌یابد و مدت زمان عملکردی آن‌ها نیز محدود می‌شود. منحنی b نشان‌دهنده موادی است که به کمک روش‌های رایج اصلاح شده و به مقدار ناچیزی زمان عملکردی



شکل ۱ نمودار عملکرد بر حسب زمان را برای منحنی a (مواد معمولی)، منحنی b (مواد خودترمیم‌شونده ایده‌آل) و منحنی c (مواد خودترمیم‌شونده) نشان می‌دهد [۲۲].



شکل ۲ انواع سازوکارهای خودترمیمی را برای پلی اوره نشان می دهد.

استفاده از عوامل ترمیمی است که به صورت محبوس شده در داخل کپسول قرار گرفته اند تا در نهایت باعث ترمیم و بهبود ترک های ایجاد شده در مواد شوند. وایت (White) و همکارانش [۴]. میکروکپسول هایی بر پایه اوره-فرمالدئید با اندازه ذرات ۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر تهیه کردند که غنی از دی سیکلو پنتادی ان (DCPD) بود. این میکروکپسول های سنتز شده در ادامه به کمک کاتالیزور گراب (Grubb's Catalyst) در داخل ماتریس پلیمری قرار گرفته اند. طی دوره استفاده از این ماتریس ترک هایی بر روی بدنه آن ایجاد شد. هنگامی که ترک ها شروع به گسترش کردند میکروکپسول ها شکسته شدند و محتویات داخل آن ها (DCPD) آزاد شد. ترکیب DCPD از کپسول ها خارج و به درون ماتریس جریان می یابد. در نهایت، هنگامی که DCPD با کاتالیزور گراب برهم کنش می کند فرایند پلیمری شدن آغاز می شود و ترک ایجاد شده ترمیم می شود. در نتیجه، فرایند خودترمیمی اتفاق می افتد. طرح واره ای از این فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است.

در سال های اخیر، مطالعات متعددی بر روی سازوکار غیرذاتی و استفاده از میکروکپسول ها انجام شده است [۳۱]. با این حال، یکی از بزرگ ترین معایب این سازوکار حساسیت نسبت به رطوبت است. به عبارت دیگر، رطوبت می تواند به درون پوشش های سالم نفوذ کرده و با عوامل ترمیم شونده واکنش دهد. به منظور حل مشکل نفوذ رطوبت و کاهش درصد عوامل ترمیم شونده، Sun و همکارانش [۳۲]. از میکروکپسول های دودیواره استفاده کردند. دیوار اولیه یا دیوار داخلی به وسیله

و غیرخودبه خودی طبقه بندی می شوند. در واقع در سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی به منظور رسیدن به قابلیت خودترمیمی از عوامل ترمیم کننده استفاده می شود [۲۸]. وجه تمایز بین سازوکار ذاتی و غیرذاتی در این موضوع است که سازوکارهای غیرذاتی بر خلاف سازوکارهای ذاتی از عوامل ترمیم کننده به عنوان افزودنی استفاده می کنند. سازوکارهای خودبه خودی و غیرخودبه خودی نیز مرتبط با استفاده از عوامل خارجی برای رسیدن به قابلیت خودترمیمی است [۳۰، ۲۹]. در واقع سازوکار خودبه خودی به عوامل خارجی نظیر گرما و نور نیاز ندارد؛ در حالی که این عوامل برای سازوکار غیرخودبه خودی ضروری است. در این گزارش بیشتر به وجه تمایز بین سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی پرداخته می شود. تقسیم بندی این سازوکارها در شکل ۲ نشان داده شده است.

## ۲-۱ سازوکارهای غیرذاتی

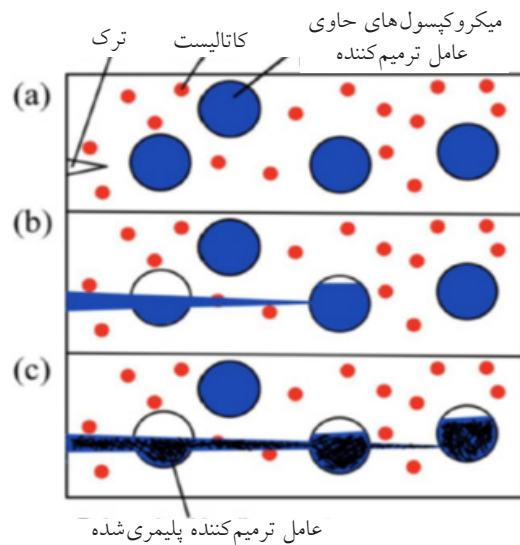
سازوکارهای غیرذاتی در واقع به عنوان فرایندهای خودترمیمی تعریف می شوند که از محفظه های پر شده (کپسول) با عوامل ترمیمی که در بستر ماتریس پلیمری قرار گرفته اند، استفاده می کنند. به عبارت دیگر، این نوع از سازوکارها شامل خودترمیم شونده های میکروکپسولی و شبکه ای از رگ های خودترمیم شونده هستند.

### ۲-۱-۱ خودترمیم شونده های میکروکپسولی

فرایند استفاده از خودترمیم شونده های میکروکپسولی شامل



عوامل ترمیم‌کننده [۳۸]. در میکروکانال‌هایی که مشابه رگ‌های بدن انسان هستند ذخیره می‌شوند. این سازوکار برای اولین بار توسط دانشمندی به نام درای (C. Dry) معرفی شد [۲۳، ۲۴]. اساس عملکرد این سازوکار در شکل ۴ نشان داده شده است. میکروکانال‌های پلیمری به همراه کاتالیزور در داخل ماتریس قرار می‌گیرند. در ادامه منومرها به داخل میکروکانال‌ها نفوذ می‌کنند. هنگامی که میکروکانال‌ها از طریق رشد ترک‌ها آسیب می‌بینند منومرها از طریق ترک ایجادشده به درون ماتریس نشر پیدا می‌کنند و در تماس با کاتالیزور قرار می‌گیرند [۴۰]. در نتیجه، فرایند پلیمری شدن رخ می‌دهد و ترک ایجادشده ترمیم پیدا می‌کند. به عبارت دیگر فرایند خودترمیمی اتفاق می‌افتد. بر اساس شیوه قرارگیری میکروکانال‌ها در ماتریس پلیمری سامانه‌های خودترمیمی بر اساس مجاری شبکه‌ای را می‌توان به انواع گوناگونی نظیر یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی تقسیم‌بندی کرد. سامانه شبکه‌ای مجاری یک‌بعدی به معنی ماتریس بر پایه کامپوزیت پلیمری است که شامل خطوط لوله یک‌بعدی است. (شکل ۵ a). رزین و سخت‌کننده هردو می‌توانند در داخل خطوط لوله یک‌بعدی متفاوتی کپسوله شوند. سامانه‌های شبکه‌ای مجاری دو و سه‌بعدی دارای اتصالات درونی بین مجاری در ابعاد میکرو و خطوط لوله رزین و سخت‌کننده هستند که در دوبعد (شکل ۵ b) یا سه‌بعد (شکل ۵ c) جریان پیدا کرده است. با استفاده از ساختارهای مجاری در ابعاد میکرو دوبعدی و سه‌بعدی، از آنجایی که جریان ثابتی از عوامل ترمیمی وجود دارد دستیابی به حلقه‌های ترمیمی چندگانه امکان‌پذیر می‌شود. با این حال، قابلیت شبکه‌های مجاری در دستیابی به حلقه‌های ترمیمی چندگانه به میزان زیادی به ساختار شبکه‌ها بستگی دارد [۴۱]. هنگامی که عوامل ترمیم‌کننده در درون خطوط لوله نفوذ می‌کنند، شبکه‌ها مستعد لخته‌شدن می‌شوند. در ادامه این لخته‌های حاوی عامل ترمیم‌کننده از خطوط لوله به سمت بخش آسیب‌دیده به جریان می‌افتند. در نتیجه توانایی خودترمیمی از بین می‌رود. به‌منظور بهبود ساختارهای شبکه‌ای که در نهایت منجر به ارتقای فرایند خودترمیمی می‌شوند، مطالعات اخیر در

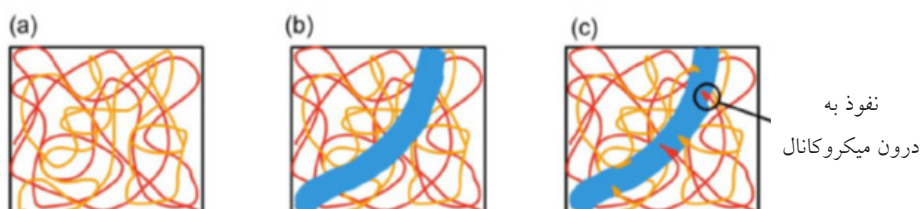


شکل ۳ (a) ترک ایجاد شده بر روی ماتریس را نشان می‌دهد، (b) گسترش ترک تخریب میکروکپسول‌ها، (c) محتویات موجود در میکروکپسول‌ها آزاد شده و در هنگام تماس با کاتالیزور پلیمری می‌شوند [۴].

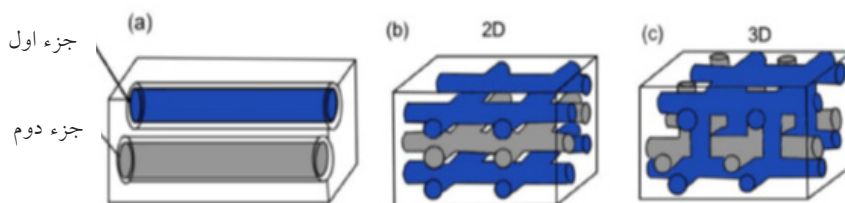
واکنش بین تترااتیلن پنتاآمین (TEPA) و ایزوسیانات تشکیل شده است و دیوار خارجی توسط پارامترهای فیزیکی منحصربه‌فرد (Physical unClonable Function (PUF)) نظیر میکروکپسول‌های دودیواره، شکل می‌گیرند. این میکروکپسول‌های دو دیواره دارای مقاومت بالاتری در برابر نفوذ آب و پدیده خوردگی بودند. پیشرفت‌هایی که در این زمینه صورت گرفت، باعث ایجاد تنوع زیادی در کاربرد میکروکپسول‌های بر پایه پلی‌اوره شد [۳۳]. امروزه میکروکپسول‌های پلی‌اوره در کاربردهای بسیار گسترده‌ای از پوشش‌های خودترمیم‌شونده ضدخوردگی [۳۴، ۳۵]. تا ذخیره انرژی استفاده می‌شوند [۳۶، ۳۷].

## ۲-۱-۲-۲ مجاری شبکه‌های خودترمیم‌شونده

بر خلاف سازوکار خودترمیم‌شونده میکروکپسولی، در این روش عامل ترمیم‌کننده در داخل کپسول محبوس نمی‌شود.



شکل ۴ (a) شبکه مجاری که در ماتریس کاپوزیت پلیمری قرار گرفته است. (b) برشی بر روی بدنه ماتریس اتفاق افتاده است (منطقه آبی رنگ، C) منومرهای موجود در میکروکانال‌ها به درون ماتریس نفوذ می‌کنند [۳۹].



شکل ۵ (a) سامانه‌های شبکه‌ای بر پایه مجاری یک‌بعدی، (b) سامانه‌های شبکه‌ای بر پایه مجاری دو‌بعدی، (c) سامانه‌های شبکه‌ای بر پایه مجاری سه‌بعدی [۲۸].

۸۰ تحقیقات گسترده‌ای بر روی این موضوع صورت گرفت [۲۶، ۲۷، ۴۷]. در میان تحقیقات انجام‌شده مدل وول و اکانر (Wool, O'Conner) که به توضیح فرایند بهبود ترک یا آسیب بر روی پلیمر پرداخته بودند بسیار مورد توجه قرار گرفت. با این حال در دهه ۹۰ تحقیق در این زمینه به میزان قابل توجهی کاهش یافت [۴۴]. فرایند ترمیم ترک بر اساس این سازوکار به پنج مرحله کلی تقسیم می‌شود که در جدول ۱ خلاصه شده است. بازآرایی سطحی اولین مرحله از فرایند خودترمیمی است که از طریق سازوکار برهم‌کنش فیزیکی اتفاق می‌افتد. هنگامی که سطحی که دچار نقص شده است در تماس با عامل ترمیم‌کننده قرار می‌گیرد، توپوگرافی سطح با گذشت زمان، تغییر دما و فشار تغییر خواهد کرد. این پدیده به دلیل نفوذ در توزیع زنجیر انتهایی رخ می‌دهد. زنجیر انتهایی می‌تواند به منظور بهبود در کارایی ترمیم ترک به‌طور ویژه طراحی شود [۴۹]. به عنوان مثال، بخش‌های با تنش سطحی پایین‌تر روی زنجیرهای انتهایی قرار می‌گیرند. به عبارت دیگر گونه‌های با جرم مولکولی پایین‌تر اجازه می‌دهند تا زنجیرهای انتهایی با سرعت بیشتری از بخش توده به سطح نفوذ کنند تا در نهایت بتوانند با عوامل ترمیم‌کننده برای ترمیم ترک‌های ایجادشده واکنش دهند. با این حال، اکسایش و پیوندهای عرضی با انجام واکنش‌های شیمیایی می‌توانند در سینتیک نفوذ اختلال ایجاد کنند. این پدیده در نهایت مانع از انجام فرایند خودترمیمی و ترمیم آسیب‌های ایجاد شده

راستای استفاده از فنون صنایع افزودنی (AM) حرکت کرده است [۴۲، ۴۳]. از جمله این روش‌ها می‌توان به چاپ سه‌بعدی اشاره کرد که به تولید داربست‌های موقت در سامانه‌های ترمیمی اشاره دارد.

## ۲-۲ سازوکارهای ذاتی

سازوکارهای ذاتی به عنوان فرایندهای خودترمیمی تعریف می‌شوند که نیازی به کاتالیزور یا عامل ترمیم‌کننده ندارند. این سازوکارها بر پایه وجود پیوندهای شیمیایی ذاتی برگشت‌پذیر در ماتریس پلیمری عمل می‌کنند که قابلیت بازچینش را دارند [۲۸، ۲۹]. سازوکارهای ذاتی به دو دسته برهم‌کنش‌های فیزیکی و برهم‌کنش‌های شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند. در روش برهم‌کنش‌های فیزیکی، نفوذ درونی مولکولی نیز اتفاق می‌افتد؛ درحالی‌که در برهم‌کنش‌های شیمیایی پیوندهای دینامیکی به‌وجود می‌آیند.

### ۲-۲-۱ برهم‌کنش فیزیکی

پدیده نفوذ درونی مولکولی برای اولین بار هنگامی کشف شد که دو پلیمر مشابه تحت دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای در تماس با یکدیگر قرار گرفتند [۴۴]. با گذشت زمان فصل مشترک بین پلیمرها از بین رفت و استحکام مکانیکی مخلوط نیز بهبود یافت [۴۴، ۴۵]. پس از این مشاهدات بود که در دهه

جدول ۱ توصیف مراحل پنج‌گانه ترمیم ترک و اهمیت آن [۴۸، ۴۹].

مراحل	توضیح
مرحله اول-بازآرایی سطح	سختی یا توپوگرافی سطح به وسیله عوامل خارجی نظیر فشار، زمان و یا دما تغییر می‌کند.
مرحله دوم-نزدیکی به سطح	ترمیم زمانی اتفاق می‌افتد که سطوح به یکدیگر نزدیک شوند یا فاصله بین آن‌ها توسط سیال ترمیم‌کننده پر شود.
مرحله سوم-ترشدگی	سطوح بایستی یکدیگر را تر کنند و قبل از اینکه فرایند ترمیم رخ بدهد باید با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند.
مرحله چهارم-نفوذ	مهم‌ترین مرحله در رشد استحکام
مرحله پنجم-آرایش تصادفی	اشاره به ایجاد تعادل در شیمی فضایی زنجیرهای غیرتعادلی که در نزدیکی سطح قرار دارند.

می‌شود [۱۶].

مرحله دوم نزدیکی سطح نامیده می‌شود. این مرحله مهم‌ترین مرحله در طی فرایند خودترمیمی است. به عبارت دیگر، این مرحله برای فرایند خودترمیمی ضروری است [۴۲]. سطوح آسیب‌دیده یا باید در کنار یکدیگر قرار بگیرند یا توسط عوامل ترمیم‌کننده احاطه شوند. هنگامی که سطوح آسیب‌دیده به یکدیگر نزدیک می‌شوند بایستی به منظور ایجاد برهم‌نش یکدیگر را ترک کنند. مفهوم ترکنندگی یا رطوبت‌پذیری (Wetability) و گسترش سیال توسط دانشمندی به نام بروچارد (Brochard) مورد بررسی قرار گرفت [۵۰]. از آن‌جایی که برخی از سیالات قدرت ترکنندگی بالاتری در مقایسه با سایر سیالات دارند قدرت ترکنندگی سطوح می‌تواند به عنوان معیاری از توانایی خودترمیمی مواد در نظر گرفته شود [۴۹]. مرحله ترکنندگی این اطمینان را ایجاد می‌کند که مواد تحرک زنجیری کافی را به منظور پیشرفت به سمت مرحله چهار دارند [۴۲]. در مواردی که سطوح آسیب‌دیده متحمل واکنش‌های شیمیایی نظیر اکسایش می‌شوند، سیال قادر به ترک کردن این سطوح نیست که در نهایت باعث ایجاد اخلال در فرایند خودترمیمی می‌شود. نفوذ، چهارمین مرحله از سازوکار ترمیم ترک است. نفوذ زنجیرها به درون ماتریس پلیمری منجر به ایجاد گره در زنجیرهای پلیمری می‌شود. این مرحله باعث بهبود خواص مکانیکی مواد ترمیم‌شده می‌شود [۴۲]. گره‌های موجود در زنجیرهای پلیمری در حال حرکت که در نزدیکی سطح قرار دارند دارای حرکات تصادفی هستند که این حرکات در طی فرایند نفوذ اتفاق می‌افتد. در ادامه، نزدیکی به سطح و ترشدگی راه را برای نفوذ به سمت سطوح آسیب‌دیده و نفوذ درونی به داخل مواد حاوی ماتریس آسیب‌نندیده هموار می‌کند. آرایش تصادفی، آخرین مرحله از سازوکار ترمیم ترک است که توسط وول و اُکانر توضیح داده شده است. این مرحله در واقع اشاره به تعادل شیمی فضایی نامتعادل زنجیرهایی دارد که در نزدیکی سطوح آسیب‌دیده قرار دارند [۵۱]. همچنین در این مرحله توزیع وزنی و جهت‌گیری بخش‌های مختلف زنجیری که در نزدیکی بخش آسیب‌دیده قرار دارد بازیابی می‌شود.

## ۲-۲-۲ برهم‌کنش شیمیایی

پیوندهای دینامیکی (Dynamic Bands) اشاره به هر نوع پیوندی می‌کنند که می‌تواند متحمل چندین بار شکست و تغییر شکل در نسبت تعادلی شود [۵۲]. پیوندهای دینامیکی در ادامه می‌توانند به درشت‌مولکولها و خودترمیم‌شونده دینامیک کووالانسی تبدیل شوند. خودترمیم‌شونده درشت‌مولکولی همچنین می‌توانند

در نقطه تعادلی یا زمانی که خودترمیم‌شونده‌های کووالانسی نیازمند عوامل بیرونی نظیر دما یا پرتوهای فرابنفش هستند اتفاق بیفتند [۲۸].

## ۱. درشت‌مولکول‌ها

درشت‌مولکول‌های خودترمیمی در واقع پیوندهای غیرکووالانسی و پیوندهای انتقالی نظیر پیوند هیدروژنی، پیوندهای غیراشباعی ( $\pi$ - $\pi$  Stacking) و پیوندهای اشتراکی فلز لیگاند هستند که به منظور تشکیل شبکه از آن‌ها استفاده می‌شود. این شبکه در ادامه می‌تواند به دفعات متحمل شکست و بازیابی شود. به عبارت دیگر پدیده ترمیم چندین بار می‌تواند در این نوع مواد رخ دهد. پیوندهای هیدروژنی این قابلیت را به صورت خودبه‌خودی تحت شرایط مطلوب و از طریق ایجاد پیوندهای اشتراکی و غیراشتراکی دارا هستند [۵۳]. این موضوع پیوند هیدروژنی را برای استفاده در موادی که از سازوکار خودترمیمی ذاتی استفاده می‌کنند به گزینه‌ای مطلوب تبدیل می‌کند. پلیمرهای خودترمیمی بر پایه پیوندهای هیدروژنی برای اولین بار توسط دانشمندی به نام لیبلر (Leibler) توسعه یافت [۵۴]. این دانشمند با استفاده از اسیدهای چرب و اوره مولکول‌هایی را سنتز کرد که در ادامه از طریق پیوندهای هیدروژنی شبکه‌ای از پیوندهای عرضی را تشکیل دادند. لیبلر کشف کرد که نمونه‌های آسیب‌دیده قادر به ترمیم خود در دمای اتاق (در حدود ۲۰ درجه سانتی‌گراد) هستند و این فرایند تا زمانی ادامه می‌یابد که بخش آسیب‌دیده غیرقابل مشاهده باشد [۵۵]. به محض اینکه فرایند شکست و ترمیم تکرار می‌شود، نمونه‌های ترمیم‌شده همچنان در امتداد بخش آسیب‌دیده متحمل شکست می‌شوند مگر اینکه فرایند ترمیم در بازه زمانی طولانی‌تری اتفاق بیفتد. همین‌طور، آن نمونه‌ها می‌توانند از طریق پیوندهای شیمیایی مکرر فرایند شکست و ترمیم را انجام دهند. در مقایسه با اوره‌های دارای پیوندهای هیدروژنی تک‌دندانه و دودندانه، اوره دودندانه توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی قوی‌تری را دارد. در نتیجه در دمای بالاتری نزدیک به دمای تخریب پلیمر از هم گسسته می‌شوند [۵۸].

## ۲. پیوندهای کووالانسی دینامیکی

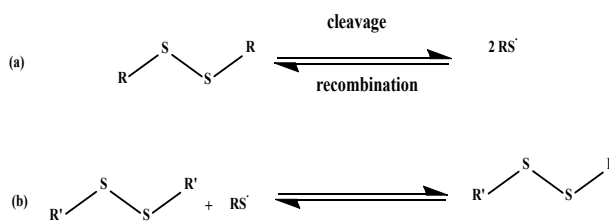
در فرایند خودترمیمی بر پایه پیوندهای کووالانسی دینامیکی، از پیوندهایی کووالانسی نظیر پیوندهای دی‌سولفیدی، واکنش‌های دیلز آلدِر و پیوندهای ایمین استفاده می‌شود. شکل ۶ برگشت‌پذیر بودن و سازوکار سه‌مرحله‌ای تبدیل پیوندهای دی‌سولفیدی را نشان می‌دهد [۵۸]. در ابتدا، گروه عاملی تیول یونیزه شده و از طریق مرحله اولیه به شکل آنیونی تیولیت تغییر می‌یابد. در مرحله دوم اتم سولفور در گروه دی‌سولفید

جدول ۳ به تفکیک عواملی که بر روی کارایی و عملکرد برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی هنگامی که از سازوکارهای خودترمیمی ذاتی استفاده می‌شود را نشان می‌دهد. به‌منظور دستیابی به حد معینی از بازده خودترمیمی در کوتاه‌ترین زمان ممکن بایستی به درک درستی از عوامل موثر بر پیوندهای دینامیکی و فرایند ترمیمی پنج‌مرحله‌ای ترک‌ها دست یابیم. ترمیم سریع ترک‌ها و شکل‌گیری مجدد پیوندهای دینامیکی می‌تواند منجر به کارایی بهتر فرایند خودترمیمی شود. علاوه بر این، جدایی فاز در ریزساختارهای پلی‌اوره همچنین می‌تواند بر روی فرایند خودترمیمی تأثیر بگذارد. در نتیجه، عواملی که می‌توانند باعث بهبود بازده فرایند خودترمیمی شوند شامل تحرک زنجیرها، جدایی فاز، بازه زمانی قبل از قرار گرفتن در تماس با سطح و تعادل سینتیکی.

### ۳-۱ تحرک زنجیرها

تحرک زنجیر در واقع توصیف‌کننده راحتی در حرکت زنجیرهای پلیمری در ماتریس است. با توجه به مراحل ترمیم ترک، تحرک زنجیرها در مرحله اول (بازآرایی سطوح)، مرحله سوم (ترک‌ندگی) و مرحله چهارم (نفوذ) اتفاق می‌افتند. هر چه زنجیرها راحت‌تر حرکت کنند، گروه‌های انتهایی فعال راحت‌تر با یکدیگر واکنش می‌دهند و ترک زودتر ترمیم می‌یابد که در نهایت منجر به بهبود بازده خودترمیمی می‌شود. در نتیجه، تحرک زنجیرها می‌تواند به‌عنوان یک عامل بسیار مهم در ارتقای بازده فرایند خودترمیمی در نظر گرفته شود.

بیشترین میزان جابه‌جایی که زنجیرهای ترک‌خورده می‌تواند برای برهم‌کنش‌های مربوطه داشته باشند کاملاً وابسته به میزان تحرک زنجیرها است. محیط اطراف زنجیرهای ترک‌خورده را می‌توان به سه منطقه مجزا طبقه‌بندی کرد [۶۰]. اولین ناحیه



شکل ۶ (a) شکست و بازتشکیل پیوند دی‌سولفید. (b) سازوکار سه‌مرحله‌ای تبادل پیوندهای دی‌سولفید.

توسط آنیون تیولیت در مرحله انتشار متحمل حمله هسته‌دوستی می‌شود. این فرایند باعث شکست پیوند اصلی گوگرد-گوگرد و تشکیل پیوندهای دیگر می‌شود. در مرحله سوم، فرایند پروتون‌دار کردن باعث شکل‌گیری تیول از طریق سازوکار اختتام می‌شود که در نتیجه پیوند دی‌سولفید مجدد تشکیل می‌شود.

### مقایسه سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی

به‌طور کلی، سازوکارهای غیرذاتی یا استفاده از میکروکپسول‌ها با مشکل یک‌بارمصرف بودن روبرو هستند. همچنین سازوکارهای شبکه‌ای از رگ‌های خودترمیم‌شونده با احتمال مسدود کردن الیاف موجود در هسته مواجه هستند که به‌خاطر وجود خواص خودترمیمی شبکه است. از سوی دیگر، پیوندهای دینامیکی (ذاتی) امکان ایجاد چرخه نامحدودی از فرایند خودترمیمی را دارند. این گزارش با هدف یافتن فرمول‌بندی بهینه پلی‌اوره خودترمیمی ارائه شده است که قابلیت ترمیم کردن حتی بعد از بارها شکست یا ترک را داشته باشد. این موضوع به رفع نیازهای صنعت کمک قابل توجهی می‌کند. در نتیجه این گزارش بر روی سازوکارهای خودترمیمی ذاتی متمرکز می‌شود.

### ۳ عوامل موثر بر کارایی خودترمیمی

جدول ۲ به‌طور خلاصه به معرفی چالش‌های پیش‌رو در هنگام استفاده از سازوکارهای ذاتی و بیرونی پرداخته است [۱۴،۳۰].

سازوکار	مزایا	معایب
میکروکپسول‌ها (غیرذاتی)	- کپسول‌ها به راحتی در ماتریس توزیع می‌شوند - سازوکار ترمیمی قابل درک	- فقط یک‌بار توان ترمیم ترک یا آسیب را دارد - از حلال‌های سمی استفاده می‌شود.
شبکه مجاری (غیرذاتی)	امکان ترمیم چندین بار عوامل ترمیم‌کننده نیز توزیع می‌شوند	ماتریس‌ها حمل‌کننده سیالات ترمیم‌کننده هستند که این موضوع باعث کاهش استحکام کامپوزیت می‌شود.
پیوندهای دینامیکی (ذاتی)	به کاتالیزور یا عامل ترمیم‌کننده نیاز ندارد فرایند ترمیم به‌صورت نامحدود رخ می‌دهد.	نیاز به محرک بیرونی دارد.

جدول ۳ عوامل موثر بر بازده فرایند خودترمیمی را نشان می‌دهد.

پارامتر	اهمیت	مراحل	
تحرك زنجير	تأکید بر اهمیت دمای انتقال شیشه و زمان استراحت مولکول‌های سطح	۱. بازآرایی سطوح	برهم‌کنش فیزیکی (ذاتی): مرحله ۳- ترمیم ترک
زمان قبل از ایجاد تماس بین سطوح	تأکید بر ضرورت در تماس قرار گرفتن بخش‌های جداشده	۲. نزدیکی به سطح	
تحرك زنجير	تعیین نسبت بازآرایی سطوح	۳. ترکندگی	
تحرك زنجير	این پدیده توسط تعداد زنجیرها و تعداد منوهرهای نفوذ کرده تحت تأثیر قرار می‌گیرند.	۴. نفوذ	
سیستیک تعادل (از گسترش دهنده‌های زنجیر استفاده شده است)	بازبایی توزیع جرم مولکولی و جهت‌گیری نامنظم بخش‌های زنجیر	۵. آرایش تصادفی	
سیستیک تعادل (از گسترش دهنده‌های زنجیر استفاده می‌شود)	پیوندهای دینامیکی قابلیت تحمل چندین بار شکست و شکل‌گیری مجدد را دارند.		برهم‌کنش شیمیایی (ذاتی): پیوندهای دینامیکی

در این معادله  $k_B$  ثابت بولتزمن (Boltzmann Constant)،  $n_i$  عدد قسمت‌های کوهن (Number of Kuhn Segments) است که در ارتباط با طول زنجیر است. و  $\zeta$  ضریب کسر رز (Rose Friction Coefficient) است. با توجه به معادله فوق، تحرک مولکولی با افزایش طول زنجیر کاهش می‌یابد. هنگامی که تحرک مولکولی بالاست بازده خودترمیمی در بهترین حالت خود قرار دارد و احتمالاً جرم مولکولی پلیمر نیز کاهش می‌یابد. ترکیبی از بخش‌های نرم و سخت در زنجیره پلیمری، به پلی‌اوره اجازه می‌دهد تا به‌طور هم‌زمان علاوه بر حفظ خصوصیات مکانیکی قابلیت خودترمیمی از طریق نفوذ زنجیرها را نیز داشته باشد. در دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه، بخش نرم به حالت لاستیکی تبدیل می‌شود. بخش سخت تنها بخش ممانعت‌کننده از تحرک مولکولی است. به دلیل آنکه بخش‌های نرم و سخت از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند دچار جدایی فاز می‌شوند [۶۵]. بخش‌های نرم و سخت از دو راه می‌توانند از یکدیگر جدا شوند: ترکیب فازها و جدایی فازها. در شکل‌شناسی (Morphology) ترکیب فازها بخش نرم به‌طور مستقیم به بخش سخت متصل شده است. با این حال، شکل‌شناسی جدایی فاز به‌طور واضح از بخش سخت جدا شده است [۶۶].

ساختار جدایی فاز در پلی‌اوره باعث می‌شود تا خودترمیمی

واکنش بین زنجیرها اتفاق می‌افتد. ناحیه دوم، مربوط به گروه‌های فعالی است که از یکدیگر دور افتاده‌اند ولی احتمال انجام واکنش بین آن‌ها هنوز وجود دارد. در ناحیه سوم هیچ واکنشی رخ نمی‌دهد. تعداد گروه‌های فعالی که در ناحیه اول حضور دارند بازده فرایند خودترمیمی را تعیین می‌کنند. به‌منظور دستیابی به غلظت بالاتری از گروه‌های عاملی فعال، زنجیرها بایستی از تحرک قابل‌قبولی در ناحیه اول برخوردار باشند. تحرک زنجیرها می‌تواند توسط عواملی نظیر جرم مولکولی و دمای انتقال شیشه تحت تأثیر قرار گیرد.

### ۲-۳ عوامل موثر بر تحرک مولکولی

#### جرم مولکولی

هر چه طول زنجیر افزایش پیدا کند، جرم مولکولی نیز افزایش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً عنوان شد جرم مولکولی بر روی سهولت حرکت زنجیرها تأثیر می‌گذارد. ضریب نفوذ (۱) نیز با تحرک مولکولی در ارتباط است و تحرک مولکولی نیز با طول زنجیر مرتبط است [۶۱].

$$\zeta_i = k_B T / n_i \quad (1)$$

### ۳-۳ هنگامه قبل از ایجاد تماس با سطح

در مسیری که در اثر برهم‌کنش قسمت‌هایی از پلی‌اوره که دچار شکستگی شده‌اند پل‌هایی ایجاد می‌شود، این مسیر را با توجه به زمان انتظار می‌توان به بخش‌های مختلفی تقسیم کرد [۶۸]. زمان انتظار به‌صورت زمان قبل از اینکه دو سطح ترک‌خورده در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند تعریف می‌شود. شکل‌گیری پل‌ها می‌تواند منجر به خودچسبی یا خودترمیمی شود. خودچسبی هنگامی اتفاق می‌افتد که غلظت گروه‌های عاملی فعال کم باشد یا تعداد پل‌های بین دو سطح به آرامی رشد یابند. از سوی دیگر خودترمیمی زمانی رخ می‌دهد که سامانه از حالت تعادل فاصله زیادی داشته باشد و تعداد گروه‌های عاملی فعال زیادی موجود باشند که در نتیجه آن سرعت رشد تعداد پل‌ها سریع خواهد بود.

با توجه به شکل ۷، خودترمیمی زمانی رخ می‌دهد که زمان انتظار از طولانی‌ترین زمان استراحت سوسپانسیون زنجیرها کوتاه‌تر باشد. با کوتاه شدن زمان انتظار، غلظت گروه‌های عاملی فعال در سطوح آسیب‌دیده بالا خواهد رفت. به‌منظور کاهش انرژی سامانه، گروه‌های عاملی فعال از طریق نفوذ غیرعادی بازترکیب خواهند شد و احتمالاً باعث شکل‌گیری پل‌هایی می‌شوند که منجر به ترمیم ترک خواهد شد. هنگامی که زمان افزایش می‌یابد، گروه‌های عاملی فعال با زنجیرهای آویزان لوب‌هایی را شکل می‌دهند که منجر به کاهش

به‌خوبی انجام نشود و این موضوع به‌خاطر عدم برهم‌کنش دینامیکی کافی در بخش سخت است. در نتیجه، شکل‌شناسی ترکیب فازها می‌تواند منجر به بازده خودترمیمی بالا شود. با این حال، هنگامی که بخش سخت به درون بخش نرم نفوذ می‌کند، این پدیده از تحرک بخش نرم ممانعت به عمل می‌آورد [۶۶] که منجر به کاهش تحرک مولکولی و درنهایت پایین بودن بازده خودترمیمی می‌شود. در نتیجه، به‌نظر می‌رسد که نیاز به بهینه‌سازی جدایی فازها ضروری باشد. در واقع این موضوع در نهایت منجر به ایجاد تعادل مابین برهم‌کنش‌های دینامیکی و تحرک زنجیر برای دستیابی به بیشترین بازده خودترمیمی می‌شود. به‌منظور دستیابی به شکل‌شناسی ترکیب فازها، از گسترش‌دهنده زنجیر با پیوندهای دینامیکی در بخش سخت که شامل برهم‌کنش‌های دینامیکی است، استفاده می‌شود. جدول ۴ برخی از گسترش‌دهنده‌های زنجیر را که به‌منظور بهبود برهم‌کنش‌های دینامیکی در راستای ارتقا بازده خودترمیمی استفاده شده است را نشان می‌دهد. درجه جدایی فاز می‌تواند بر اساس تغییر در نوع یا نسبت بخش‌های سخت تغییر کند [۶۷]. استفاده از دی‌ایزوسیانات با نسبت‌های مختلف در سنتز پلی‌اوره می‌تواند تعداد نسبی پیوندهای هیدروژنی موجود در ساختار پلی‌اوره را تغییر دهد. حضور انواع مختلفی از پیوندهای هیدروژنی در بخش سخت می‌تواند بر روی چگونگی جدایی فاز در پلی‌اوره موثر باشد که در نهایت بر روی بازده خودترمیمی اثر می‌گذارد.

جدول ۴ فهرست گسترش‌دهنده‌های زنجیر را نشان می‌دهد [۷۰].

اسم شیمیایی	ساختار شیمیایی	مخفف پلی‌اوره شکل رفته	$K_{eq} (M^{-1})$	$K_{-1} (h_{-1})$
۲ و ۶ و ۶-تترا متیل پی پیریدین		TMPCA	88	-
ترسیو بوتیل-اتیل آمین		TBEU	$10^5 \times 7.9$	0.21
دی‌اتیل آمین		DEU	$10^7 <$	0.0011

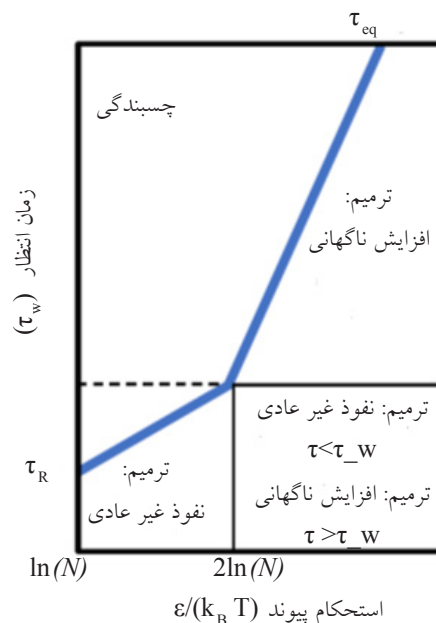
و ثابت سرعت واکنش برگشتی باید بزرگ باشند. با این حال، ثابت سرعت واکنش رفت بایستی سریع‌تر از واکنش برگشت باشد. این موضوع به این دلیل است که همواره تمایل به تشکیل پلیمر بیشتر از گسست آن بوده است و فرایند خودترمیمی در راستای ترمیم و پرکردن ترک‌ها اتفاق می‌افتد. بنابراین، ثابت تعادل بایستی بزرگ باشد. در نتیجه، برگشت‌پذیری واکنش نقش بسیار پررنگی در بهبود عملکرد خودترمیمی ایفا می‌کند. به منظور دستیابی به سینتیک تعادلی ایده‌آل و رسیدن به بازده خودترمیمی بالا، انتخاب گسترش‌دهنده زنجیر برای سنتز پلی‌اوره از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در واقع استفاده از گسترش‌دهنده‌های گوناگون زنجیر به دلیل تفاوت در ساختار و بزرگی، سینتیک تعادلی متفاوتی را نیز به وجود می‌آورد. به منظور دستیابی به ثابت تعادل بالا ترکیب آمینی مورد استفاده نباید دارای ساختار حجیم و بزرگی باشد.

با استناد به جدول ۵، ازدحام فضایی و بزرگی آمین‌ها از دی‌اتیل‌آمین (Diethylamine) تا ترشیو بوتیل اتیل آمین (Tert-butyl-ethylamine) و ۲ و ۶ و ۶ و ۶ تترا متیل پی پیریدین (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine) افزایش می‌یابد. در نتیجه، پلی‌اوره سنتز شده به کمک ۲ و ۶ و ۶ و ۶ تترا متیل پی پیریدین دارای کمترین مقدار ثابت تعادلی خواهد بود که بسیار کمتر از آن مقداری است که بتوان در عمل از آن استفاده کرد. همچنین، از آن‌جایی که پلی‌اوره خود دارای درجه پلیمری شدن بسیار پایینی است و این موضوع باعث کاهش شدید استحکام مکانیکی آن می‌شود [۷۰]. بر اساس مقدار ثابت تعادلی و ثابت‌های سرعت واکنش‌های رفت و برگشت، TBEU بزرگ‌ترین ثابت‌های سرعت را دارد که در نهایت منجر به بیشترین بازده خودترمیمی می‌شود. به‌طور کلی، انتخاب نوع گسترش‌دهنده زنجیر تأثیر بسیار زیادی بر روی سینتیک تعادلی خواهد داشت.

#### ۴ رویکرد جدید برای سنتز پلی‌اوره خودترمیم‌شونده

##### ۴-۱ انتخاب ایزوسیانات

بخش‌های سخت پلی‌اوره شامل ایزوسیانات است. در نتیجه، ساختار دی‌ایزوسیانات مورد استفاده در سنتز پلی‌اوره تأثیر بسیار زیادی در قابلیت خودترمیمی پلی‌اوره خواهد داشت [۶۶]. جدول ۵ دی‌ایزوسیانات‌های مرسوم در سنتز پلی‌اوره با خاصیت خودترمیمی بالا را نشان می‌دهد. IPDI دی‌ایزوسیانات با ساختار آلی حلقوی حجیم است؛ در حالی که HDI ساختار آلیفاتیک خطی دارد. از مقایسه ساختار این دو ترکیب به این نتیجه می‌رسیم که IPDI دارای ساختار حجیم‌تری در مقایسه با



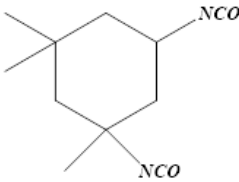

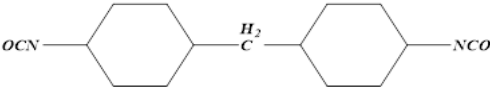
شکل ۷ نمودار بخش‌های ترمیمی و چسبندگی را نشان می‌دهد ( $\tau_p$ ) نشان‌دهنده طول عمر پیوند که به‌عنوان استحکام پیوندی عمل می‌کند؛  $\tau_{eq}$  که با خط سیاه ضخیم نشان داده شده است بیان‌کننده زمان تعادلی توده است که معیاری از استحکام پیوندی است؛  $\tau_R$  زمان رز (Rouse) را نشان می‌دهد.

غلظت گروه‌های عاملی فعال می‌شود. در این شرایط سامانه بسیار نزدیک به حالت تعادل خواهد بود. در نتیجه، احتمال وقوع هم‌چسبی بیشتر از خودترمیمی است. بنابراین، سطوح ترک‌خورده بایستی در بازه زمانی کوتاه با یکدیگر در تماس قرار گیرند تا از وقوع فرایند خودترمیمی اطمینان حاصل شود. این موضوع در خط مربوط به مرحله دوم (نزدیکی سطوح) سازوکارهای ترمیم ترک وجود دارد.

##### ۴-۲ سینتیک تعادلی

سازوکارهای ذاتی به‌طور کلی مرتبط با استفاده از پیوندهای دینامیکی هستند. پلی‌اوره‌های خودترمیم‌شونده شامل این پیوندهای دینامیکی هستند. بدون حضور این نوع پیوندها پلی‌اوره، پلیمری گرماسخت می‌بود. پیوندهای دینامیکی به ترکیب اجازه می‌دهند تا واکنش‌های تعادلی رفت و برگشتی را انجام دهد. با این حال، این موضوع با شیمی معکوس (Reverse Chemistry) تفاوت دارد. شیمی معکوس همیشه منجر به خواص دینامیکی نمی‌شود [۶۹]. برای دستیابی به خاصیت خودترمیمی موثر هر دو واکنش رفت و برگشت باید سریع باشند. این موضوع بدین معنی است که ثابت سرعت رفت

جدول ۵ فهرست دی‌ایزوسیانات‌ها.

ساختار شیمیایی	مخفف	دی‌ایزوسیانات
	IPDI	ایزوفورون دی‌ایزوسیانات
	HDI72	هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات
	HMDI	۴ و ۴-دی‌سیکلوهگزایل متان دی‌ایزوسیانات

بخش‌های سخت پلی‌اوره می‌تواند بر روی نسبت بین پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف تأثیر بگذارد [۶۷] که این موضوع بر روی جدایی فاز و نهایتاً بر روی بازده خودترمیمی پلی‌اوره تأثیر می‌گذارد. HMDI پیوندهای هیدروژنی قوی را شکل می‌دهند در حالی که IPDI تمایل به تشکیل پیوندهای ضعیف هیدروژنی دارند. در نتیجه، HMDI می‌تواند باعث ایجاد خواص مکانیکی قابل قبول ولی ظرفیت خودترمیمی پایین شود در حالی که IPDI دقیقاً برعکس عمل می‌کند. از سوی دیگر، ژانگ (Zhang) [۶۷] گزارش کرده است که حضور تعداد کمی از پیوندهای هیدروژنی قوی در ساختار IPDI می‌تواند منجر به ناپایداری ساختارهای پیچیده و همچنین کاهش بازده خودترمیمی شود. بنابراین، پیدا کردن راهی برای ایجاد تعادل در نسبت بخش‌های سخت پلی‌اوره برای بهینه‌کردن بازده خودترمیمی در کنار خواص مکانیکی مطلوب بسیار ضروری به نظر می‌رسد. براساس یافته‌های ژانگ نسبت IPDI:HMDI ۲:۱ مناسب‌ترین نسبت برای پلی‌اوره خودترمیم‌شونده است.

#### ۳-۴ انتخاب گسترش‌دهنده زنجیر

گسترش‌دهنده‌های زنجیر (جدول ۶) به‌منظور بهبود خاصیت خودترمیمی پلی‌اوره مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقایسه‌ای بین پلی‌اوره حاوی گسترش‌دهنده زنجیر که دارا و فاقد دی‌سولفید بود صورت گرفت. پلی‌اوره حاوی گسترش‌دهنده زنجیر دارای گروه‌های دی‌سولفید از بازده بهتری در فرایند خودترمیمی برخوردار بود [۶۵، ۷۳]. اگرچه، موثر بودن پیوندهای هیدروژنی

HDI است. ساختار حجیم IPDI مانع از جمع شدن بخش‌های سخت می‌شود. از سوی دیگر، بخش‌های سخت HDI به دور یکدیگر جمع شده و ساختارهای سخت گره خورده را ایجاد می‌کنند. به‌عنوان مثال، ایلگور (Yilgor) و همکارانش [۷۱] گزارش کردند که بخش‌های سخت در هم تنیده می‌توانند از حرکت موضعی زنجیر جلوگیری کنند. با کم شدن تحرک زنجیرها بازده سازوکارهای ترمیم ترک در مراحل ۱، ۳ و ۴ محدود شده است و در نهایت منجر به کاهش بازده خودترمیمی می‌شود. به‌طور مشابه، HMDI نیز بازده پایین خودترمیمی را از خود نشان می‌دهد [۷۲]. HMDI دارای پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی است که به‌خاطر ساختارهای سخت خود باعث ایجاد تجمع یا کلوخه می‌شود. پیوندهای قوی هیدروژنی در دمای اتاق به‌سختی از هم گسسته می‌شوند. بنابراین تحرک زنجیرها و همچنین بازده خودترمیمی توسط HMDI با اختلال روبرو می‌شود. علاوه بر سه نوع دی‌ایزوسیانات اشاره‌شده، IPDI از قابلیت بالایی در شکل‌گیری پلی‌اوره با خاصیت خودترمیمی بالا برخوردار است.

#### ۴-۲ نسبت ایزوسیانات‌های مختلف

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، بخش‌های سخت پلی‌اوره از ایزوسیانات‌ها تشکیل شده‌اند. ساختار ایزوسیانات‌های مورد استفاده در سنتز پلی‌اوره تأثیر قابل‌توجهی بر روی تحرک موضعی زنجیر دارد که در نهایت باعث کاهش بازده خودترمیمی می‌شود. تغییر در نسبت ترکیب ایزوسیانات‌های مختلف در



جدول ۶ فهرست گسترش‌دهنده‌های زنجیر برای خود ترمیمی پلیمر.

اسم شیمیایی	مخفف	ساختار شیمیایی
بیس (۴-آمینوفنیل) دی‌سولفید	AFD	
۴،۴' - دی‌آمینو دی‌بنزیل	MDA	

دی‌ایزوسیانات که از جمله مهم‌ترین مواد برای سنتز پلی‌اوره با بازده خودترمیمی بالا است، انتخاب کرده‌اند. IPDI شامل حلقه آلیفاتیک حجیم است که می‌تواند مانع درهم تنیده شدن بخش‌های سخت و در نتیجه مانع کاهش تحرک مولکولی شود. از آنجایی که از جمله مهم‌ترین عوامل در بهبود بازده خودترمیمی تحرک زنجیرها است، IPDI می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای بهینه‌سازی فرمول‌بندی برای دستیابی به بازده خودترمیمی بالا در پلی‌اوره باشد.

در ارتباط با نسبت دی‌ایزوسیانات‌ها، نسبت IPDI/HMDI بایستی معادل  $\frac{1}{2}$  باشد تا بهترین نتیجه در سنتز پلی‌اوره با بازده خودترمیمی بالا حاصل شود. ژانگ با استفاده از آمین حجیم به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر و با استفاده از نسبت‌های مختلفی از دو دی‌ایزوسیانات موفق به یافتن بهترین نسبت دو دی‌ایزوسیانات شد. کار تحقیقاتی وی ثابت می‌کند که نسبت دو دی‌ایزوسیانات پارامتری است که می‌تواند بر روی بازده خودترمیمی پلی‌اوره تأثیرگذار باشد.

در ارتباط با انتخاب گسترش‌دهنده زنجیر گزارش‌های متعددی [۶۶، ۷۳] به‌طور مشترک از گسترش‌دهنده زنجیر دی‌سولفیدی به‌عنوان بهترین انتخاب یاد می‌کنند. گسترش‌دهنده‌های زنجیر آمینی که فاقد پیوندهای دی‌سولفیدی هستند و همین‌طور از لحاظ حجیم بودن و ساختار با یکدیگر متفاوت هستند مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند با این حال این دسته از گسترش‌دهنده‌های زنجیر توانایی ایجاد خاصیت خودترمیمی در کنار خواص مکانیکی مطلوب را ندارند [۶۹]. با توجه به این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای دی‌سولفیدی موجود در گسترش‌دهنده‌های زنجیر نقش بسیار مهمی را در دستیابی به پلی‌اوره با بازده خودترمیمی بالا ایفا می‌کنند.

بر روی قابلیت خودترمیمی تأیید شده است؛ ولی حضور تعداد زیادی از هر دو نوع پیوند هیدروژنی بلند و کوتاه می‌تواند تأثیر منفی داشته باشد [۶۰]. به عبارت دیگر، حضور تعداد زیادی از پیوندهای هیدروژنی می‌تواند منجر به ایجاد ماتریس سخت با حداقل تحرک زنجیری می‌شود. حضور تعداد بسیار کمی از پیوندهای هیدروژنی در ساختار پلی‌اوره باعث ایجاد ماتریسی با قابلیت روان‌شدگی بالا می‌شود که تحرک زنجیرهای آن بسیار زیاد است که این تحرک زیاد تعداد گروه‌های فعالی را که قابلیت تشکیل پیوند دارند را محدود می‌کند. تعداد پیوندهای هیدروژنی که بازده خودترمیمی را به بیشترین میزان خود می‌رساند نیاز به بهینه‌سازی دارند. استفاده از گسترش‌دهنده زنجیر دی‌سولفیدی می‌تواند برخی از پیوندهای هیدروژنی در بخش‌های سخت را با پیوندهای سولفیدی جایگزین کند. این پیوندهای سولفیدی به کاهش بخش‌های سخت و ارتقا بازده خودترمیمی کمک می‌کند. از سوی دیگر، استفاده از آمین‌های حجیم باعث می‌شوند تا در مدت زمان کوتاه‌تری پیوندهای کووالانسی دینامیکی تشکیل شوند [۷۰]. این موضوع بدین معنی است که توانایی پیوندها در تحمل شکست و شکل‌گیری مجدد سریع را دارند که در نهایت منجر به ارتقا بازده خودترمیمی در پلی‌اوره می‌شود. با این حال، آمین‌ها نیز دارای پیوندهای با استحکام پایین هستند که برای موارد کاربردی نمی‌تواند مطلوب باشند. در نتیجه، گسترش‌دهنده زنجیر دی‌سولفیدی نظیر AFD (جدول ۶) می‌تواند بهترین انتخاب برای پلی‌اوره خودترمیم‌شونده کارآمد باشد.

## ۵ نتیجه‌گیری

در ارتباط با انتخاب دی‌ایزوسیانات، مقالات متعددی [۷۳، ۶۷، ۶۶] به‌صورت یکپارچه IDPI را به‌عنوان مناسب‌ترین

## مراجع

- Li Y., Liu Y., Yao B., Narasimalu S., Dong Z., Rapid Preparation and Antimicrobial Activity of Polyurea Coatings with RE-Doped nano-Zno, *Microb. Biotechnol.*, 15, 548-560, **2022**.
- Li Y., Fang C., Zhuang W.-Q., Wang H., Wang X. Antimicrobial Enhancement via Cerium (II)/Lanthanum (III)-doped TiO<sub>2</sub> for Emergency Leak Sealing Polyurea Coating System, *npj Mater. Degrad.*, 6, 41, **2022**.
- Rong Z., Li Y., Lim R.Z., Wang H., Dong Z., Li K., Wang X., Fire-Retardant Effect of Titania-Polyurea Coating and Additional Enhancement via Aromatic Diamine and Modified Melamine Polyphosphate, *NPJ Mater. Degrad.*, 6, 38, **2022**.
- White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic Healing of Polymer Composites, *Nature*, 409, 794-797, **2001**.
- ESA, Enabling Self-Healing Capabilities—A Small Step to Bio-Mimetic Materials, 4476, **2006**, Issue 1. Available online: [http://esamultimedia.esa.int/docs/gsp/materials\\_report\\_4476.pdf](http://esamultimedia.esa.int/docs/gsp/materials_report_4476.pdf) (accessed on 1 March 2007).
- Carlson H.C., Goretta K. Basic Materials Research Programs at the U.S. Air Force Office of Scientific Research, *Mater. Sci. Eng. B.*, 132, 2-7, **2006**.
- Schmets A.J.M., Zwaag S.v.d. International Conference on Self-Healing. In Proceedings of the First International Conference on Self-Healing Materials, Noordwijk aan Zee, *The Netherlands*, 18-20, **2007**.
- Asnaashari M., Grafton R.J., Johnnie M. Precast Concrete Design-Construction of San Mateo-Hayward Bridge Widening Project. *PCI J.*, 50, 26-43, **2005**.
- Polyurea Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material, by Product (Coating, Lining, Adhesives & Sealants), by Application (Construction, Industrial, Transportation), and Segment Forecasts, 2019-2025. Grand View Research. Available online: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurea-market> (accessed on 5 September 2019).
- Zechel S., Geitner R., Abend M., Siegmann M., Enke M., Kuhl N., Klein M., Vitz J., Gräfe S., Dietzek B., Intrinsic Self-Healing Polymers with a High E-Modulus Based on Dynamic Reversible Urea Bonds, *NPG Asia Mater.*, 9, e420, **2017**.
- Lee D.-W., Kim H.-N., Lee D.S. Design of Azomethine Diols for Efficient Self-Healing of Strong Polyurethane Elastomers, *Molecules*, 23, 2928, **2018**.
- Qian Y., An X., Huang X., Pan X., Zhu J., Zhu X. Recyclable Self-Healing Polyurethane Cross-Linked by Alkyl Diselenide with Enhanced Mechanical Properties, *Polymers*, 11, 773, **2019**.
- Hu J., Mo R., Sheng X., Zhang X. A Self-Healing Polyurethane Elastomer with Excellent Mechanical Properties Based on Phase-Locked Dynamic Imine Bonds, *Polym. Chem.*, 11, 2585-2594, **2020**.
- Li Y., Yang Z., Zhang J., Ding L., Pan L., Huang C., Zheng X., Zeng, C., Lin C. Novel Polyurethane with High Self-Healing Efficiency for Functional Energetic Composites, *Polym. Test.*, 76, 82-89, **2019**.
- Wang Z., Yang H., Fairbanks B.D., Liang H., Ke J., Zhu C. Fast Self-Healing Engineered by UV-Curable Polyurethane Contained Diels-Alder Structure, *Prog. Org. Coatings*, 131, 131-136, **2019**.
- Jiang L., Liu Z., Lei Y., Yuan Y., Wu B., Lei J. Sustainable Thermosetting Polyurea Vitrimers Based on a Catalyst-Free Process with Reprocessability, Permanent Shape Reconfiguration and Self-Healing Performance, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 1, 3261-3268, **2019**.
- Xu J., Chen P., Wu J., Hu P., Fu Y., Jiang W., Fu J. Notch-Insensitive, Ulstretchable, Efficient Self-Healing Supramolecular Polymers Constructed from Multiphase Active Hydrogen Bonds for Electronic Applications, *Chem. Mater.*, 31, 7951-7961, **2019**.
- Guan S.W. 100% Solids Polyurethane and Polyurea Coatings Technology, *Coat. World*, 04, 49-58, **2003**.
- Iqbal N., Sharma P., Kumar D., Roy P., Protective Polyurea Coatings for Enhanced Blast Survivability of Concrete, *Constr. Build. Mater.*, 175, 682-690, **2018**.
- Nagaraj S., Babu S.K. Protective Polyurea Coating for Enhanced Corrosion Resistance of Sole Bars in Railway Coaches. *Mater. Today Proc.*, 27, 2407-2411, **2019**.
- Ping L., Jing L., Mingliang M., Yilong, S. Research on Seawater Corrosion Resistance of Spray Polyurea Protective Coating, *Mater. Sci. Eng.*, 436, 012017, **2018**.
- Dai L.H., Wu C., An F.-J., Liao S.S. Experimental Investigation of Polyurea-Coated Steel Plates at Underwater Explosive Loading, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 1264276, **2018**.
- Garcia S.J. Effect of Polymer Architecture on the Intrinsic Self-Healing Character of Polymers, *Eur. Polym. J.*, 53, 118-125, **2014**.

24. Dry, C. Passive Tuneable Fibers and Matrices, *Int. J. Mod. Phys. B*, 6, 2763–2771, **1992**.
25. De Gennes P.G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *J. Chem. Phys.*, 55, 572–579, **1971**.
26. Wool R.P., O'Connor K.M., A Theory Crack Healing in Polymers, *J. Appl. Phys.*, 52, 5953–5963, **1981**.
27. Li T., Zhang C., Xie Z., Xu J., Guo B.H., A Multi-Scale Investigation on Effects of Hydrogen Bonding on Micro-Structure and Macro-Properties in a Polyurea, *Polymer*, 145, 261–271, **2018**.
28. Chen T., Fang L., Li X., Gao D., Lu C., Xu Z., Self-Healing Polymer Coatings of Polyurea-Urethane/Epoxy Blends with Reversible and Dynamic Bonds, *Prog. Org. Coat.*, 147, 105876, **2020**.
29. Hia I.L., Vahedi V., Pasbakhsh P. Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications, *Polym. Rev.*, 56, 225–261, **2016**.
30. Willocq, B., Odent, J., Dubois, P., Raquez, J.-M. Advances in Intrinsic Self-Healing Polyurethanes and Related Composites, *RSC Adv.*, 10, 13766–13782, **2020**.
31. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X. Self-Healing Mechanisms in Smart Protective Coatings: A Review, *Corros. Sci.*, 144, 74–88, **2018**.
32. Ullah H., Azizli K.A.M., Man Z.B., Ismail M.B.C., Khan M.I. The Potential of Microencapsulated Self-Healing Materials for Microcracks Recovery in Self-Healing Composite Systems: A Review, *Polym. Rev.*, 56, 429–485, **2016**.
33. Sun D., Zhang H., Tang X.-Z., Yang J. Water Resistant Reactive Microcapsules for Self-Healing Coatings in Harsh Environments, *Polymer*, 91, 33–40, **2016**.
34. Thorne M.F., Simkovic F., Slater A.G. Production of Monodisperse Polyurea Microcapsules Using Microfluidics, *Sci. Rep.*, 9, 17983, **2019**.
35. Gite V.V., Tatiya P.D., Marathe R.J., Mahulikar P.P., Hundiwal D.G., Microencapsulation of Quinoline as a Corrosion Inhibitor in Polyurea Microcapsules for Application in Anticorrosive PU Coatings, *Prog. Org. Coatings*, 83, 11–18, **2015**.
36. Njoku C.N., Bai W., Arukalam I.O., Yang L., Hou B., Njoku D.I., Li Y. Epoxy-Based Smart Coating with Self-Repairing Polyurea-Formaldehyde Microcapsules for Anticorrosion Protection of Aluminum Alloy AA2024, *J. Coat. Technol. Res.*, 17, 797–813, **2020**.
37. Zhou J., Xu W., Wang Y.-N., Shi B. Preparation of Polyurea Microcapsules Containing Phase Change Materials in a Rotating Packed bed, *RSC Adv.*, 7, 21196–21204, **2017**.
38. Guang-Long Z., Xiao-Zheng L., Zhi-Cheng T., Li-Xian S., Tao Z. Microencapsulation of n-Hexadecane as a Phase Change Material in Polyurea, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 20, 90–93, **2004**.
39. Williams H., Trask R., Knights A., Bond I. Biomimetic Reliability Strategies for Self-Healing Vascular Networks in Engineering Materials, *J. R. Soc. Interface*, 5, 735–747, **2008**.
40. An S., Lee M.W., Yarin A.L., Yoon S.S., A Review on Corrosion-Protective Extrinsic Self-Healing: Comparison of Microcapsulebased Systems and Those Based on Core-Shell Vascular Networks, *Chem. Eng. J.*, 344, 206–220, **2018**.
41. Toohey, K.S., Sottos, N.R., Lewis, J.A., Moore, J., White, S. Self-Healing Materials with Microvascular Networks, *Nat. Mater.*, 6, 581–585, **2007**.
42. Qamar I.P.S., Sottos N.R., Trask R.S. Grand Challenges in the Design and Manufacture of Vascular Self-Healing, *Multi-funct. Mater.*, 3, 013001, **2020**.
43. Almutairi M.D., Aria A.I., Thakur V.K., Khan M.A. Self-Healing Mechanisms for 3D-Printed Polymeric Structures: From Lab to Reality, *Polymers*, 12, 1534, **2020**.
44. Sanders P., Young A., Qin Y., Fancey K.S., Reithofer M.R., Guillet-Nicolas R., Kleitz F., Pamme N., Chin J.M. Stereolithographic 3D Printing of Extrinsic Self-Healing Composites, *Sci. Rep.*, 9, 388, **2019**.
45. Wu D.Y., Meure S., Solomon D., Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 479–522, **2008**.
46. Billiet S., Hillewaere X.K.D., Teixeira R.F.A., Du Prez F.E. Chemistry of Crosslinking Processes for Self-Healing Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 34, 290–309, **2013**.
47. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 1. —Brownian Motion in the Equilibrium State, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 2, 74, 1789–1801, **1978**.
48. Prager S., Tirrell M. The Healing Process at Polymer–Polymer Interfaces, *J. Chem. Phys.*, 75, 5194–5198, **1981**.
49. Kim S.M., Jeon H., Shin S.H., Park S.A., Jegal J., Hwang S.Y., Oh D.X., Park J. Superior Toughness and Fast Self-Healing at Room Temperature Engineered by Transparent Elastomers, *Adv. Mater.*, 30, 1705145, **2018**.
50. Wool R.P., Self-Healing Materials: A Review, *Soft Matter*, 4, 400–418, **2008**.
51. Brochard F., Spreading of Liquid Drops on Thin Cylinders: The “Manchon/Droplet” Transition, *J. Chem. Phys.*, 84, 4664–4672, **1986**.
52. Wool R.P. Chapter 8—Diffusion and autohesion. In Adhesion Science and Engineering, Dillard D.A., Pocius A.V., Chaudhury M., Eds., Elsevier Science B.V: Amsterdam, The

- Netherland, 351–401, 2002.
53. Wojtecki R.J., Meador M.A., Rowan S. Using the Dynamic Bond to Access Macroscopically Responsive Structurally Dynamic Polymers, *Nat. Mater.*, 10, 14–27, **2011**.
54. He M., Chen X., Liu D., Wei D. Two-Dimensional Self-Healing Hydrogen-Bond-Based Supramolecular Polymer Film, *Chin. Chem. Lett.*, 30, 961–965, **2019**.
55. Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L. Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly, *Nature*, 451, 977–980, **2008**.
56. Ionita D., Gaina C., Cristea M., Banabic D. Tailoring the Hard Domain Cohesiveness in Polyurethanes by Interplay Between the Functionality and The Content of Chain Extender, *RSC Adv.*, 5, 76852–76861, **2015**.
57. Tahir M., Heinrich G., Mahmood N., Boldt R., Wießner S., Stöckelhuber K.W., Blending in Situ Polyurethane-Urea with Different Kinds of Rubber: Performance and Compatibility Aspects., *Materials*, 11, 2175, **2018**.
58. Nevejans S., Ballard N., Miranda J.I., Reck B., Asua J.M., The Underlying Mechanisms for Self-Healing of Poly(disulfide)s, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 27577–27583, **2016**.
59. Black S.P., Sanders J.K.M., Stefankiewicz A.R. Disulfide Exchange: Exposing Supramolecular Reactivity Through Dynamic Covalent Chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 43, 1861–1872, **2014**.
60. Formoso E., Asua J.M., Matxain J.M., Ruipérez F. The Role of Non-Covalent Interactions in the Self-Healing Mechanism of Disulfide-Based Polymers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 18461–18470, **2017**.
61. Javierre E. Modeling Self-Healing Mechanisms in Coatings: Approaches and Perspectives, *Coatings*, 9, 122, **2019**.
62. Nunes R.W., Martin J.R., Johnson J.F. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers, *Polym. Eng. Sci.* 22, 205–228, **1982**.
63. Balani K., Verma V., Agarwal A., Narayan R., Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers. In *Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective*, John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, 329–344, **2014**.
64. Shrivastava A., 1—Introduction to Plastics Engineering. In *Introduction to Plastics Engineering*, Shrivastava, A., Ed., William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA, 1–16, **2018**.
65. Qu Q., Wang H., He J., Qin T., Da Y., Tian X., Analysis of the Microphase Structure and Performance of Self-Healing Polyurethanes Containing Dynamic Disulfide Bonds, *Soft Matter*, 16, 9128–9139, **2020**.
66. Li T., Zheng T., Han J., Liu Z., Guo Z.X., Zhuang Z., Xu J., Guo B.H. Effects of Diisocyanate Structure and Disulfide Chain Extender on Hard Segmental Packing and Self-Healing Property of Polyurea Elastomers, *Polymers*, 11, 838, **2019**.
67. Zhang L., Wang D., Xu L., Zhang X., Zhang A., Xu Y.A., Highly Stretchable, Transparent, Notch-Insensitive Self-Healing Elastomer for Coating, *J. Mater. Chem. C*, 8, 2043–2053, **2020**.
68. Stukalin E.B., Cai L.H., Kumar N.A., Leibler L., Rubinstein M. Self-Healing of Unentangled Polymer Networks with Reversible Bonds, *Macromolecules*, 46, 7525–7541, **2013**.
69. Ying H., Zhang Y., Cheng J., Dynamic Urea Bond for The Design of Reversible and Self-Healing Polymers, *Nat. Commun.*, 5, 3218, **2014**.
70. Liu J., Li Y., Influence of 12Cr1MoV Material on Tissue Properties at High Temperature and Long Operating Time, *Processes*, 10, 192, **2022**.
71. Das S., Cox D.F., Wilkes G.L., Klinedinst D.B., Yilgor I., Yilgor E., Beyer F.L., Effect of Symmetry and H-bond Strength of Hard Segments on the Structure-Property Relationships of Segmented, Nonchain Extended Polyurethanes and Polyureas, *J. Macromol. Sci. Part B*, 46, 853–875, **2007**.
72. Ma Y., Zhang Y., Liu J., Ge Y., Yan X., Sun Y., Wu J., Zhang P., GO-modified Double-Walled Polyurea Microcapsules/Epoxy Composites for Marine Anticorrosive Self-Healing Coating, *Mater. Des.*, 189, 108547, **2020**.
73. Li T., Xie Z., Xu J., Weng Y.X., Guo B.H., Design of A Self-Healing Cross-Linked Polyurea with Dynamic Cross-Links Based on Disulfide Bonds and Hydrogen Bonding, *Eur. Polym. J.*, 107, 249–257, **2018**.

## واژه‌های کلیدی:

واهلش تنش،  
اصل انطباق زمان-دما،  
پدیده‌ی تباهی شیمیایی،  
آزمون پیرش شتاب یافته،  
پیش‌بینی طول عمر

# تحلیل و بازنگری بر روش‌شناسی مدل‌های ریاضی، به‌منظور پیش‌بینی طول عمر قطعات لاستیکی به‌ویژه در درزگیرهای لوله‌های پلاستیکی

علی عباسیان<sup>۱</sup>، سیدحمیدرضا صباغی<sup>۲\*</sup>

۱ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، عضو هیئت علمی

۲ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

## چکیده ...

رویکرد مدل WLF به‌منظور پیش‌بینی طول عمر کارایی بسیار، زمانی که بسیار تحت پدیده پیرش (Ageing) فیزیکی-مکانیکی است یا به عبارتی تحلیل فرسایش فیزیکی به علت رخداد فرایندهای گرانروکشسان (Visco-Elastic) مانند واهلش تنش (Stress Relaxation)، بسیار مناسب واقع شده است. در این مدل با استفاده از اصل انطباق زمان-دما و انجام آزمون واهلش تنش، از طریق ضریب جابجایی (Shift Factor) طول عمر بسیار پیش‌بینی خواهد شد. اما از آن طرف، هنگامی که فرایندها و سازوکارهای فیزیکی-شیمیایی در بسیار غالب است و هدف آن است که کارایی قطعه در مدت زمان‌های طولانی‌تری بررسی شود، رویکرد مدل Arrhenius به‌طور گسترده جهت تحلیل و بررسی پیش‌بینی طول عمر بسیار با انجام آزمون پیرش شتاب یافته (Accelerated Aging Test) صورت می‌پذیرد. در این گزارش جمع‌بندی روش‌های پیش‌بینی طول عمر کارایی بسیارها به‌خصوص لاستیک‌ها در کاربرد «درزگیر» با استفاده از دو مدل ریاضی WLF و Arrhenius در آزمون واهلش تنش آورده شده است. کاربرد اصلی هدف این گزارش پیش‌بینی طول عمر آب‌بندهای لاستیکی لوله‌های پلاستیکی در کاربردهای مختلف است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

hamidrezasab@gmail.com

## ۱ مقدمه

در تولید قطعات لاستیکی برای کاربردهای صنعتی همیشه این پرسش هست که طول عمر محصولات لاستیکی در کاربردهای موردنظر چقدر دوام خواهند داشت؟ به طور کلی طول عمر درزگیرها و واشرهای لاستیکی وابسته به برهم‌کنش بسیار با محیط اطراف (دما، فشار و عوامل شیمیایی، ازون و پرتو فرابنفش) و نیز تغییرات مشخصه‌های ذاتی لاستیک با گذشت زمان است [۱]. انتظار می‌رود که طول عمر لوله‌های پلاستیکی در کاربردهای زیرساختی بیش از ۱۰۰ سال باشد. طبیعتاً درزگیرهای لاستیکی هم که برای آب‌بندی این لوله‌ها در صنعت آب و فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند مطلوب است که چنین عمری داشته باشند یا حداقل تفاوت عمرشان تغییر مهمی در فرایند نگه‌داری لوله به لحاظ هزینه و زمان ایجاد نکند. از این رو لازم است قبل از نصب، همگی درزگیرهای ساخته شده در برابر شرایط محیطی ذکر شده عمر قابل قبولی داشته باشند. قبل از اتصال درزگیر با لوله، طول عمر و کارایی درزگیر باید مطابق با استانداردهای مناسب و دستورالعمل‌های سازنده مشخص شود. با توجه به طیف وسیعی از سازوکارهای وادادگی احتمالی برای مواد لاستیکی باید اطمینان یافت که درزگیرها در طول عمر لوله تحت تأثیر هیچ یک از سازوکارهای وادادگی و نمی‌دهند. تجربه تا به امروز نشان داده است که، درزگیر لوله‌ها باید طوری طراحی و تولید شوند که بعد از اعمال نیروی فشاری، حداقل تا ۵۰ سال دچار وادادگی نشوند؛ و همچنین نیز انتظار کارایی مفید آن‌ها تا ۱۰۰ سال از ناحیه صنعت‌گر انتظار غیرمعمولی نخواهد بود [۲]. از آن‌جا که کوچکترین نقص در درزگیرها منجر به اختلال در عملکرد و عمر کارایی لوله‌ها می‌شود؛ بنابراین، پیش‌بینی طول عمر یک فراورده لاستیکی، در مرحله‌ی طراحی، از اهمیت زیادی برخوردار است. معمولاً قطعات لاستیکی در طی مدت‌زمان کارایی و خدمات‌دهی‌شان، در معرض یک یا حتی چندین عامل تخریب و وادادگی قرار می‌گیرند. در جدول ۱ به شماری از این عوامل به تفکیک اشاره شده است.

به طور کلی بحث ماندگاری درزگیرهای لاستیکی توسط بسیاری از استانداردهای مختلف بررسی شده است و به عنوان نمونه در گزارشی که در پیش‌گفتار استاندارد استرالیا AS1646-2007، حلقه‌های اتصال لاستیکی برای کاربردهای تأمین آب، فاضلاب و زه‌کشی آمده است داریم:

"سوابق موجود نشان می‌دهد تعداد زیادی از درزگیرهای لاستیکی مورد استفاده در تأسیسات آب‌رسانی تا ۱۰۰ سال خدمات عالی ارائه داده‌اند. با این حال، عمر برخی از حلقه‌های

لاستیکی در خطوط لوله و فاضلاب به‌خاطر حمله‌های میکروبی و باکتریایی به میزان کمتری گزارش شده است. (به طور کلی درزگیر لوله‌های آب و فاضلاب در معرض حملات میکروبی و عوامل میکروبی‌شناختی هستند، درزگیرهای NR بیشتر در معرض این حملات هستند و این عوامل از عمر کارایی این لاستیک‌ها می‌کاهند و باعث تخریب آن‌ها خواهند شد. مشاهدات نشان می‌دهد که این اتفاق پس از مهاجرت پاداکسندها اتفاق می‌افتد. استاندارد ISO 846 مقاومت پلاستیک‌ها را در برابر باکتری‌ها و میکروب‌ها بررسی می‌کند و می‌توان این استاندارد را به لاستیک‌ها هم تعمیم داد. اما استاندارد انگلیسی BS 7874، تخریب میکروبی لاستیک‌های حلقه‌ای (O-ring) اتصالات لوله را بررسی کرده است. اما در کل بررسی عوامل میکروبی‌شناختی روی قطعات بسیاری در بلندمدت کار آسانی نیست [۱].) بنابراین باید تشخیص داده شود هنگامی که حلقه‌های لاستیکی یا درزگیرها برای استفاده در جایی که حملات ریزجانداران (Micro-organism) بسیار است در نظر گرفته می‌شوند، روش پیش‌بینی خاصی ممکن است لازم باشد تا بتوان عدم تأثیر این باکتری‌ها بر لاستیک را تضمین کند. تحقیقات بعدی نشان داد که حملات زیست‌شناختی فقط در درزگیرهای لاستیک طبیعی NR مشاهده شده است و بیشتر این وادادگی‌ها پس از مهاجرت و تخلیه پاداکسندها اتفاق می‌افتد. به همین خاطر از سال ۱۹۷۰، غلظت حداقلی از ترکیب به‌خصوص پاداکسندها برای خدمات‌دهی بهتر درزگیرهای آب و فاضلاب مشخص شده است تا درزگیرهای NR ساخته شده با ترکیب غلظتی پاداکسندها بتوانند در برابر حملات زیست‌شناختی ماندگار باشند. همچنین شواهد نشان می‌دهند که با اعمال این مهم طول عمر مورد انتظار درزگیرها مانند آنچه که در استاندارد سال ۲۰۰۷ آمده است (۱۰۰ سال) همچنان معتبر است.

با توجه به موارد جدول ۱ عوامل موثر بر عمر قطعات لاستیکی و تخریب آن‌ها شناخته شده است، در این مقاله پیش از ورود به مبحث چگونگی پیش‌بینی طول عمر و کارایی مورد انتظار درزگیرها، به احتمالات و موارد مختلف که منجر به وادادگی (Failure) درزگیرهای لاستیکی می‌شوند، در بخش ۱-۱ اشاره خواهد شد. اما نتیجه‌ای که از جدول ۱ برای کاربرد درزگیر لاستیکی لوله‌های آب می‌توان گرفت به شرح زیر است:

- تأثیر ریزجانداران: بررسی درازمدت ممکن نیست و در کوتاه مدت فقط برای کائوچوی طبیعی تأثیر دارد.

تأثیر رطوبت: برای کائوچوهای غیرقطبی متداول تأثیرگذار نیست.

- عوامل شیمیایی: از آن‌جا که لاستیک‌ها، بسیارهایی هستند که توسط افزودنی‌های شیمیایی پخت می‌شوند و از طریق

جدول ۱ عوامل تخریب احتمالی قطعات لاستیکی که در کاربردهای مختلف مشاهده شده است [۲].

عوامل	تأثیر یا طریقه‌ی پیرش	توضیح
دما	گرما-اکسایش، مهاجرت افزودنی‌ها، اتصالات عرضی	دمای کم (زیر دمای محیط) به معنای واقعی، عامل تخریب محسوب نمی‌شود و تنها اثرات فیزیکی موقتی را روی خواصی نظیر سفتی، شکنندگی، و بازیابی از کرنش نشان می‌دهد. اما دمای زیاد تخریب اکسایشی و شیمیایی لاستیک را به همراه خواهد داشت.
حمله ازون	عامل محیطی	بسیاری از لاستیک‌ها در معرض حمله ازون قرار دارند اگرچه برخی مانند EPDM از خود مقاومتی نشان می‌دهند. آزمون مقاومت ازونی درزگیرها تحت استاندارد ASI646 می‌تواند بررسی شود. درزگیر لوله‌های نصب شده، به ویژه آن‌هایی که در کاربردهای زیرزمینی هستند در معرض حملات ازونی نیستند.
نور	اکسایش-نوری	نور شامل تابش فراتر از محدوده‌ی مرئی، به ویژه در بازه‌ی فرابنفش UV است. موج کوتاه UV مضرترین عامل نوری برای بسپارها است، اما طول‌موج‌های بلندتر ممکن است بر رنگ‌دانه‌ها تأثیر بگذارد و منجر به افزایش دما شود.
تابش یونشی (Ionising Radiation)	اکسایش-رادویوی، اتصالات عرضی	تابش و پرتوهای یونشی شامل اشعه‌های X، گاما و ذرات مختلف زیراتمی دیگر است. معمولاً این عامل فقط در کاربردهای خاص و ویژه مشاهده می‌شود.
رطوبت	آب‌کافت (Hydrolysis)، به فرایند گسسته شدن یک مولکول در واکنش با آب گفته می‌شود.	رطوبت می‌تواند در بسیاری از مواد منجر به آب‌کافت و در نتیجه نرم‌شدگی ماده شود.
سیال‌ها (گازها، مایعات، بخارها)	تخریب شیمیایی، تورم، خروج افزودنی‌ها، ترک‌خوردگی	سیال‌ها طیف وسیعی از مواد شیمیایی را در حالت گاز یا مایع شامل می‌شوند و از طرق مختلف با لاستیک در تماس هستند. سیال‌ها ممکن است جذب یا استخراج شوند و منجر به تورم و یا تأثیرات شیمیایی شوند.
ریز-جانداران	تجزیه، حمله‌ی مکانیکی	آسیب‌های ناشی از ریزجانداران به طور کلی ناچیز است، اما درزگیرهای لاستیکی لوله‌های فاضلاب مستعد حملات اینچنینی بوده و باید مقاومت آن‌ها بررسی شود.
تنش مکانیکی	خستگی، خزش، واهلش تنش، مانایی، سایش، وادادگی چسبی	تمامی موارد بالا در قالب عوامل محیطی بوده و عموماً در خواص فیزیکی لاستیک تأثیرگذارند. اما این عوامل حاضر که همگی یک تنش در آن‌ها اعمال شده است، افت خواص فیزیکی را در گذشت زمان تسریع می‌کنند.
تنش الکتریکی	گسیختگی موضعی	در کاربردهای مخصوص برقی، اختلاف ولتاژ منجر به بروز تنش‌های الکتریکی در داخل ماده عایق می‌شود.

در مقالات که مستقیماً لاستیک به‌خاطر عوامل شیمیایی دچار وادادگی شده باشد موجود نیست (بجز کاربردهای فاضلاب) [۲]. در مورد لوله‌های آب و فاضلاب نصب‌شده در زمین آلوده احتمال وادادگی درزگیر ممکن است و باید به‌منظور جلوگیری از آن ناحیه اتصال درزگیر با لوله را با پوششی محافظت کرد. - جذب روغن: لاستیک‌ها در تمامی انواع مختلفشان، طیف گسترده‌ای از پاسخ به روغن‌ها را نشان می‌دهند. ارزیابی پاسخ و واکنش یک پلیمر به روغن، کاملاً به خود بستر پلیمر و افزودنی‌های مورد استفاده در آمیزه و نوع روغن بستگی دارد. معمولاً در بیشتر موارد بسپار با جذب روغن از خود واکنش نشان می‌دهد، این جذب منجر می‌شود که لاستیک (بسپار)

عوامل پخت در بین زنجیره‌های آن‌ها اتصالات عرضی شکل می‌گیرد، با گذشت زمان در اثر عوامل محیطی زنجیره‌های بسپار می‌شکنند. در اثر این عوامل زنجیره‌های بسپار دچار پدیده‌ی واهلش می‌شوند که این پدیده می‌تواند مستقیماً بر روی خواص مکانیکی لاستیک اثر منفی بگذارد. لاستیک‌ها به‌طور کلی مقاومت خوبی در برابر طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی نشان می‌دهند اما برخی از لاستیک‌ها ممکن است به‌خاطر کاربردهای فاضلابی مستعد حمله برخی مواد شیمیایی باشند و در برابر این مواد آسیب‌پذیر باشند. با این حال، از آن‌جا که مساحت سطحی از درزگیرها که به لوله متصل است بسیار کوچک است تأثیرات این عوامل می‌تواند حداقل باشد. تا این لحظه گزارشی

بررسی کند، در حالی که خزش در تغییر شکل درزگیر و به تبع آن توزیع تنش در درون درزگیر اثرگذار است [۵]. یکی از روش‌های پرکاربرد به‌منظور تخمین طول عمر درزگیرهای لاستیکی روش یا تحلیل اجزای محدود غیرخطی با استفاده از معادلات گرانیروکشسان [۵] از طریق نرم‌افزارهایی مانند Abaqus است. تحلیل اجزای محدود مدل‌سازی یا به عبارت دقیق‌تر شبیه‌سازی سطح مقطع‌های ساده و حتی پیچیده درزگیر را فراهم می‌آورد و از همین رو برای برآورد و پیش‌بینی تغییرات توزیع تنش در درون هندسه پیچیده درزگیر و تأثیر این نیروها بر کارایی درزگیر کاملاً مفید واقع شده است. در مدل‌های اجزای محدود سطح درزگیر و تمامی وجه‌های آن باید کاملاً صاف و بدون اعوجاج فرض شود و مهم‌ترین ویژگی یا مشخصه کلیدی به‌منظور مدل‌سازی دقیق طول عمر درزگیر ایستا (Static Seal) داده‌های موادی (Material Data) لاستیک است [۵]. اگرچه که بسیاری از کارشناسان در عمل اجزای به‌خصوصی را بر روی درزگیر مدل کرده‌اند، اما هنوز هیچ‌کس نتوانسته است که مدل اجزای محدود یکپارچه و همگون بر روی هندسه درزگیر اعمال کند تا کاملاً بتواند عمر درزگیر را شبیه‌سازی کند از همین رو این روش تاکنون استفاده‌ی صنعتی برای پیش‌بینی طول عمر ندارد.

### ۱-۱ فرایندهای واهلش

هنگامی که کرنشی ثابت به نمونه‌ای لاستیکی تحمیل می‌شود، نیرویی که برای نگهداشتن لاستیک در آن کرنش مشخص اعمال شده است با گذشت زمان کاهش می‌یابد و این پدیده واهلش تنش نام دارد. به طور کلی علت پدیده واهلش تنش می‌تواند ایجاد فرایندهای فیزیکی یا شیمیایی در بستر لاستیک باشد و حتی گاهی در شرایط معمول هر دو این فرایندها به‌صورت هم‌زمان مشاهده شده است. با این وجود، همان‌طور که بعداً مشخص خواهد شد (شکل ۱) در دماهای کم یا بازه‌های زمانی کوتاه (منظور زمان کار نمونه است و با زمان واهلش اشتباه نشود!)، فرایندهای فیزیکی بیشتر بر پدیده‌ی واهلش تنش غالب است؛ در حالی که در بازه‌های زمانی بلندمدت یا دماهای زیاد فرایندهای شیمیایی بر پدیده‌ی واهلش تنش تأثیرگذار است [۶]. پدیده‌ی واهلش تنش می‌تواند در سه آزمون مختلف اعم از فشاری، کششی و برشی بررسی شود که از این بین، آزمون فشاری بیشترین اهمیت را در تخمین طول عمر واشرها و درزگیرهای لاستیکی در صنعت لوله و اتصالات دارا است. برای شفاف شدن بروز واهلش شیمیایی و فیزیکی در پدیده‌ی واهلش تنش هر دو این فرایندها به‌صورت مجزا بحث خواهد شد:

الف) فرایند واهلش فیزیکی: واهلش فیزیکی دربردارنده‌ی

متورم شده و خواص مکانیکی آن افت کند. انتظار نمی‌رود که درزگیر لوله‌های آب که در معرض روغن هستند از طریق سازوکار تورم دچار وادادگی شوند، اما درزگیر لوله‌های فاضلاب نمی‌توانند طولانی مدت در معرض روغن باشند. به‌طورکلی برای کاربردهایی که مقاومت در برابر جذب روغن بسیار مهم است و درزگیر لوله باید کاملاً نسبت به روغن مقاوم باشد؛ درزگیر لاستیکی از جنس نیتریل می‌تواند مفید واقع شود و البته بهتر است که روی درزگیر با پوششی ضدروغن باز پوشانده شود که روغن نفوذ نکند؛ وگرنه از عمر درزگیر به شدت می‌کاهد [۳].

- تأثیر جریان الکتریکی و تابش یونشی که برای لوله‌های آب و فاضلاب تأثیرگذار نیست.

از این رو مطالعه‌ی حاضر با توجه به اهمیت تنش‌های مکانیکی و دما و نور، با معرفی دو مدل پیش‌بینی طول عمر فرآورده‌های لاستیکی (مدل آرنیوسی-مدل WLF) به بررسی عمر کارآمد آن‌ها خواهد پرداخت. در ادامه جهت پیش‌بینی طول عمر درزگیرهای لاستیکی در بخش ۱-۲ به این مهم اشاره می‌شود که در کاربرد درزگیرهای لاستیکی مهم‌ترین عامل در جهت وادادگی لاستیک‌ها پدیده گرانیروکشسان «واهلش تنش» است. اصل انطباق زمان-دما به کمک معادله WLF جهت واهلش فیزیکی، و رویکرد آرنیوسی به کمک معادله Arrhenius جهت واهلش شیمیایی است (موضوع واهلش فیزیکی یا شیمیایی در بخش ۱-۲ و ۱-۶ بحث شده است).

یکی دیگر از روش‌های ریاضی برای پیش‌بینی طول عمر قطعات بسپاری، حل معادلات گرانیروکشسان در لاستیک‌ها است که برپایه‌ی مدل‌های پدیده گرانیروکشسان (Viscoelastic Phenomena) بنا شده‌اند [۴]؛ از جمله پرکاربردترین روش‌ها برای حل این نوع معادلات استفاده از روش اجزای محدود یا FEM است. پدیده گرانیروکشسانی یا Viscoelasticity (ویژگی یا خاصیت ذاتی مواد لاستیکی و پلاستیکی است که زنجیره‌های بسپار، تحت اعمال نیرو دچار تغییر شکل (Deformation) و حرکت می‌شوند). رفتار وابسته-به زمان (Rate-Dependent) است که در مواد بسپاری بیشتر در دو نوع پدیده‌ی «واهلش تنش Stress Relaxation» و «خزش Creep» خود را نشان می‌دهد. واهلش تنش عبارت است از افت تنش اعمالی با گذشت زمان تحت کرنش ثابت در حالی که خزش، ناشی از افزایش کرنش قطعه بسپاری تحت تنش ثابت است. هر دو نوع این پدیده‌ها در کاربردهای مختلف مواد بسپاری می‌توانند در میزان کارایی و خدمت‌دهی قطعه اثرگذار باشند؛ آزمون واهلش تنش فشاری می‌تواند طول عمر پیرش درزگیرهای لاستیکی را



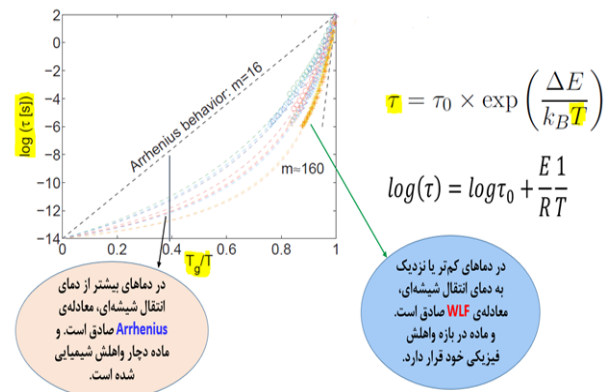
## ۱-۲ بررسی احتمال و پتانسیل وادادگی لاستیک‌ها

ترک‌زایی تنش محیطی: مواد بسیاری معمولاً هنگامی که تحت تنش کششی ثابت هستند، در مجاورت مواد شیمیایی دچار ترک‌خوردگی می‌شوند. ترکیب عوامل محیطی-شیمیایی و تنش کششی منجر به ترک‌زایی در لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها خواهد شد. از آنجایی که درزگیر لوله‌های پلاستیکی اغلب اوقات تحت تنش فشاری هستند تا کششی (موارد ۷ و ۸)، بنابراین این پدیده رخ نخواهد داد.

مانایی فشاری: مانایی فشاری مشخصه‌ای از لاستیک‌ها است و عبارت است از میزان کرنش دائمی باقی‌مانده در نمونه پس از حذف نیرو. هنگامی که لاستیک برای مدت زمانی مشخص بین دو صفحه موازی فشرده می‌شود، پس از حذف اعمال فشار مقدار بازیابی آن ارزیابی خواهد شد. این آزمون نسبتاً کوتاه‌مدتی است (نمونه معمولاً به مدت ۳ روز تحت فشار قرار می‌گیرد) و می‌تواند در شرایط محیطی مختلف انجام شود. مانایی فشاری مانند آزمون واهلش تنش نیست؛ چراکه در آزمون مانایی فشاری لاستیک به میزان بسیار بیشتری نسبت به نیروی اولیه‌اش فشرده می‌شود، در حالی که در آزمون واهلش تنش این طور نیست؛ البته اگر تمام خواص دیگر بدون تغییر باشند [۷]. به همین دلیل باید این نکته را خاطرنشان کرد که در کاربرد درزگیر لاستیکی لوله‌های پلاستیکی، از آنجا که درزگیرها برای اتصال با لوله هیچ‌گاه در مقادیر زیاد فشرده نمی‌شوند (بیشتر از ۶۰ درصد) و همچنین میزان افت نیرو در پدیده‌ی واهلش تنش بسیار کندتر از پدیده‌ی مانایی فشاری است؛ از همین رو آزمون مانایی فشاری جهت تحلیل وادادگی درزگیرها در کاربرد لوله‌های پلاستیکی مناسب نبوده و نیاز به تحلیل آزمون واهلش تنش است [۸]. [۶]. اما در کل هرچه میزان جهندگی لاستیک زیاد باشد یا به عبارتی مانایی فشاری آن کم باشد، برای کاربردهای درزگیری و اتصالات لوله بسیار مناسب است و دیرتر منجر به وادادگی لاستیک خواهد شد.

واهلش تنش Stress Relaxation: از بین موارد گفته‌شده یکی از مهم‌ترین عوامل در بررسی زمان کارایی قطعات لاستیکی آزمون واهلش تنش است، در این جا به توضیح و بررسی نحوه پیش‌بینی طول عمر درزگیرها توسط آزمون واهلش تنش خواهیم پرداخت.

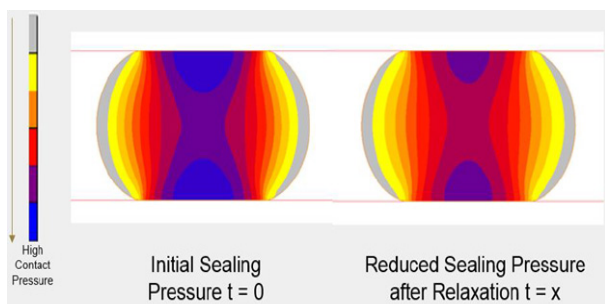
الف) توصیف: هنگامی که لاستیکی بین دو سطح فشرده می‌شود مانند آن چیزی که در اتصالات لوله است، لاستیک در برابر دو سطح از خود مقاومت نیرویی برومی‌دهد. حال لاستیک به‌خاطر خصوصیات گرانتروکشسانی‌اش (Viscoelasticity) کاهش این نیرو با گذشت زمان را نشان خواهد داد.



شکل ۱ با توجه به شکل، صادق بودن مدل WLF و Arrhenius براساس دمای انتقال شیشه‌ای نشان داده شده است [۴].

بازجهت‌یافتگی (Reorientation) مولکول‌های لاستیک تحت کرنش، همراه با بازآرایی گوریدگی‌های (Entanglements) زنجیر تحت نیرو است که این بازیابی و مقاومت زنجیره‌ها در برابر کرنش اعمال شده جهت حفظ حالت اولیه خود، به‌صورت حرکت‌های زنجیره آزاد نمایان خواهد شد. بعلاوه، در لاستیک‌های پر شده این واهلش به‌صورت شکستن پیوندها بخاطر نیروهای واندروالس بین ذره‌های پرکننده (شبکه پرکننده)، یا شکستن پیوندها بین زنجیر و پرکننده (برهم‌کنش بسیار-پرکننده) مشاهده شده است. واهلش فیزیکی به دمای مورد استفاده و تحرک زنجیرها وابسته است. نزدیکی دمای کار (Service Temperature) به دمای انتقال شیشه‌ای لاستیک، معمولاً مهم‌ترین عامل برای غالب بودن یا نبودن واهلش فیزیکی است که در ادامه به آن اشاره خواهد شد. همچنین چگالی اتصالات عرضی لاستیک بر آهنگ واهلش تأثیرگذار است و هرچه میزان اتصالات عرضی لاستیک بیشتر باشد واهلش فیزیکی دیرتر رخ خواهد داد.

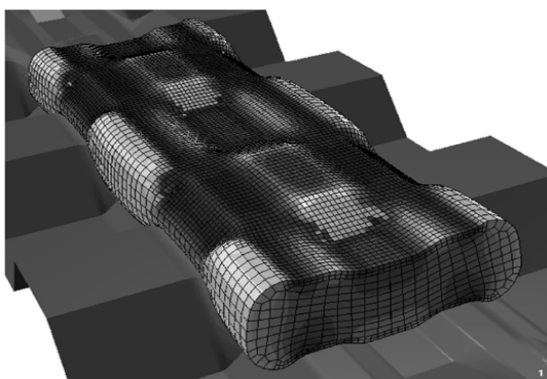
ب) واهلش شیمیایی: در دماهای زیاد و بازه‌های زمانی بلندمدت، فرایند واهلش شیمیایی کاملاً بر واهلش فیزیکی غالب است؛ چه سازوکارهایی که منجر به واهلش شیمیایی می‌شود عبارتند از واکنش‌های گرمایی و گرما-اکسایشی زنجیره‌های بسیار که در واقع گسستگی اتصالات لاستیک را در پی دارد. گسستگی زنجیره‌ها، چگالی رشته‌های شبکه (Network Strands) را کاهش می‌دهد و این مهم منجر به ایجاد زنجیره‌های جدید با انتهای آزاد مختلف خواهد شد [۶] که خروجی آن افت تنش ذخیره شده درون ماده است که در نهایت منجر به وادادن قطعه‌ی ساخته شده می‌شود.



شکل ۲ این نمودار توسط تحلیل اجزای محدود ابرکشسان دوبعدی (2-D hyperelastic FEA) برای درزگیر حلقوی به دست آمده است. سمت چپ درزگیر در حالت ابتدایی نصب قرار دارد و دارای بیشترین میزان فشار تماسی یا همان نیروی آب‌بندی است، و درزگیر سمت راست بعد از گذشت زمان به خاطر پدیده‌ی واهلش تنش دچار افت فشار تماسی شده است [۷].

می‌کند. نمونه بین دو صفحه‌ی پهن فلزی (Platen) قرار گرفته و تا میزان کرنش ثابت فشرده می‌شود. صفحه‌ی فلزی بالایی به یک باطری بار (Load Cell) متصل است که میزان بار را بر روی رایانه نشان می‌دهد [۹].

مدل آرنیوسی برپایه برون‌یابی نتیجه‌های آزمایشگاهی به دست آمده از پیرشدگی شتاب‌یافته فراورده استوار است. در ابتدا براساس استانداردهای ISO-188 [۱۰] و ASTM-D573 به پیرش شتاب‌یافته لاستیک پرداخته و سپس، روند پیرشدگی آهنگ فروگاهی خواص به صورت تابعی از زمان و شرایط پیرسازی تعیین خواهد شد. در نهایت، با توسعه‌ی مدل ریاضی بر پایه‌ی مدل Arrhenius، به تخمین مدت زمان مورد نیاز به منظور دستیابی به درصد مشخصی از پیرشدگی در شرایط تعدیل یافته نسبت به شرایط واقعی پرداخته خواهد شد. قبل از وارد شدن به این مهم، ابتدا فرایندهای واهلش (Relaxation



شکل ۳ نمودار توزیع تنش تحلیل اجزای محدود ابرکشسان ۳ بعدی برای یک قطعه واشر (Gasket) [۵].

ب) پتانسیل وادادگی: واهلش تنش لاستیک یا به عبارتی این پدیده گرانروکشسان که وابسته به زمان است (Rate Dependent)، نباید باعث ایجاد مشکل در ناحیه اتصالات درزگیرها در لوله‌های فشاری شود. طراحی اتصالات لوله‌های پلاستیکی به شکلی است که فشار آب در داخل لوله باعث افزایش فشار فصل مشترک بین لوله و درزگیر خواهد شد. همچنین فشار خود آب در درون لوله به ایجاد آب‌بندی کمک می‌کند. اما در مورد اتصالات لوله‌های غیرفشاری، نحوه طراحی اتصال و انتخاب ماده هم مهم است و بر خصوصیات واهلش تنش لاستیک تأثیرگذار است. به همین علت در کاربرد لوله‌های غیرفشاری، باید از آمیزه‌های لاستیکی‌ای استفاده شود که از میزان قابل قبولی واهلش تنش برخوردار باشند؛ و همچنین فشار اولیه‌ی زیادی بین درزگیر و لوله وجود داشته باشد و این فشار در کوتاه مدت بسیار سریع افت پیدا نکند. اگرچه پدیده‌ی واهلش به مرور رخ می‌دهد اما به خاطر زیاد بودن فشار اولیه این پدیده کندتر رخ خواهد داد. دو روش مهم برای پیش‌بینی طول عمر درزگیرها با استفاده از آزمون واهلش تنش روش Arrhenius و WLF است.

همان‌طور که مشاهدات نشان داده است به طور کلی در کاربرد درزگیرهای لوله‌های پلاستیکی، هنگامی که نیروی آب‌بندی (Sealing Force) بر واحد سطح (که به آن فشار تماسی (Contact Pressure) هم اطلاق می‌شود) از فشار سامانه در ابتدا آب‌بندی درزگیر کمتر باشد (نیروی فشاری اولیه به میزان ۶۰ درصد افت پیدا کند)، عموماً شاهد نشستی از درزگیر لوله پلاستیکی خواهیم بود [۵]. شبیه‌سازی و اعمال مدل‌هایی نظیر WLF و Arrhenius، برآورد و تخمین بسیار خوبی برای پیش‌بینی این موضوع که درزگیر در کاربرد موردنظر در چه زمانی به میزان افت نیروی آب‌بندی اولیه‌اش به میزان ۶۰ درصد خواهد رسید و دچار نشستی و وادادگی خواهد شد، می‌دهد. در نتیجه برای کاربرد درزگیرهای ایستا (Static Seals) لوله‌های پلاستیکی مهم‌ترین پدیده تأثیرگذار در بحث نشستی و خرابی درزگیر، واهلش فشاری یا Compressive Relaxation است که عموماً دلیل اصلی وادادگی درزگیرها محسوب خواهد شد. این مهم در شکل ۲ و همچنین شکل ۳ قابل مشاهده است.

معمولاً برای انجام آزمون واهلش تنش، این آزمون تحت حالت فشاری و پیوسته صورت می‌پذیرد (Continuous Compression Stress Relaxation). به عنوان نمونه دستگاه لازم در آزمون واهلش پیوسته فشاری با نام «Elastocon- EB 02 Relaxation Tester» است که در شکل ۴ قابل مشاهده است. این دستگاه نیروی وارد از نمونه را به طور پیوسته اندازه‌گیری

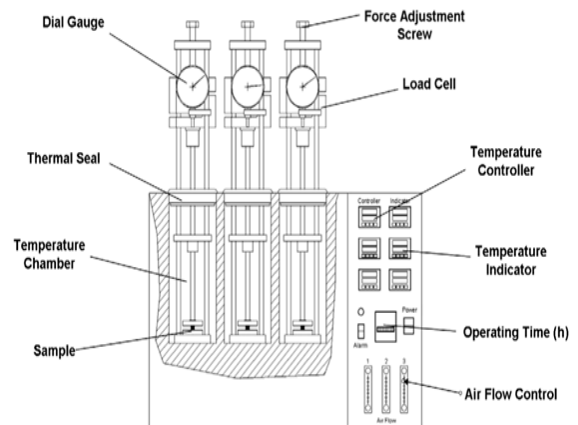
- تغییرات حجم لاستیک در تماس با آب
- بازیابی لاستیک تحت کرنش
- ...

#### ۱-۴ اساس روش شناختی مدل WLF و Arrhenius

قاعده و اساس روش پیش‌بینی طول عمر، شامل تسریع در روند تغییر خاصیت فیزیکی (تغییر خواص در بازه کوتاه مدت) یا شیمیایی (تغییر خواص در بازه بلندمدت) مواد است. این عمل از طریق افزایش دما برای شبیه‌سازی حالت طولانی مدت زمانی (اصل انطباق زمان-دما) به منظور پیش‌بینی کارایی قطعه با اندازه‌گیری خاصیت مربوطه (به‌عنوان مثال میزان آستانه افت نیرو در آزمون واهلش تنش، در حالت گرمایی است [۱۲]). رویه‌های آزمایشی مبتنی بر مدل‌های سینتیکی شناخته‌شده (به‌خصوص معادله‌ی Arrhenius) این امکان را فراهم می‌سازد تا هم‌ارزی مشخصی بین دما و زمان برقرار شود، به عبارت دیگر اساس این دو روش بر پایه‌ی این است که تغییر خاصیت مورد نظر را از طریق دو پارامتر مهم یعنی دما و زمان بررسی نمایند. مزیت این دو مدل در این است که می‌تواند تغییرات فیزیکی یا شیمیایی ماده را در بازه‌های زمانی طولانی‌تری از انجام آزمایش‌های عملی و تجربی فراهم سازند [۱۱].

#### ۱-۵ انتخاب روش

هنگامی که پدیده‌های گرانش و کشسان فرایند غالب در بسیار است (مانند خزش، واهلش تنش و ...)، ماده در حالت جامد است و از همین رو در ابتدای امر دچار وادادگی فیزیکی می‌شود، و مدل WLF تطابق بسیار عالی برای پیش‌بینی طول عمر مواد داشته است. اما در فرسودگی‌های بلندمدت که از هم گسستگی زنجیرهای بسیار اتفاق می‌افتد و علاوه بر وادادگی فیزیکی، وادادگی شیمیایی را هم به دنبال خواهد داشت از مدل Arrhenius برای پیش‌بینی پیرش شیمیایی استفاده خواهد شد. زیرا هنگامی که ماده در حالت جامد قرار دارد و در حال سپری کردن واهلش فیزیکی است (همچنان گسستگی زنجیر اتفاق نیفتاده است) از نظر فیزیکی مولکولی بسیارها، دمای کارکرد بسیار در محیط (T) بسیار کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای اش ( $T_g$ ) است؛ یا به عبارتی نسبت  $T_g$  به T مطابق معادله زمان واهلش بسیارها به یک نزدیک‌تر است و قطعه به سمت پیرش فیزیکی نزدیک‌تر می‌شود. بر همین اساس هنگامی که بسیار در دمای ثابت و کاربرد مشخص به علت گذشت بیش از حد زمان دچار گسستگی زنجیر می‌شود، کاملاً و می‌دهد؛ از همین منظر می‌بایست این حالت را مانند حالتی که دمای کارکرد بسیار،



شکل ۴ دستگاه Elastocon EB ۰٫۲، مورد استفاده در آزمون واهلش تنش فشاری پیوسته یا CSR [۹].

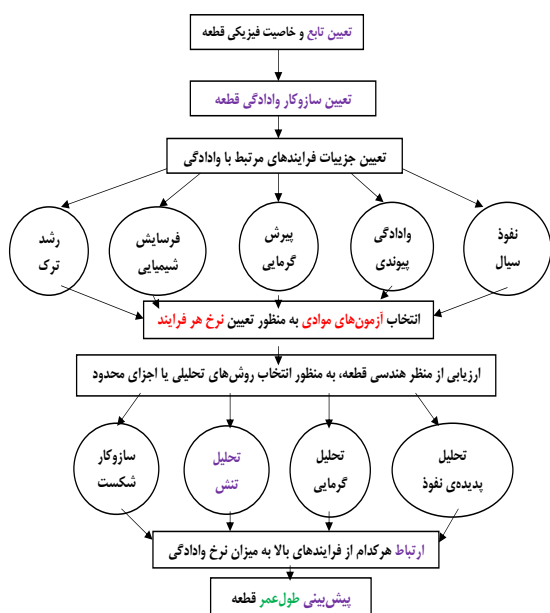
(Process) توضیح داده خواهد شد؛ چرا که دانستن فرایندهای واهلش و تفکیک سازوکار وادادگی آن‌ها به‌طور مشخص از اهمیت بسزایی در جهت تخمین و پیش‌بینی طول عمر لاستیک خواهد داشت.

#### ۱-۳ استانداردهای لازم برای انتخاب ماده موردنظر و بررسی خواص آنی درزگیرهای لاستیکی:

طبیعتاً قبل از برآورد طول عمر هر قطعه‌ای لازم است در آزمون‌های آنی مشخص کرد که آیا در زمان حاضر درزگیر مورد نظر خواص مورد نظر را دارد یا خیر تا بعد به بررسی خواص آن در دراز مدت پرداخته شود که در ادامه توضیح داده می‌شوند: یکی از استانداردهای اولیه برای اتصالات حلقه‌های لاستیکی در کاربرد آب و فاضلاب به تاریخ ۱۹۵۵ بازمی‌گردد (BS 2494). استاندارد ASTM F477 به‌طور ویژه برای کاربرد درزگیرها و اتصالات لاستیکی لوله‌های پلاستیکی در تاریخ ۱۹۷۶، و به دنبال آن ISO 4633 در ۱۹۸۴ و EN 681 در ۱۹۹۶ تدوین شده‌اند. همگی این استانداردها دقیقاً به استانداردهای موادی و خواص فیزیکی آنی [۱۱] لاستیک مورد استفاده در صنعت آب و فاضلاب اشاره دارند که چندی از آن‌ها را می‌توان نام برد:

- سختی
- سفی
- استحکام کششی
- کشامد در نقطه شکست
- مانایی فشاری
- واهلش تنش
- مقاومت ازونی

شد، این قاعده‌ی وادادگی به‌خصوص در درزگیرها، منجر به کاهش سفتی و در نتیجه نشتی در ناحیه‌ی اتصال با لوله خواهد شد. بهترین تابع برای شبیه‌سازی با این پیامد منفی در لوله‌های پلاستیکی، تابع افت نیرو از آزمون واهلش تنش فشاری است. می‌توان روند روش شناختی پیش‌بینی طول عمر لاستیک‌ها را در شکل ۵ مشاهده کرد. برای تخمین طول عمر درزگیر در دمای دلخواه (معمولاً دمای محیط معادل ۲۳ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته می‌شود) و یا بیشینه دمای قابل استفاده درزگیر، با توجه به استاندارد ISO 11346 [۱۴] ابتدا خاصیت فیزیکی را به عنوان متغیری که با زمان افت پیدا می‌کند (که در درزگیرهای لاستیکی همان نیروی آب‌بندی یا فشار تماسی است) انتخاب کرده، و سپس نمودار تغییرات آن با زمان در دماهای مختلف تحت آزمون واهلش تنش فشاری و مطابق با استاندارد ISO 3384 [۱۵] (یا استاندارد ASTM D6147) رسم می‌کنیم. آزمون را در شرایط فشاری ادامه داده تا نیرو به میزان ۵۰ درصد نسبت به نیروی اولیه‌اش کاهش پیدا کند، این مقدار را به عنوان آستانه مقدار افت نیرو در نظر می‌گیریم، زیرا در واقعیت درزگیرهای لاستیکی در میزان ۶۰ تا ۷۰ درصد دچار نشتی می‌شوند [۵] سپس با داشتن نمودار واهلش تنش در حالت فشاری در دماهای مختلف، با استفاده از دو مدل WLF و Arrhenius به تخمین طول عمر قطعه لاستیکی خواهیم پرداخت. قبل از توضیح طریقه پیش‌بینی طول عمر با توجه به این دو مدل، توضیح کوتاهی



شکل ۵ نقشه‌ی راه روش شناختی پیش‌بینی طول عمر، با هدف تخمین دوام یک قطعه لاستیک مهندسی [۱۶].

بسیار بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای‌اش است شبیه‌سازی کرد. در نتیجه وقتی  $T_p > T_g$  است ماده در حال واهلش شیمیایی است و به سمت پیرش شیمیایی می‌رود. برای درک بهتر تفاوت بین پیرش فیزیکی و پیرش شیمیایی به شکل ۱ توجه کنید.

### ۱-۶ فرایند پیرش (Ageing)، آزمون‌های شتاب‌یافته

بسیار حائز اهمیت است که در طول عمر کاری، اتصالات لاستیکی مورد استفاده در لوله‌های پلاستیکی کاملاً آب‌بندی شده باشند. عامل اساسی برای دستیابی به این مهم، این است که قطعه لاستیکی بتواند مشخصات فیزیکی خودش را در بازه‌های زمانی بلند مدت کاملاً حفظ کند یا حداقل از سطح قابل انتظار پایین‌تر نیاید. و این‌ها همگی مستلزم آن است که این خواص در بلند مدت پیش‌بینی شود [۱۲].

به طور کلی فرایند پیرشدگی یک قطعه عبارت است از تغییرات مشخصات فیزیکی آن مانند: کشامد در نقطه شکست، سختی، استحکام شکست، افت نیرو، مانایی فشاری و بررسی دمای انتقال شیشه‌ای و ... با گذشت زمان! [۱۳] در عمل هم از منظر هزینه و هم با در نظر گرفتن خود عامل زمان، غیرممکن است که بتوان با فراهم کردن روند عملیاتی آزمون در یک آزمایشگاه، پاسخ این مشخصات فیزیکی را در بلندمدت پیش‌بینی کرد! به همین علت، ابزار ریاضی مورد نیاز است که بتوان با استفاده از آن‌ها این خواص فیزیکی را در بلندمدت پیش‌بینی کرد، به روند انجام چنین آزمون‌هایی با استفاده از ابزار ریاضی آزمون‌های شتاب‌یافته می‌گویند. در ادامه به توضیح بیشتر دو مدلی که برای پیش‌بینی عمر قطعات لاستیکی استفاده می‌شود می‌پردازیم:

- اصل انطباق زمان-دما با استفاده از معادله Williams-Landel-Ferry (WLF) یا Landel-Ferry  
- معادله Arrhenius

### ۲ روش استفاده از معادلات WLF و Arrhenius برای تخمین رفتار بلندمدت مواد بسپاری

به‌منظور تخمین طول عمر لاستیک، استفاده از نوعی روش برون‌یابی برای اندازه‌گیری داده‌های شتاب‌یافته ضروری است. برون‌یابی کمک می‌کند تا داده‌های تجربی افت خواص فیزیکی ماده، به زمان‌های طولانی‌تر تعمیم داده شود و این مهم مستلزم آن است که تابع متغیر با زمان (یا به عبارتی خاصیت فیزیکی که با زمان تغییر پیدا می‌کند) مشخص شود. به عبارتی اولین قدم برای پیش‌بینی طول عمر لاستیک، انتخاب تابعی از خاصیت فیزیکی آن است که قاعده‌ی وادادگی را به علت افت این خاصیت نشان دهد. همان‌گونه که پیشتر هم بحث

درباره‌ی این دو مدل و ابزار ریاضی خواهیم داشت:

## ۲-۲ معادله Arrhenius

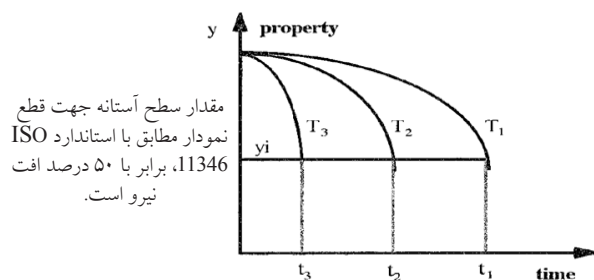
معادله‌ی Arrhenius که در علم شیمی فیزیک بسیار مشهور است از رابطه‌ی زیر پیروی می‌کند:

$$K(T) = B \cdot \exp(-E_a / (R \cdot T)) \quad (2)$$

که در این رابطه  $K(T)$  نرخ سرعت انجام واکنش با واحد  $B, l/min$  یک عدد ثابت،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی  $R, j/mol$  ثابت جهانی /گازها  $8.314 j/(mol.K)$  و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلونین است. با استفاده از این معادله می‌توان پیرش گرما-اکسایشی و یا همان تخریب شیمیایی بسپارها را در غیاب تنش مکانیکی اندازه‌گیری کرد. اما همچنین نیز از طریق این معادله می‌توان تغییرات فیزیکی-شیمیایی ماده تحت تنش را تحلیل کرد و در واقع بین خواص گرانووکشسانی بسپار و فرایند پیرش شیمیایی آن پل زد. برای تخمین طول عمر قطعات بسپاری با استفاده از معادله Arrhenius، مطابق استاندارد ISO 11346 عمل می‌کنیم؛ اما پیش از بیان روش و نحوه تخمین طول عمر نیاز به بیان توضیحاتی است. همان‌گونه که مشخص است می‌توان رابطه‌ی Arrhenius را با استفاده از لگاریتم طبیعی به شکل زیر نوشت:

$$\ln K = \ln B - E_a / (R \cdot T) \quad (3)$$

به منظور پیش‌بینی طول عمر لاستیک توسط رابطه‌ی Arrhenius، نیاز به بیان خاصیتی فیزیکی است (شکل ۶ و شکل ۷) تا آن را بتوان با آهنگ تخریب واکنش ارتباط داد و مدت زمان کارایی و عمر لاستیک را پیش‌بینی کرد؛ چون در کاربرد درزگیرها این نیروی آب‌بندی است که با گذشت زمان کاهش می‌یابد ما درصد افت نیروی به دست آمده از آزمون واهلش تنش را معادل با سرعت واکنش تخریب یا  $K$  در معادله Arrhenius در نظر می‌گیریم. به عبارتی خاصیت انتخابی ما



شکل ۶ تغییر در خاصیت فیزیکی نسبت به زمان در ۳ دمای مختلف. توجه شود که  $T_3 > T_2 > T_1$

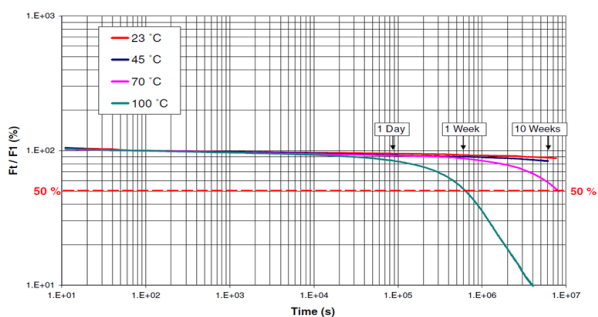
## ۱-۱ اصل انطباق زمان-دما و معادله WLF

همان‌گونه که پیشتر بحث شد تقریباً می‌توان گفت که تمامی مواد به‌خصوص بسپارها تحت تأثیر دو پارامتر مهم یعنی زمان و دما هستند، به عبارتی خواص فیزیکی بسپارها کاملاً تحت تأثیر زمان و دما است. اصل انطباق زمان-دما مفهومی در فیزیک بسپارها است، این اصل مهم به منظور تعیین وابستگی دما-زمان خواص مکانیکی مواد گرانووکشسان از طریق خواص مکانیکی یافت شده در دمای مرجع است. به بیان ساده‌تر اگر مدول کشسان بسپار را به عنوان خاصیت فیزیکی در دمای محیط در نظر بگیریم، می‌دانیم که مدول کشسان بسپار با زمان و دما کاهش می‌یابد؛ حال فرض کنید که بخواهیم همین تغییرات مدول کشسان بسپار را در دمای محیط برای ۱۰ سال آینده بسنجیم، واضح است که هم از منظر هزینه و هم از منظر وقت قادر نخواهیم بود از طریق آزمون به مدت ۱۰ سال تغییرات مدول بسپار را آزمایش کنیم. اصل انطباق زمان-دما بیان می‌دارد که برای مواد گرانووکشسان، زمان و دما با یکدیگر هم‌ارز بوده و می‌توان با افزایش دما و با استفاده از روابط ریاضی، خاصیت فیزیکی بسپار را در زمان‌های طولانی‌تر پیش‌بینی کرد. یعنی می‌توان تغییرات مدول بسپار را این بار به جای دمای محیط، در چند دمای بالاتر بر حسب زمان اندازه گرفت؛ سپس با استفاده از ضریبی با نام  $T_a$  یا عامل جابه‌جایی (Shift Factor)، تمام داده‌های مدول در دمای محیط را (توجه شود که دمای محیط همان دمای مرجع است) به داده‌های مدول در دماهای بالاتر جابه‌جا کرد یا به عبارتی به نموداری با نام منحنی مرجع انتقال داد، و به‌خاطر هم‌ارز بودن این دو پارامتر تغییرات مدول در زمان‌های طولانی‌تر را پیش‌بینی کرد [۴].

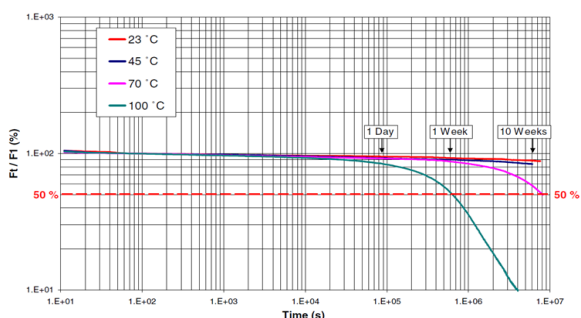
حال سوال مهم این است که مقدار عامل جابه‌جایی یا  $a_T$  چگونه به دست می‌آید؟ Williams-Landel-Ferry رابطه‌ای تجربی برای عامل جابه‌جایی یا ضریب انتقال استنتاج کرده‌اند که این رابطه به‌صورت زیر است:

$$\log(a_T) = \frac{C_1 (T - T_{\text{reference}})}{C_2 + (T - T_{\text{reference}})} \quad (1)$$

متغیرهای  $C_1$  و  $C_2$  اعدادی ثابت و  $T_{\text{ref}}$  دمای مرجع است. برای بسیاری از بسپارها اعداد  $C_1$  و  $C_2$  یکسان بوده و به ترتیب برابر با  $17/4$  و  $51/6$  است، دمای مرجع هم همان دمای انتقال شیشه‌ای در نظر گرفته می‌شود. برای تقریب دقیق‌تر در دمای محیط به‌خصوص برای لاستیک‌ها به [۸] مراجعه شود.



شکل ۸ نمودار واهلش تنش فشاری NR 1 CV [۹].



شکل ۹ نمودار واهلش تنش فشاری NR 2 SEV [۹].

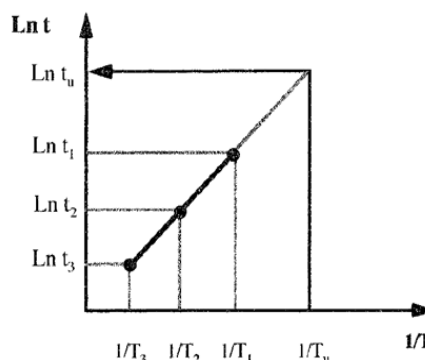
SEV در ۱۱ سال رخ داده است. این مهم نشان‌دهنده آن است که سامانه پخت و هم‌چنین چگالی اتصالات عرضی لاستیک، همان‌گونه که پیشتر بحث شد در تعیین طول عمر لاستیک در کاربردهای مختلف از اهمیت بسزایی برخوردار است.

### ۲-۴ پیش‌بینی طول عمر قطعه‌ی لاستیکی با استفاده از معادله‌ی Arrhenius

ابتدا مطابق توضیحات بخش ۲-۲ پیش خواهیم رفت، فقط باید توجه داشت که براساس استاندارد ISO 11346 ما از نمودار Arrhenius دو نکته مهم را استخراج می‌کنیم: - طول عمر قطعه لاستیکی: با برون‌یابی خطی به دمای

جدول ۲ دو لاستیک طبیعی با نحوه پخت متفاوت ارایه شده است. منظور از CV سامانه پخت Conventional، و SEV سامانه پخت Semi-Efficient می‌باشد [۹].

ماده	میزان گوگرد	شتاب‌دهنده	ساختار اتصالات عرضی	انرژی پیوندی kJ/mol
NR 1 CV	زیاد	کم	S3-S8	۱۵۰
NR 2 SEV	متوسط	متوسط	S1-S2	۲۷۰



شکل ۷ نمودار زمان و طول عمر  $\ln t$  قطعه بسپاری بر حسب معکوس دما  $1/T$  قابل رسم است!

درصد افت نیرو با گذشت زمان در آزمون واهلش تنش فشاری است، بنابراین داریم:

### ۲-۳ پیش‌بینی طول عمر قطعه‌ی لاستیکی با استفاده از معادله‌ی WLF

با توجه به بخش ۲-۱ به تخمین طول عمر دو نوع لاستیک یکسان با نحوه پخت متفاوت خواهیم معادله‌ی WLF پرداخت. به جدول ۲ دقت کنید:

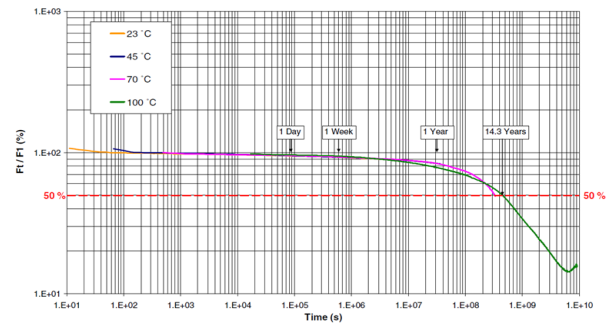
حال با استفاده از آزمون واهلش فشاری و مطابق با استاندارد ISO 3384 نمودار واهلش تنش این دو لاستیک طبیعی در شکل‌های ۸ و ۹ قابل مشاهده است.

اکنون با داشتن نمودارهای واهلش تنش و طبق توضیحات بخش ۱،۲، منحنی‌های مرجع این دو نمودار را از طریق عامل جابه‌جایی و معادله‌ی WLF برای پیش‌بینی طول عمر در بازه‌ی زمانی طولانی خواهیم داشت:

همان‌طور که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشاهده می‌شود، لاستیک NR 1 CV به علت سامانه پخت قوی‌تر نسبت به NR 2 SEV در مدت ۱۴ سال به میزان آستانه ۵۰ درصد افت تنش رسیده است، این در حالی است که این میزان افت نیرو برای لاستیک طبیعی

جدول ۳ بیشینه دمای خدمت‌دهی تعدادی از لاستیک‌ها [۱].

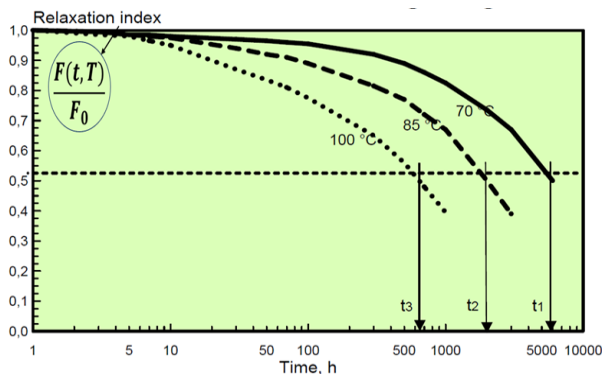
بیشینه دمای کارکرد (خدمات‌دهی)	نوع لاستیک
۸۰	لاستیک PU
۸۰	لاستیک طبیعی، پلی‌ایزوپرن
۱۰۰	لاستیک بوتادی‌ان، SBR
۱۲۰	لاستیک نیتریل، پلی‌کلروپرن
۱۳۰	لاستیک بوتیل
۱۴۰	EPR
۱۵۰	لاستیک Chlorosulphonated
۱۶۰	لاستیک Hydrogenated Nitril
۱۶۰	لاستیک اکریلیک
۲۲۵	لاستیک سیلیکون
۲۵۰	لاستیک فلئوئوروکربن یا FKM



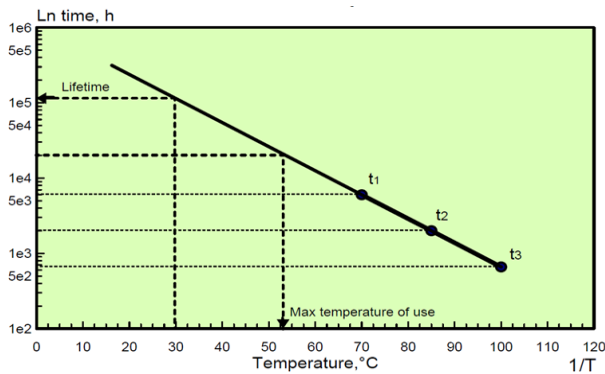
شکل ۱۰ منحنی مرجع [۹] NR 1 CV

موردنظر (دمای محیط خدمات‌دهی) تخمین زده می‌شود. - دمای بیشینه کارکرد: برای فهمیدن آن که قطعه تا چه میزان از دمای بیشینه را تحمل می‌کند و دوام می‌آورد، با انتخاب زمان ۲۰۰۰۰ ساعت و قطع نمودار میزان دمای بیشینه مشخص خواهد شد. البته بیشینه دمای کارکرد لاستیک‌ها به صورت تجربی در جدول ۳ آورده شده است.

قبل از وارد شدن به یک مثال عملی، به تبیین و درک ۲ نکته بالا با ارایه یک مثال نظری خواهیم پرداخت. فرض می‌کنیم که شکل ۱۲، نمودار واهلش تنش یک قطعه بسیار در ۳ دمای متفاوت مطابق آنچه در شکل ۶ توضیح داده شد باشد: مشابه آن چه که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، این نمودار در میزان ۵۰ درصد افت نیرو قطع می‌شود. سپس نقاط قطع شده را به صورت عمودی امتداد داده تا نمودار افقی (زمان) قطع شود. حال با توجه به توضیحات بخش ۲-۲ و شکل ۷ نمودار شکل ۱۳ استخراج می‌شود. در انتها با برون‌یابی خطی به دمای موردنظر (دمای محیط) طول عمر قطعه مشخص خواهد شد. همچنین می‌توان با انتخاب زمان ۲۰۰۰۰ ساعت از روی نمودار عمودی، خط برون‌یاب را قطع کرده و بیشینه دمایی را که می‌توان دوام داشته باشد تخمین زده خواهد شد. حال به یک مثال دیگری از لاستیک EPDM در شکل ۱۴ می‌پردازیم.

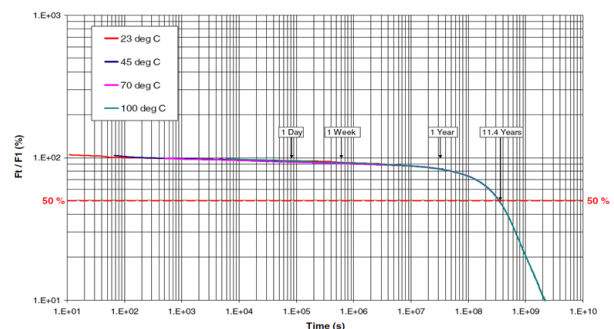


شکل ۱۲ نمودار فرضی واهلش تنش فشاری یک نمونه بسیار مشخص است، این نمودار در آستانه ۵۰ درصد قطع داده شده است [۱۳].

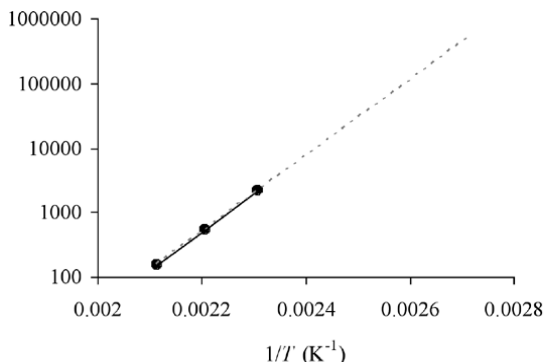


شکل ۱۳ نمودار Arrhenius جهت تخمین طول عمر و بیشینه

دمای کارکرد [۱۳].



شکل ۱۱ منحنی مرجع [۹] NR 2 SEV



شکل ۱۶ نمودار Arrhenius واهلش تنش فشاری لاستیک فلئوروکربن یا FKM [۵].

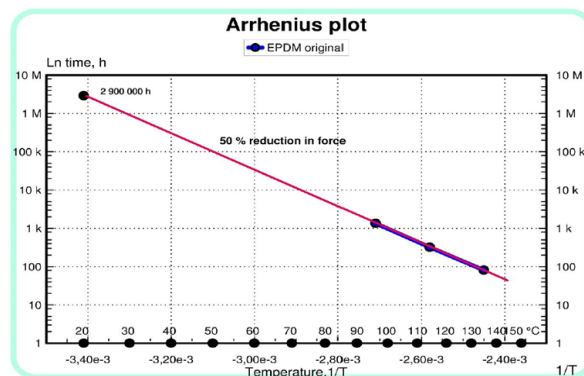
و تخمین طول عمر فرآورده‌های لاستیکی با استفاده از آزمون واهلش تنش، ۲ مدل WLF و Arrhenius است که به صورت زیر جمع‌بندی خواهیم کرد:

- امکان ارزیابی طول عمر و اشترهای لاستیکی با روش اصل انطباق زمان-دما از طریق معادله WLF در بازه‌های زمانی کوتاه مدت (کمتر از ۴۰ سال)، برای پیش‌بینی واهلش فیزیکی قطعه‌ی لاستیکی وجود دارد. همچنین این مدل برپایه دو مفهوم عامل جابجایی (Shift Factor) و اصل انطباق زمان-دما (Time-Temperature Superposition) توسعه یافته است.

- امکان ارزیابی طول عمر و اشترهای لاستیکی با روش برون‌یابی خطی (Extrapolation) از طریق معادله Arrhenius در بازه‌های زمانی بلندمدت (بیش تر از ۴۰ سال)، برای پیش‌بینی واهلش شیمیایی درزگیرها وجود داشته و اجرایش برای ارزیابی عملکرد و اشترهایی که در صنعت لوله استفاده می شوند بسیار حایز اهمیت است.

- پیرش فرآورده‌های لاستیکی هنگام کار، توسط سازوکارهای گرانشان مانند پدیده‌های خزش و واهلش تنش اتفاق می‌افتد؛ بنابراین، با توجه به ماهیت مدل WLF، استفاده از آن در تخمین طول عمر عملکردی فرآورده مناسب است. در نقطه‌ی روبه‌رو، در پیرش‌های ناشی از وجود فشار زیاد (مانند درزگیرهای لوله‌های پلاستیکی) پدیده‌ی غالب فرسایش شیمیایی است و روش Arrhenius مناسب‌ترین مدل برای بررسی آن خواهد بود.

- با توجه به نمونه محاسبات انجام شده از طریق مدل‌های ارایه شده، لاستیک FKM و کائوچوی EPDM عمر بسیار بیشتری نسبت به کائوچوی طبیعی NR دارند.



Elastocon AB EPDM original:1 2017-11-17

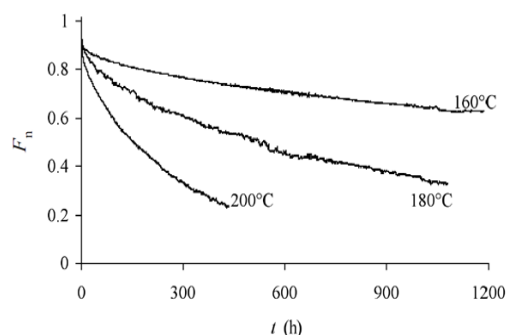
شکل ۱۴ نمونه‌ی از تخمین طول عمر لاستیک EPDM که معادل ۳۳۰ سال است [۱۳].

مثال پایانی مربوط به لاستیک FKM است که طول عمر آن بسیار بیشتر از لاستیک طبیعی و EPDM تخمین زده شده است، نمودار واهلش تنش فشاری لاستیک FKM در شکل ۱۵ آورده شده است:

سپس نمودار Arrhenius شکل ۱۶ جهت تخمین طول عمر با استفاده از روش برون‌یابی خطی به صورت زیر خواهد بود که در این شکل مشاهده می‌شود برون‌یابی خطی و تخمین طول عمر لاستیک FKM در دمای محیط به معنای  $1/23^{\circ}C+273=0.003379K^{-1}$  است، یعنی زمان بسیار طولانی را نشان خواهد داد. این نتیجه دور از انتظار نیست چرا که در جدول ۳ لاستیک FKM، بهترین قابلیت خدمات‌دهی در بیشینه دما را نشان داده بود؛ که این خود نشان‌دهنده مقاومت شیمیایی- فیزیکی بسیار زیاد این لاستیک است.

### ۳ نتیجه‌گیری

همان‌طور که مشاهده شد، دو مدل رایج و اساسی در تحلیل



شکل ۱۵ آزمون واهلش تنش فشاری لاستیک فلئوروکربن [۵]



## مراجع

1. Brown R.P., Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Rubbers, Rapra Technology Limited, USA, **2001**.
2. West J., The Evolution of Elastomeric Joints in Plastic Pipe Systems and the use of Long Term Stress Relaxation Testing to Predict Service Life, *International Plastic Pipe Conference*, Trelleborg Pipe Seals; Lelystad, The Netherlands, **2019**.
3. Industry Guidelines, Expected Service Life of Elastomeric Pipe Seals, Pipelines Integrity for a Cleaner Environment, Plastic Industry Pipe Association of Australia Limited, ACN 086 511 686, **2004**
4. Montgomery T., William J., MacKnigh T., Introduction to Polymer Viscoelasticity, 3rd Edition; Wiley Inter Science, Chapter 4, Hoboken, New Jersey, 2018.
5. Conveney V.A., Elastomer and Components; Service life Prediction-Progress and Challenges, Chapter4, *Woodhead Publishing in Materials*, Cambridge England, **2006**.
6. Ronan S., Alshuth T., Hannover S., Jerrams, Dublin (Ireland), An Approach to the Estimation of Long-Term Stress Relaxation in Elastomers, KGK, 559-563, **2007**.
7. West J., The Evolution of Elastomeric Joints in Plastic Pipe Systems and the use of Long Term Stress Relaxation Testing to Predict Service Life, International Plastic Pipe Conference, Trelleborg Pipe Seals; Lelystad, The Netherlands, **2019**.
8. Alexander D., Rubber physics, Institute of Natural and Humanit Sciences, University of Trencin, Slovakia, 48, **1990**.
9. Ronan S., Alshuth T., Jerrams S., Murphy N., Long-term Stress Relaxation Prediction for Elastomers Using the Time-Temperature Superposition Method; ScienceDirect, *Materials and Design*, 28, 1513-1523, **2007**.
10. International Organization for Standardization, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic-Accelerated Ageing, Heat Resistance Tests, ISO 188, 5th Edition, 10-01, **2011**.
11. Huy V., Evrard G., Methodologies for Lifetime of Rubber Using Arrhenius and WLF Models, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 261, 135-142, **1998**.
12. Abraham P., Service Life Prediction of Rubber Component Used in Engineering Applications - A Review, Akron Rubber Development Laboratory, Inc; January 26, **2002**.
13. Spetz G., Ageing and Lifetime Estimation of Rubber Materials by Stress Relaxation, Elastocon AB Sweden, Manchester Polymer Group Seminar, 15, **2017**.
14. International Organization for Standardization, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic-Estimation of Life-time and Maximum Temperature of use, ISO 11346, 3rd Edition-12-01, **2018**.
15. International Organization for Standardization, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic-Determination of Stress relaxation in Compression-part 1: Testing at Constant Temperature, ISO 3384, First Edition 12-01, **2011**.
16. Gent A.N., Engineering with Rubber – How to Design Rubber Components, 3rd Edition, Hanser Publishers Cincinnati, Chapter7, Munich, **2012**.



## واژه‌های کلیدی:

غشا،  
نانوصافش،  
تصفیه،  
گرافن

# غشاهای کامپوزیتی مبتنی بر گرافن برای نانوصافش: عملکرد و چشم‌اندازهای آینده

فرزاد مهرجو

بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، گروه محیط‌زیست

## چکیده ...

نانو صافش (Nanofiltration) یکی از پرکاربردترین فرایندهای غشایی برای تصفیه آب بوده که ارزش عملی بالایی دارد؛ زیرا تعداد زیادی گونه‌های شیمیایی از طریق این فرایند جدا می‌شوند. معمولاً برای نانوصافش، عملیات پرمصرف انرژی شامل ایجاد فشار کافی برای دفع پرش‌ها و مواد شیمیایی با وزن مولکولی پایین در سطح غشا، درگیر هستند. تحولات اخیر در سنتز غشاهای نانوکامپوزیت با گرافن و مشتقات گرافن منجر به افزایش نیاز انرژی و افزایش عملکرد غشاها شده است. در تحقیق حاضر، پیشرفت‌های اخیر در زمینه غشاهای کامپوزیتی مبتنی بر گرافن برای نانوصافش با کاربردهایی برای هر دو نوع حلال مبتنی بر محلول‌های آبی و حلال‌های آلی ارائه شده است. این تحقیق به‌ویژه بر عملکرد غشاها و کاربردهای این مواد برای دفع نمک‌ها ( $\text{Na}^+$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ )، فلزات سنگین ( $\text{Li}^+$ ) و ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین (رنگ‌های متیلن آبی، قرمز کنگو، مستقیم قرمز، متیل، نارنجی، سبز واکنشی ۱۳ و غیره) متمرکز خواهد بود. روش‌های سنتز مدرن مانند پلیمرشدن سطحی (Interfacial Polymerization) برای به‌دست آوردن غشاهای نانوصافش کامپوزیتی لایه نازک نیز ارائه شده است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

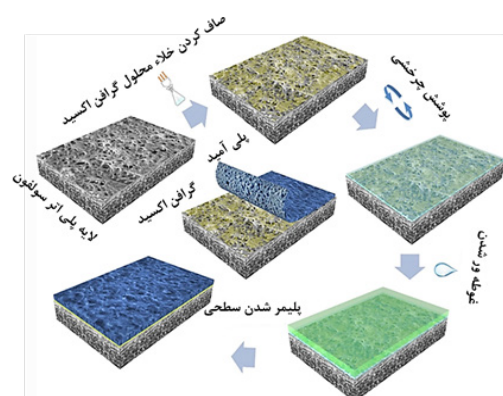
Farzadmehrjo@gmail.com

## ۱ مقدمه

معمولاً برای نانوصافش، عملیات پرمصرف انرژی شامل ایجاد فشار کافی برای دفع پرش‌ها و مواد شیمیایی با وزن مولکولی پایین در سطح غشا، درگیر است. طبق تعریف، غشا، مانعی انتخابی برای گونه خاصی از یون‌ها، مولکول‌ها یا ذرات است. در نتیجه، از بین تمام مواد کاربردی شناخته شده و مورد استفاده امروزه، غشاها می‌توانند با ویژگی خاصی، یعنی گزینش پذیری، مرتبط باشند [۱]. علاوه بر این، از نظر تاریخچه این مواد، اولین ماده کاربردی که تا به حال روی زمین وجود داشت، غشا بود. [۲]. اولین کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ پس از جنگ جهانی دوم پدیدار شد، زمانی که مقادیر زیادی از نیتروسولولوز باقی‌مانده از بمب‌های استفاده نشده به غشایی برای تصفیه و صاف کردن آب تبدیل شد تا آن را قابل شرب کند [۳]. از دیدگاه پلیمرهای مورد استفاده در ساخت غشاها، تقریباً هر پلیمری که می‌تواند در یک حلال حل شود، که حلال برای آن یک غیر حلال کامل قابل اختلاط با آن وجود داشته باشد، می‌تواند به تهیه غشاهای پلیمری با فن وارونگی فاز (Phase Inversion) منجر شود [۴-۶]. رایج‌ترین پلیمرهای مورد استفاده برای سنتز غشای مشتقات سلولز، پلی‌سولفون‌ها (Polysulfone)، پلی‌اتر سولفون‌ها (Polyethersulfone)، پلی‌آمید (Polyamide) و غیره هستند. در ابتدا، غشاها برای نیاز طبیعی دسترسی به آب آشامیدنی ظاهر شدند. با گذشت زمان، بر اساس ویژگی منحصر به فردی که داشتند (گزینش پذیری)، برای استفاده‌های دیگر مورد بهره‌برداری قرار گرفتند. برخی کاربردها حتی در ۲۰ تا ۳۰ سال پیش غیرقابل تصور به نظر می‌رسید. از کاربرد غشاها در فرایندهایی که به‌طور دقیق با صافش و جداسازی مرتبط هستند، می‌توان غشاهایی را برای بازسازی استخوان هدایت شده، استفاده در زمینه حسگرهای زیستی و پشتیبانی متوسط برای مهندسی ژنتیک یا ریزسیال به‌دست آورد. بسته به اندازه منافذ روی سطح فعال غشا و به‌طور ضمنی، اندازه ذرات قابل حفظ بر روی سطح توسط سازوکارهای تشخیص ابعادی در حال حاضر توسط فرایندهای غشایی اصلی از جمله صافش معمولی، ریزصافش (Microfiltration)، فراصافش (Ultrafiltration) و نانوصافش شناخته شده و طبقه‌بندی می‌شوند.

صافش معمولی فرایندی است که بیشترین استفاده را در مقیاس آزمایشگاهی دارد و برای حذف ذرات با اندازه بیشتر از ۵۰ ریزسنج، جداسازی بلورهای حاصل از واکنش‌های سنتز و غیره استفاده می‌شود. ریزصافش و فراصافش فرایندهای غشایی با گسترده‌ترین کاربرد صنعتی هستند (صافش‌ها در صنایع دارویی، روغن، مواد غذایی و رنگ). فراصافش همچنین

فرایند غشایی است که امکان استفاده از غشاها را در زمینه زیست پزشکی فراهم می‌کند، در ابتدا قادر به جایگزینی عملکرد کلیه با استفاده از صافش خون از طریق غشاها-همودیالیز بوده است. همه غشاهای فراصافش پایه پیچیده‌ترین سامانه‌ها برای آزادسازی کنترل‌شده داروها (بسیاری از آن‌ها در حال حاضر تجاری) و در بازسازی استخوان هستند [۷]. همچنین، انواع در دسترس تجاری، به ویژه برای استفاده در دندانپزشکی یا غشاهای مورد استفاده در مهندسی بافت وجود دارد [۱۰-۸]. علاوه بر فرایندهای صاف کردن مرسوم بر اساس تبعیض ابعادی، برخی از کاربردها در طول زمان ظاهر شده‌اند، به عنوان مثال، احتباس واکنشی (گونه‌های جداسازی از نظر شیمیایی با سطح غشاء تعامل دارند) [۱۲، ۱۱]، غشاهای مولکولی اشباع شده (که می‌توانند یک ترکیب واحد را بدون توجه به ایزومری نوری از مخلوطی هر چند پیچیده جدا کنند) یا جداسازی در میدان مغناطیسی. مطمئناً چالش‌هایی که در حال حاضر به‌ویژه در زمینه ترمیم محیط زیست، تصفیه آب، مهندسی بافت و علوم زیست پزشکی با آن روبه‌رو هستیم، زمینه غشاهای پلیمری را برای مدت طولانی با درجه کاربردی بالا برای پاسخ‌گویی به موقع به این چالش‌ها تبدیل به موضوعی خواهد کرد [۱۳]. در ابتدا، در دهه ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰، غشای پلیمری به معنای «ورقه متخلخل» از پلیمر به دست آمده بود. با این حال، با تکامل در ترکیب ساختاری چندین ماده، پیشرفت قابل توجهی در غشاهای عامل‌دار یا مرکب (در مرحله اول از دو یا چند پلیمر، سپس با ذرات مختلف که یا به‌طور فعال در فرایند جداسازی شرکت کردند، وجود دارد، مانند ژئولیت‌ها، یا خواص مکانیکی و حرارتی بهبود یافته-رس‌های آلی). سنتز نانولوله‌های کربنی در اوایل دهه ۱۹۹۰ منجر به ظهور غشاهای کامپوزیت نانولوله‌های کربنی شد. انتظار می‌رفت همین اتفاق در مورد ظهور گرافن نیز رخ دهد [۱۶-۱۴]. برخلاف نانولوله‌هایی که در موارد نادری می‌توانند به‌طور فعال در فرایند جداسازی شرکت کنند، به‌ویژه نقش تقویت‌کننده با افزایش چشمگیر مقاومت مکانیکی و حرارتی غشاها، گرافن به‌دلیل سطح بزرگ و به‌ویژه به‌دلیل امکان برای ایجاد نقص در ساختار آن‌ها و عمل به‌عنوان غربال مولکولی یا حتی اتمی، هم برای توانایی بهبود خواص مکانیکی و حرارتی و هم برای توانایی اجازه دادن به گونه‌های خاصی برای عبور از غشا بررسی شده است. تحقیق‌های سال‌های اخیر در زمینه غشاهای کامپوزیتی با گرافن یکی از مواردی است که بالاترین ارزش کاربردی در زمینه نانوصافش را دارد. نقص‌هایی که می‌توانند روی سطح گرافن ایجاد شوند (جای خالی چند اتم کربن) می‌توانند «سوراخ» ایجاد کنند که تنها اجازه عبور



شکل ۱ نمودار فرایند ساخت غشای کامپوزیت اکسیدگرافن-پلی آمید (GO-PA) از طریق فن وارونگی فاز به کمک چرخش [۲۳].

تشکیل رادیکال‌های آزاد و نوترکیب‌هایی که قابل کنترل نیستند) تأثیر می‌گذارد که منجر به سنتز غشاهای دارای نقص ساختاری می‌شود. با این حال، غشاهای به‌دست آمده با این روش، لایه فعال به اندازه کافی مقاومی در برابر فشارهای مورد نیاز برای فرایندهای نانوصافش را ارائه نمی‌دهند. الزامات برای افزایش گزینش‌پذیری منجر به تولید غشاهای کامپوزیتی با گرافن برای نانوصافش با روش‌های غیرمتعارف مانند پلیمرشدن سطحی شده است. بنابراین، با استفاده از غشای پشتیبان پلی اترسولفون (PES)، پراکندگی اکسیدگرافن از طریق این غشا صاف شد و به دنبال آن پلیمرشدن سطحی با به دست آوردن فیلمی متراکم از پلی آمید انجام شد که در واقع لایه فعال غشاهای سنتز شده را نشان می‌دهد (شکل ۱) [۲۳].

از همین اصل برای سنتز سامانه‌های غشایی دیگر برای نانوصافش استفاده شد [۲۴-۲۶]. یکی دیگر از روش‌های نوآورانه، به‌دست آوردن لایه‌های گرافنی است که با پلیمر پوشانده شده‌اند. بنابراین، لایه‌های گرافن در پلی آمید (PA) قرار گرفتند، فرایندی که پس از آن شبکه‌سازی پلیمری برای پایدار کردن غشای کامپوزیت در برابر نانوصافش حلال‌های آلی مقاوم است [۲۷]. وجود گرافن هم خواص جداسازی غشا و هم خواص مکانیکی و حرارتی آن را بهبود می‌بخشد. در این مورد، فرایند شبکه اجباری است. در غیر این صورت، فیلم پلیمری می‌تواند توسط محلول در طول فرایند صافش حل شود.

یک راه ساده‌تر برای به‌دست آوردن غشاهای کامپوزیتی، صافش محلول‌های گرافن از طریق غشاهای تجاری است. بنابراین غشاهای کامپوزیتی گرافن نیترات‌دار دوپ شده با نیوبیوم (Niobium) برای بهبود عبور از منافذ سنتز شدند [۲۸]. پس از به‌دست آوردن ساختار چند لایه مخلوط شده بین گرافن دوپ شده و پلیمری که غشا را تشکیل می‌دهد،

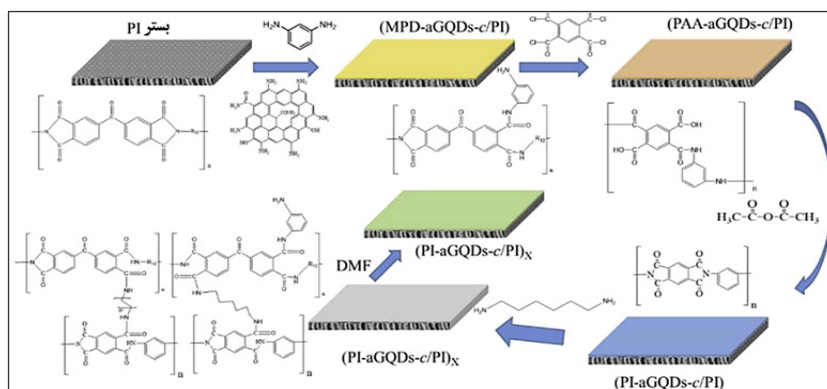
حلال را می‌دهد و آن گونه‌های شیمیایی را که باید با فراصافش حذف شوند، حفظ می‌کند. حتی بدون نقص در سطح، ساختار «شبکه» می‌تواند اجازه حفظ یون‌های با شعاع اتمی کوچک از جمله  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $Li^+$  و غیره را بدون نیاز به فشارهای زیاد مورد نیاز قانون این فرایند جداسازی بدهد. بر اساس برهم‌کنش‌های الکتریسته ساکن که می‌تواند بین الکترون‌های خارج شده از سطح گرافن و بار مثبت کاتیون‌ها رخ دهد [۱۷-۱۹]. هدف این تحقیق ارائه پیشرفت‌های اخیر در زمینه غشاهای کامپوزیت گرافن برای فرایندهای نانوصافش است. این تحقیق بر روی دو جهت اصلی روش‌های سنتز غشاهای مرکب و عملکرد این غشاها در زمینه نانوصافش متمرکز خواهد بود.

نانوصافش فرایندی است که در حال حاضر منجر به سنتز بیشترین مقادیر غشا با کاربرد عملی شده، به این دلیل ساده که فرایندی است که به ما امکان می‌دهد آب آشامیدنی را از آب دریا (یا منبع دیگر آب شور) با نمک‌زدایی به‌دست آوریم [۲۰]. مناطق وسیعی از کره زمین به ویژه کشورهای خاورمیانه از این فناوری بهره می‌برند. بین غشاهای پلیمری، نانوصافش از غشاهایی با کوچک‌ترین منافذ استفاده می‌کند [۲۱، ۲۲].

## ۲ غشاهای پلیمری کامپوزیتی مبتنی بر گرافن برای نانوصافش

### ۲-۱ روش‌های سنتز برای غشاهای نانوصافش کامپوزیتی مبتنی بر گرافن

متداول‌ترین روش‌های سنتز برای غشاها به روش وارونگی فاز یا تبخیر حلال اشاره دارد. وارونگی فاز روشی برای سنتز است که از محلول پلیمری غلیظ (رسوب شده بر روی بستر) شروع می‌شود و می‌تواند با غوطه‌ور شدن در غیرحلال (برای پلیمر، اما کاملاً قابل اختلاط با پلیمر-حلال) یا با تبخیر شدن به غشا برسد. حلال اولیه از آنجایی که نانوصافش به منافذی با قطر بسیار کم نیاز دارد، بهترین روش سنتز بین این دو تبخیر حلال است (هرچه آهسته‌تر، تشکیل منافذ کوچک مطلوب‌تر است). برای به‌دست آوردن غشاهای کامپوزیتی با گرافن، دو راهبرد را می‌توان مورد توجه قرار داد. هر دو روش مزایا و معایب خود را دارند. در حالت اول، یکپارچگی پلیمر تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد، اما افزودن محلول گرافن، غلظت محلول پلیمر اولیه را کاهش می‌دهد و سنتز غشاهای نانوصافش را دشوار می‌کند. در حالت دوم، محلول‌های پلیمری با غلظت بالا را می‌توان با پراکندگی خوب گرافن به‌دست آورد، اما زمان طولانی فراصوت (Ultrasonic) مورد نیاز برای پراکندگی معمولاً روی پلیمر (شکستن زنجیره‌های درشت‌مولکول با

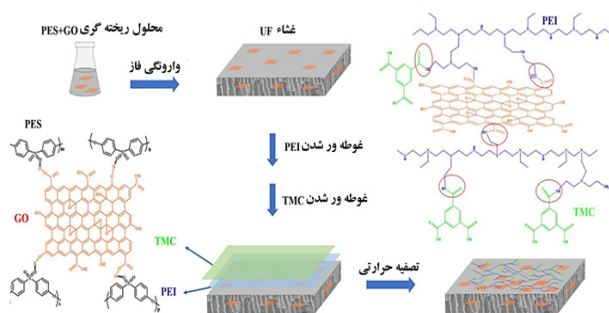


شکل ۲ نمودار aGQD ها آماده سازی TFN SRNF را در خود جای داده است [۳۱].

و لایه فعال غشای نانوصافش از پلی اتیلن (Polyethylene) ساخته شده است (شکل ۳) [۳۲]. پس از سنتز و رسوب فیلم پلی اتیلن ایمین (Polyethylenimine)، به منظور دوپینگ سطح گرافن، غشا در تریمسوئیل کلرید (Trimesoyl chloride) غوطه ور شد. در محتوای ۰/۰۵ درصد وزنی GO، افزایش حدود ۱۱۹ درصدی در جریان به وجود آمد. تریمسوئیل کلرید (TMC) برهم کنش های بین سطح گرافن و گروه های پلی اترسولفون (O=S=O) (PES) را امکان پذیر کرد و بنابراین غشا پایداری هیدرودینامیکی خود را حفظ کرد (جریان ثابت و حذف - (۹۵/۱۴٪)  $Mg^{2+}$  حذف)، (۲۰/۹۳٪)  $Li^{+}$  حذف) حتی پس از ۷ روز کار مداوم. عملکرد به دست آمده نسبت به عملکرد با سایر غشاهای نانوصافش که مجبور به کار در فشارهای بسیار بالاتر (۱۶ تا ۲۰ اتمسفر) هستند [۳۳، ۳۴]. در مقابل در فشار ۳ اتمسفر، فشار عملیاتی مورد نیاز برای غشای کامپوزیت با GO دوپ شده است.

در مورد غشاهایی که لایه فعال بر روی زیرلایه رسوب کرده است، انتخاب زیرلایه مناسب بسیار مهم است که سازگاری و زبری را نشان می دهد و بر ساختار کامپوزیت سنتز شده تأثیر نمی گذارد [۳۵]. زبری بیش از حد باعث تغییر شکل پوشش

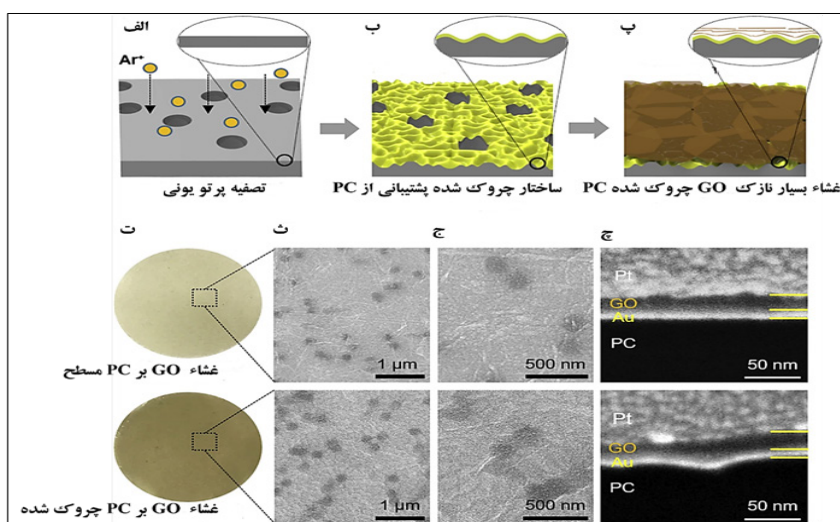
پس از شبکه بندی غشا با ۳-آمینوپروپیل-تری اتوکسی سیلان (3-aminopropyl-triethoxysilane)، جریانی شش برابر بیشتر از غشای بدون محتوای گرافن-نیوبیوم (GO-Nb) به دست آمد. استفاده از گرافن عامل دار به طور کلی منجر به سازگاری بهتر بین گرافن و پلیمر شده است که منجر به بهبود مقاومت مکانیکی و عملکرد بهتر فرایندهای نفوذ می شود [۲۵]. یکی دیگر از فن های سنتز مدرن پوشش لایه های گرافن توسط الکتروافشانه است. دستیابی به سطوح غشایی بزرگ با خواص همگن در سراسر ساختار امکان پذیر است و مقاومت هیدرودینامیکی در مقایسه با روش های سنتز کلاسیک بسیار بهبود یافته است [۲۹]. نه تنها انتخاب پلیمر، بلکه استخراج یا عامل دار شدن گرافن نیز مهم است. سنتز کربوکسی متیل سلولز سدیم (Sodium Carboxymethyl Cellulose) مبتنی بر پلی الکتروولت پیچیده بی حرکت در GO می تواند منجر به بهبود ظرفیت نگهداری نمک در محلول های آبی شود [۳۰]. با شبکه سازی با گلو تار آلدهید (Glutaraldehyde)، سامانه به اندازه کافی پایدار می شود تا بتواند با فشارهای کاری بالا مقابله کند. علاوه بر روش های سنتز غشا، راهبردهایی برای بهبود سازگاری بین گرافن و پلیمر یا افزایش پایداری غشاهای کامپوزیت از طریق برهم کنش شیمیایی بین پلیمر پشتیبان و پرکننده توسعه یافته اند. بنابراین، برهم کنش کووالانسی بین پلیمر پشتیبان (پلی آمید (PA)) و گرافن آمینو عامل دار شده (شکل ۲) منجر به تولید غشاهایی با پایداری بالا هم در حلال آلی (برای حذف رنگ ها از صنعت نساجی) و هم در کاتیون ها/ فلزات سنگین از محلول های آبی شده است [۳۱].



شکل ۳ نمایشی از فرایند سنتز غشا [۳۲].

## ۲-۲ عملکرد غشاهای نانوصاف کامپوزیتی مبتنی بر گرافن

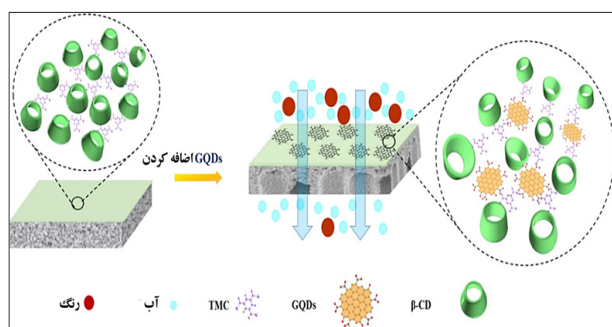
برای جداسازی کارآمد یون های  $Mg^{2+}$  و  $Li^{+}$ ، غشاها با اکسید گرافن در ساختار غشایی پلی اتر سولفون (PES) سنتز شدند



شکل ۴ الف الی ج شکل‌هایی که روش مورد استفاده برای تهیه غشای اکسیدگرافن فوق نازک (GO) را روی تکیه‌گاه پلی‌کربنات (PC) چروک شده نشان می‌دهد. الف: تصفیه پرتو یون  $Ar^+$  از پشتیبانی PC ب: تشکیل چین و چروک پ: ساخت غشای GO بر روی پشتیبانی PC چروک شده. ت: عکس‌هایی از غشای GO با ضخامت ۲۰ نانومتر روی غشای مسطح و پشتیبانی از PC چروک شده. ث-ج: نمای بالا و نمای مقطعی تصاویر SEM از GO در غشای مسطح (مجموعه بالایی) و GO در PC چروک شده (مجموعه پایینی) پشتیبانی می‌کند.

و تی اریوکروم سیاه استفاده شد (شکل ۵) [۳۸]. علاوه بر ظرفیت صاف کردن قابل توجه، به دلیل حفره‌های موجود در سیکلودکسترین‌ها (Cavitatecyclodextrins)، غشاها نیز به دلیل برهم‌کنش‌های کووالانسی که اساس شکل‌گیری معماری‌هایی با ویژگی‌های جداسازی را تشکیل می‌دادند، مقاومت قابل توجهی در برابر کلریدها نشان دادند. عملکرد مشابهی برای سایر غشاهای کامپوزیتی با نقاط کوانتومی گرافن به‌دست آمد [۳۹، ۴۰].

جداسازی از مولکول‌های آلی با جرم کوچک یا متوسط نیز چالشی در زمینه نانوصافش است. با استفاده از غشاهای پلی‌اکریلونیتریل (Polyacrylonitrile) به‌عنوان پشتیبان، محلول‌های GO صاف شدند، در زمان‌های مختلف فراصوت شدند و به دنبال آن غشاهای پوشش‌دهنده پلی‌اتیلن ایمین



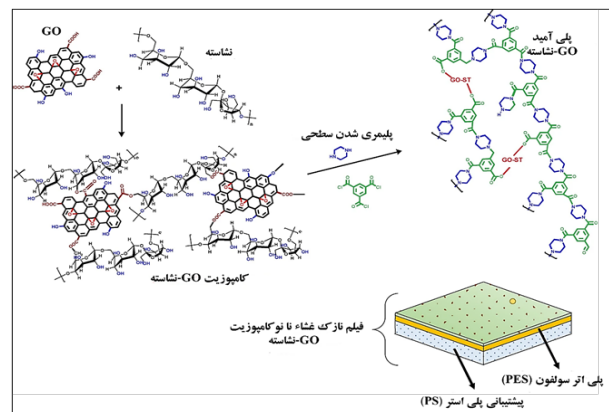
شکل ۵ نمودار ساختار غشاهای نانوصافش  $\beta$ -CD/GQDs [۳۸]

با تأثیر ضمنی بر خواص جداسازی با افزایش سطح تماس و گرفتگی سطح می‌شود، در حالی که ناسازگاری بین دو سامانه مورد استفاده می‌تواند منجر به ناپایداری هیدرودینامیکی در طول فرایند صافش شود. به‌عنوان مثال، برای سازگاری بهتر بین لایه پشتیبان (در این مورد پلی‌کربنات (Polycarbonate)) و لایه فعال (حاوی GO)، سطح پلی‌کربنات (PC) با پرتو یون آرگون پردازش شد، بنابراین سطح لایه نگه‌دارنده «هم‌سطح» شد (شکل ۴) [۳۶]. با پردازش غشاهای پشتیبان سطحی، جریان آب از طریق غشای کامپوزیت ۶/۴ برابر افزایش یافت.

مجموعه جدیدی از غشاهای کامپوزیتی لایه نازک (TFC) بر اساس نقاط کوانتومی گرافن (GQDs)، اصلاح شده با گروه‌بندی‌های اسیدآمین و سولفونیک روی سطح، با استفاده از GQD به‌عنوان کانال‌های نانو برای نانوصافش با کارایی بالا، سنتز شده‌اند [۳۷]. غشاها قادر به حذف  $Ca^{2+}$ ،  $Na^+$  و  $Mg^{2+}$  در صد‌هایی بین ۴۵ تا ۹۸ درصد بودند. پایداری کامپوزیت‌های به‌دست‌آمده هم با ساختار GQDs و هم با فعل و انفعالات شیمیایی که در گروه‌های آمین و GQD و گروه‌های  $O=S=O$  در ساختار پلی‌اتر سولفون (PES) (غشاء پشتیبان) رخ می‌دهد، توضیح داده شد که کل مجموعه توسط لایه نازکی از پلی‌اتیلن (PE) پوشیده شده است. همچنین، GQD‌ها اساس سنتز معماری‌های ابرمولکولی مبتنی بر غشاهای به‌دست‌آورنده سیکلودکسترین برای نانوصافش بودند که برای صافش و حذف قرمز کنگو

کاهش وزن مولکولی ۳۳۰ را نشان دادند. حذف متیلن آبی و قرمز کنگو بر روی کامپوزیت‌های چارچوب آلی کووالانسی (COF) GO، به دست آمده از ۱,۳,۵-تری‌فورمیل بنزن (1,3,5-triformylbenzene) و پارافنیلن دی آمین (Para-phenylenediamine)، با استفاده از غشای نایلونی تجاری به عنوان پشتیبانی مورد مطالعه قرار گرفته شد [۴۶]. عملکرد فوق‌العاده، به ویژه در حذف رنگ و جریان حلال بالا، به کامپوزیت GB/COF به صورت سلسله‌مراتبی نسبت داده شد. علاوه بر این، غشاهای مبتنی بر نایلون برای حفظ رنگ‌ها با فرایند ابتکاری سنتز شدند. پس از صافش محلول گرافن از طریق غشای نایلون، غشا با الکتروورسی و الکتروافشانه با استفاده از تمام نایلون ۶ تثبیت شد (۶ تا ۱۲ لایه متوالی را رسوب داد) [۴۷]. ثابت شد که غشاهای سنتز شده به دلیل چند لایه اعمال شده و عملکرد خوب در حفظ متیلن آبی و متیل نارنجی، پایداری هیدرودینامیکی قابل توجهی دارند. سامانه‌های مشابهی برای جداسازی سولفات سدیم، رودامین بی و اسید از محلول‌های آبی سنتز شده‌اند [۴۸]. عملکرد سطح گرافن با کولین کلرید و حلال جدید یوتکتیک عمیق مبتنی بر اتیلن گلیکول منجر به برهم‌کنش بهتر بین گرافن و رنگ (قرمز کنگو، متیل آبی، ایوان آبی، قرمز مستقیم) با استفاده از غشای پلی اتر سولفون (PES) به عنوان پشتیبان شد [۴۹]. رنگ‌های آنیونی، مشکی مستقیم ۳۸، زایلنول نارنجی، و پومیسو اس با استفاده از نانو صفحات اکسید گرافن اصلاح شده با کیتوزان فسفریله شده به عنوان لایه انتخابی (با استفاده از پلی-آکریلونیتریل (PAN) به عنوان غشای پشتیبان) با نتایج ماندگاری خوب -۵۸/۸، ۷۵/۱ و ۷۵/۳ درصد حذف شدند [۵۰]. استفاده از مقدار بهینه GO می‌تواند هم خواص لایه فعال (آب دوستی و بار منفی) و هم تخلخل لایه زیرین را بهبود بخشد. فعل‌وانفعالات یونی که بین اجزای غشای مرکب و همچنین بین گونه‌های جداگانه رخ می‌دهد، منجر به افزایش بازده صافش و بهبود خواص ضد رسوب غشا شده است. استفاده از گرافن تزئین شده با  $TiO_2$ ، فرایند نانوصافش رنگ‌ها را یک قدم جلوتر برد (حذف آن‌ها و تخریب اکسایشی نوری طی همان فرایند) [۵۱]. حضور نانوذرات  $TiO_2$  در تزئینات GO (سنتز میدان ریزموج) منجر به ایجاد غشاها در سامانه پلی آمید/پلی اکریلونیتریل با پایداری بالا در هنگام حذف فلزات سنگین از حلال‌های آلی (هگزان و هپتان) شد [۵۲]. علاوه بر مزایای ذکر شده، وجود  $TiO_2$  بر روی سطح گرافن به طور قابل توجهی جریان عبوری از غشا و همچنین مقاومت ضد رسوب را بهبود بخشید و در نتیجه عمر و استفاده از غشاها را افزایش داد [۵۳]. افزایش جریان و مقاومت ضد رسوب از

(PEI) از طریق پلیمری شدن سطحی و شبکه‌سازی سطحی صاف شدند [۴۱]. غشاها برای صافش رنگ متیلن آبی از محلول‌های آبی به عنوان تابعی از زمان اختصاص داده شده به پراکندگی گرافن، حذف از ۵۶ تا ۹۸ درصد (برای پراکندگی در میدان فراصوت برای ۱۲۰ دقیقه) استفاده شدند. نتایج نشان داد که نسبت به سایر سامانه‌هایی که در تحقیق‌های گذشته گزارش شده‌اند برتری دارند، این امر با ناحیه تماس بزرگ گرافن لایه‌برداری شده در ساختار غشای مرکب توضیح داده می‌شود [۴۲، ۴۳]. GO احیا شده چند لایه تیمار شده در پلازما در بین نانوالیاف سلولزی با تشکیل غشاهای نانو ساختار که در حذف رنگ‌های اسید فوشین، رز بنگال و برلیانت آبی استفاده می‌شود، قرار گرفت [۴۴]. مزیت تصفیه پلازما این است که ساختارهای لایه‌ای پایداری خود را از جمله در طول فرایند سنتز غشای کامپوزیت با حفظ خواص (سطح تماس بزرگ در ساختار غشا با افزایش کارایی فرایند جداسازی، بدون تأثیر بر خصوصیات جریان است) حفظ می‌کنند. جداسازی رنگ‌های مختلف با استفاده از سامانه غشایی پیچیده به دست آمده از نشاسته GO صاف شده در غشای تجاری PES (برای تطبیق گرافن با پلیمر و افزایش جریان آب از طریق غشا) مورد مطالعه قرار گرفته است (شکل ۶). کامپوزیت‌های GO-نشاسته در لایه بالایی پلی آمید (PA) با استری شدن (Esterification) ادغام شدند. کل سامانه بر روی پلی استر (Polyester) رسوب داده شد و برای حفظ پنج ترکیب آلی-سافرانین او، اسید نارنجی ۲، ساکارز، بنفش واکنشی ۱ و سبز واکنشی ۱۳ (محلول‌های خوراک در آب، ۲۰۰ ppm) - حذف بین ۹۲/۴ تا ۹۹/۶ درصد مورد مطالعه قرار گرفته شدند [۴۵]. غشاهایی که دارای بار منفی هستند، دارای لایه بالایی نازک‌تر بودند، همچنین حذف بالای ۹۶ درصد  $Na_2SO_4$  در بالاترین شار آب خالص  $10 L/m^2 h bar$  و



شکل ۶ طرح‌واره سنتز غشاهای نانوکامپوزیت GO-نشاسته [۴۵].



که به استفاده طولانی تر از غشای نانوصافش با حفظ عملکرد جداسازی و جریان تبدیل می شود. سایر سامانه های مورد بررسی علاوه بر گرافن، از افزودن هیدروژل ها (سدیم آلزینات - پلی وینیل الکل) برای افزایش جریان آب [۵۷]، عامل سازی با گونه های آلی [۵۸]، پلی آمید (PA) متقابل [۲۷]، الیگومرهای حساس به pH با هندسه متغیر [۲۷]، مولکول های پورفیرین خودآرایی شده [۶۰]، پلی وینیلیدین فلورید (Polyvinylidene fluoride)/کوپلیمر استایرن مالئیک انیدرید (Styrene-maleic anhydride) [۶۱]، پلیمرهای پراکنده لیف توخالی [۶۲]، یا شکل های سازمان پیشرفته فیلم گرافن در ساختار از لایه فعال [۶۳، ۶۴] استفاده کردند. برخی از عملکرد غشاهای مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

طریق غشاهای کامپوزیتی با گرافن تزئین شده با  $TiO_2$  در مورد سامانه های سنتز شده با روش های دیگر مانند هیدروترمال نیز مشاهده شده است [۵۴]. تزئین GO با سایر نانوذرات فلزی (به عنوان مثال نیوبوم) هم به بهبود عملکرد با افزایش جریان آب منجر می شود و هم با توانایی ترکیب فرایند جداسازی با فرایند کاتالیزوری (فوتوکاتالیز یا تخریب اکسایشی) [۵۵]. سازگاری بهتر بین غشای پشتیبان و لایه فعال با محتوای گرافن نیز با استفاده از پلیمرهای عامل دار به دست می آید. بنابراین، نتایج خوبی با استفاده از غشاهای پلی وینیل کلرید آمینو (Aminated Polyvinyl Chloride) به عنوان پشتیبانی از سامانه GO/پلی آمید به دست آمد [۵۶]. برهم کنش شیمیایی بین دو ساختار و پلیمرها، پایداری ساختاری را تضمین می کند

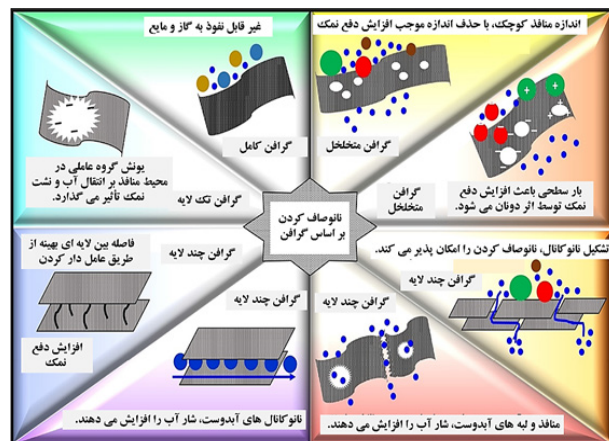
جدول ۱ نوع پلیمر، گرافن و عملکرد جداگانه غشاهای کامپوزیت گرافن برای فرایندهای نانوصافش.

ردیف	پلیمر	نوع گرافن	گونه های جدا شده	مرجع
۱	پشتیبانی از پلی اترسولفون با لایه فعال پلی اتیل انیمین	GO آغشته شده با تریمسوئیل کلرید	حذف $(Mg^{2+}) = 95/14\%$ در شار $11/15 L/m^2hbar$ آب	[۳۲]
			حذف $(Li^+) = 20/93\%$ در شار $11/15 L/m^2hbar$ آب	
۲	پشتیبانی از پلی اترسولفون با لایه فعال پلی آمید	GO	حذف $(Na^+) = 92/4\%$ در شار $8/8 L/m^2hbar$ آب	[۲۳]
۳	پشتیبانی از پلی اکریلونیتریل با لایه فعال پلی اتیل انیمین	GO	حذف (متیلن آبی) $= 98\%$ در شار $4/1 L/m^2hbar$ آب	[۴۱]
۴	پشتیبانی پلی اترسولفون (رسوب شده روی پلی استر) با لایه فعال نشاسته	GO - نشاسته پلی آمید	حذف (سافرانین او) $= 92/4\%$ در شار $8/8 L/m^2hbar$ آب	[۴۵]
			حذف (سافرانین او) $= 92/4\%$ در شار $8/8 L/m^2hbar$ آب	
			حذف (اسید نارنجی ۲) $= 95/9\%$ در شار $7/76 L/m^2hbar$ آب	
			حذف (ساکارز) $= 92/9\%$ در شار $9/13 L/m^2hbar$ آب	
			حذف (بنفش واکنشی ۱) $= 99/6\%$ در شار $9/26 L/m^2hbar$ آب	
۵	پشتیبانی نایلون	GO/COF	حذف (متیلن آبی) $= 99\%$ در شار $50 L/m^2hbar$ آب	[۴۶]
			حذف (قرمز کنگو) $= 99/82\%$ در شار $50 L/m^2hbar$ آب	
۶	نایلون	GO	حذف (متیلن آبی) $= 99\%$ در شار $11 L/m^2hbar$ آب	[۴۷]
			حذف (متیل نارنجی) $= 95\%$ در شار $11 L/m^2hbar$ آب	
۷	استات سلولز	GO/TiO <sub>2</sub>	حذف (متیلن آبی) $= 99\%$ در شار $16 L/m^2hbar$ آب	[۵۱]
۸	پشتیبانی پلی اترسولفون	GO/سیکلودکسترین	حذف (قرمز کنگو) $= 97\%$ در شار $11 L/m^2hbar$ آب	[۳۸]
			حذف (اریوکروم مشکی تی) $= 99\%$ در شار $11 L/m^2hbar$ آب	
۹	پشتیبانی پلی اترسولفون	کولین کلرید و اتیلن گلیکول جدید یونکتیک عمیق عامل دار GO	حذف (قرمز کنگو) $= 99/4\%$ در شار $17/7 L/m^2hbar$ آب	[۴۹]
			حذف (متیلن آبی) $= 96/7\%$ در شار $17/7 L/m^2hbar$ آب	
			حذف (ایوان آبی) $= 98/5\%$ در شار $17/7 L/m^2hbar$ آب	
			حذف (مستقیم قرمز) $= 9/3\%$ در شار $17/7 L/m^2hbar$ آب	

مجزا (از محلول‌های بسیار رقیق‌شده) نیز می‌توانند به راحتی از غشاهای سنتز شده عبور کنند. وجود سایر گروه‌های عاملی و برهم‌کنش‌های بین گرافن و پلیمر غشای پشتیبان می‌تواند بر حجم آزاد منافذ و به‌طور ضمنی توانایی جریان از طریق غشاهای سنتز شده تأثیر بگذارد و منجر به جریان‌های بسیار کوچکی شود که مواد غشایی به‌دست‌آمده را غیرقابل استفاده می‌کند. کاربردهای عملی همچنین جنبه بسیار مهم در مورد این مواد مربوط به جهت‌گیری گرافن در ساختار غشایی است. آن‌ها باید ساختار لایه‌ای موازی داشته باشند تا بتوانند عملکرد صافش را انجام دهند. این مشکل را می‌توان با عامل دار کردن سطح گرافن با پلیمر و به‌دنبال آن پلیمر شدن ترکیب‌های افزایشی به‌دست‌آمده حل کرد. به‌عنوان مثال، غشای نانوصافش لایه نازک از سامانه پیپرازین  $\text{GO}/\text{TiO}_2$  و تری‌مسوئیل کلرید [۵۴] به‌دست آمد. چنین غشاهایی برای حذف فلزات بسیار مناسب‌تر از حذف یون‌های کوچک (که می‌توانند از نانوحفره‌ها عبور کنند) هستند. بنابراین، غشاهایی برای حذف  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  بر اساس پلی‌اتیلن ایمین (PEI) [۷۶]،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  ایجاد شدند که عملکرد آن تا ۱۰ چرخه صافش متوالی بدون تغییر نگه داشته شد [۷۶] یا حتی  $\text{Nd}^{3+}$ ،  $\text{Gd}^{3+}$  و  $\text{Y}^{3+}$  [۷۸، ۷۹].

## ۵ نتیجه‌گیری و چشم‌اندازهای آینده

نانوصافش فرایندی نوآورانه است که در حال حاضر یکی از مهم‌ترین اجزای حیات یعنی آب را به ما می‌دهد. گسترش فعالیت‌های انسانی، توسعه هر چه بیشتر روش‌های پیشرفته‌تر و انتخابی را برای حذف نمک‌ها از آب یا ریزآلاینده‌های آلی ضروری ساخته است [۸۴-۸۰]. مناطق وسیعی از کره زمین در حال حاضر برای داشتن آب آشامیدنی به فرایندهای نمک‌زدایی و صنایع بزرگ برای تصفیه آب یا حلال‌های باقی‌مانده وابسته هستند. صنایع داروسازی و رنگ از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان غشاهای نانوصافش هستند. استفاده از گرافن [۸۷، ۸۶، ۸۵] و مشتقات گرافن هنگام به‌دست‌آوردن غشاهای کامپوزیتی، امکان دستیابی به عملکرد بهبود یافته در فرایندهای نانوصافش، با کاهش مصرف انرژی و به‌طور ضمنی، هزینه‌ها و همچنین باب بسیاری از کاربردهای دیگر را باز کرده است. کاتالیزگر نوری (Photocatalyst) گرافن به‌عنوان پرکننده در غشاهای نانوصافش امکان حفظ هر مقدار فلزات سنگین یا کاتیون‌ها از نمک‌ها را با جذب سطحی گرافن تضمین می‌کند. همچنین، مولکول‌های آلی کوچک، به‌ویژه رنگ‌ها، در سطح گرافن که به‌عنوان غربال مولکولی عمل می‌کند، دفع می‌شوند. این همچنین از



شکل ۷ ویژگی‌های مهم گرافن و اکسیدگرافن که خواص ویژه غشای نانوصافش را برای بهبود نمک‌زدایی افزایش می‌دهد [۶۵].

دسته خاصی از غشاهای کامپوزیتی با گرافن برای فرایندهای نانوصافش با استفاده از گرافن با تخلخل آن‌ها نشان داده می‌شود. در آن صورت، گرافن به‌عنوان غربال مولکولی، با نقش بسیار مهم‌تری در فرایند نانوصافش، فعالانه شرکت می‌کند [۶۵]. ویژگی‌های اصلی که گرافن را برای این کاربردها مناسب می‌کند (مانند اندازه منافذ پوستی که دفع نمک را با حذف اندازه افزایش می‌دهد، تشکیل کانال‌های نانو که امکان نانوصافش را فراهم می‌کند، منافذ آب‌دوست و لبه‌هایی که شار آب را افزایش می‌دهند یا یونش گروه‌های عاملی در محیط منافذ که بر آب تأثیر می‌گذارد، انتقال و نشت نمک) در شکل ۷ ارائه شده است. اصل عمل این غشاهای مبتنی بر استفاده از گرافن با تخلخل آن است [۶۶]. گرافن برای آب کاملاً غیرقابل نفوذ است [۶۷]. با این حال، این نفوذپذیری را می‌توان با ایجاد آسودگی‌های اتمی و نقص در ساختار گرافن به دست آورد، که آن را از «ورق» به «الک» تبدیل می‌کند [۶۸، ۶۹]. چنین گرافن نانومتخلخلی با عبور انحصاری مولکول‌های آب، به‌عنوان صافی در سطح مولکولی یا حتی اتمی عمل می‌کند (برای اتم‌هایی با ابعاد بزرگ - به‌عنوان مثال،  $\text{Co}$ ،  $\text{Cu}$ ). این تخلخل را می‌توان با بمباران با یون‌های سنگین، اچ اکسایش یا فرسایش لیزری در ساختار گرافن به‌دست آورد [۷۴-۷۰]. ظرفیت صافی غشاهای کامپوزیتی به اندازه نانوحفره‌های تولید شده، بارگذاری یونی و الکتروسیسته ساکن گونه‌های جداگانه، حضور سایر گروه‌های عاملی روی سطح گرافن و برهم‌کنش‌هایی که با پلیمر پشتیبان ایجاد می‌کند، بستگی دارد [۷۵]. سوراخ‌های اتمی خیلی بزرگ (بیش از ۳-۵ اتم کربن) همچنین اجازه عبور یون‌ها یا مولکول‌های آلی با جرم مولکولی کم را می‌دهند. یون‌های بسیار کمی

گونه‌های جداگانه خواهند بود. این امر تأثیر زیادی بر فرایندهای آلودگی محیطی، به‌ویژه از نظر مولکول‌های رنگ، آفت‌کش‌ها، هورمون‌ها، داروها و همچنین از نظر استفاده مجدد از موادی که غشاها از آن‌ها به‌دست آمده‌اند، خواهد داشت. پیشرفت‌های ارائه‌شده توسط این فرایندها بر اصول اقتصاد چرخشی با کاهش مصرف مواد خام و مصرف انرژی تأثیر می‌گذارد. جهت دیگر آینده، سنتز غشاهای کامپوزیتی با ساختارهای فوق کربنیک خواهد بود (ورق گرافن به موازات یکدیگر به کمک نانولوله‌های کربنی باز متصل می‌شوند، در این مورد، نانولوله‌ها به‌عنوان منافذ فعال عمل می‌کنند). چنین ساختارهایی می‌توانند الگوی جداسازی را تغییر دهند. به‌عنوان مثال، به جای حذف ناخالصی‌ها از آب، آب را از ناخالصی‌ها جدا می‌کند، قطر نانولوله‌ها فقط اجازه عبور مولکول‌های آب را می‌دهد. آب به‌دلیل عدم وجود اصطکاک از طریق چنین منافذی سرعت بسیار بالایی خواهد داشت، که منجر به افزایش چندین هزار برابری جریان در فرایندهای نانوصافش هم‌زمان با کاهش چشمگیر مصرف انرژی می‌شود. با این وجود، دقیقاً همین افزایش بسیار زیاد جریان است که مشکلی عملی را ایجاد می‌کند که هنوز حل نشده است. علاوه بر این، در حال حاضر، هزینه‌های به‌دست آوردن چنین ساختارهای فوق کربنی بسیار بالا است و به هر دو روش آماده‌سازی آسان‌تر و امکان ادغام این معماری‌ها در غشاهای پلیمری نیاز هست.

نظر تخیل‌لایه فعال غشا و همچنین از نظر مصرف انرژی تأثیر زیادی دارد. در مقیاس آزمایشگاهی، غشاهای نانوصافش کامپوزیتی با گرافن بازده دفع بالایی در فشارهای پایین‌تر از غشاهای نانوصافش کلاسیک نشان می‌دهند. با این حال، بخش‌های زیادی از فرایندهای سنتز با قیمت بالا باقی می‌مانند، که استفاده در مقیاس بزرگ را در حال حاضر غیرممکن می‌کند. دستیابی به غربال‌های مولکولی مبتنی بر گرافن با نقص در ساختار، راه را برای جداسازی‌های بسیار انتخابی با عبور تدریجی این مواد به استفاده در مقیاس بزرگ هموار می‌کند. با این حال، به‌دست آوردن ساختارهای هم‌تراز و موازی همچنان چالش برانگیز است، به‌طوری که اصل کارکرد این غشاهای کامپوزیتی ارزش خود را حفظ می‌کند. علاوه بر این، لازم است فرایندهای سنتز آسان‌تر ایجاد شود تا بتوان مقادیر زیادی از غشاها را به‌دست آورد که کاربرد در مقیاس صنعتی را ممکن می‌سازد. قیمت تمام شده گرافن هنوز بالاست. اگر به مقادیر زیاد مواد مورد نیاز برای به‌دست آوردن غشاهای کامپوزیتی اشاره کنیم، این یک مانع باقی می‌ماند.

با اتصال گرافن با اکسیدهای فلزی یا سایر نانوذرات فلزی، امکان انجام دو فرایند به‌طور هم‌زمان (جداسازی گونه‌های شیمیایی و تخریب آن‌ها) فراهم می‌شود. به‌عنوان مثال، با استفاده از  $\text{TiO}_2$ ، تخریب نوراکسایشی (Photooxidative) امکان‌پذیر خواهد بود، در حالی که با استفاده از نانوذرات روی، نیوبیم و راکتورهای غشایی قلع قادر به تجزیه کاتالیزوری

## مراجع

1. Ulbricht M., Advanced Functional Polymer Membranes, *Polymer*, 47, 2217–2262, **2006**.
2. Lehn J.M., Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Wiley ISBN 3–527- 2931, 1–6, **1995**.
3. Kang X., Cheng Y., Wen Y., Qi J., Li X., Bioinspired Codeposited Preparation of GO Composite Loose Nanofiltration Membrane for Dye Contaminated Wastewater Sustainable Treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123121, **2020**.
4. Palla-Papavlu A., Voicu S.I., Dinescu M., Sensitive Materials and Coating Technologies for Surface Acoustic Wave Sensors, *Chemosensors*, 9, 105, **2021**.
5. Chiulan I., Heggset E.B., Voicu S.I., Chinga-Carrasco G., Photopolymerization of Biobased Polymers in A Biomedical Engineering Perspective, *Biomacromolecules*, 225, 1795–1814, **2021**.
6. Muhulet A., Tuncel C., Miculescu F., Pandele A.M., Bobirica C., Orbeci C., Bobirica L., Palla-Papavlu A., Voicu S.I., Synthesis and Characterization of Polysulfone-TiO<sub>2</sub> Doped MWCNT Composite Membranes by Sonochemical Method, *Applied Physics A*, 126, 233, **2020**.
7. Pandele A.M., Constantinescu A., Radu I.C., Miculescu F., Voicu S.I., Ciocan L.T., Synthesis and Characterization Of PLA– Microstructured Hydroxyapatite Composite Films, *Materials*, 13, 274, **2020**.
8. Oprea M., Voicu S.I., Recent Advances in Composites Based On Cellulose Derivatives for Biomedical Applications, *Carbohydrate Polymers*, 247, 116683, **2020**.
9. Oprea M., Voicu S.I., Cellulose Composites with Graphene for Tissue Engineering Applications. *Materials*, 1323, 5347, **2020**.
10. Oprea M., Voicu S.I., Recent Advances in Applications of Cellulose Derivatives-Based Composite Membranes with Hydroxyapatite, *Materials*, 13, 2481, **2020**.
11. Pandele A.M., Iovu H., Orbeci C., Tuncel C., Nicolescu A., Deleanu C., Miculescu F., Voicu S.I., Surface Modified Cellulose Acetate Membranes for the Reactive Retention of Tetracycline, *Separation and Purification Technology*, 249, 117145, **2020**.
12. Raicopol M.D., Andronescu C., Voicu S.I., Vasile E., Pandele A.M., Cellulose Acetate/Layered Double Hydroxide Adsorptive Membranes for Efficient Removal of Pharmaceutical Environmental Contaminants, *Carbohydrate Polymers*, 214, 204–212, **2019**.
13. Voicu S.I., Thakur V.K., Aminopropyltriethoxysilane as A Linker for Cellulose-Based Functional Materials: New Horizons and Future Challenges, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 30, 100480, **2021**.
14. Ionita M., Crica L.E., Voicu S.I., Pandele A.M., Iovu H., Fabrication of Cellulose Triacetate/Graphene Oxide Porous Membrane, *Polymers for Advanced Technologies*, 27, 350–357, **2016**.
15. Voicu S.I., Pandele A.M., Vasile E., Rughinis R., Crica L.E., Pilan L., Ionita M., The Impact of Sonication Time Through Poly-Sulfonegraphene Oxide Composite Films Properties, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8, 1389–1394, **2013**.
16. Pandele A.M., Serbanescu O.S., Voicu S.I., Polysulfone Composite Membranes with Carbonaceous Structure, *Synthesis and applications coatings*, 107, 609, **2020**.
17. Satulu V., Mitu B., Pandele A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G., Composite Polyethylene Terephthalate Track Membranes with Thin Teflon-like Layers: Preparation and Surface Properties, *Applied Surface Science*, 476, 452–459, **2019**.
18. Serbanescu O.S., Voicu S.I., Thakur V.K., Polysulfone Functionalized Membranes: Properties and Challenges, *Materials Today Chemistry*, 17, 100302, **2020**.
19. Serbanescu O.S., Pandele A.M., Miculescu F., Voicu S.I., Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate Membranes with Self-Indicating Properties by Changing the Membrane Surface Color for Separation of Gd (III), *Coatings*, 10, 468, **2020**.
20. Voicu S.I., Dobrica A., Sava S., Ivan A., Naftanaila L., Cationic Surfactants-Controlled Geometry and Dimensions of Polymeric Membrane Pores, *The Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 14, 923–928, **2012**.
21. Zhou M., Chen J., Zhou W., Sun J., Tang H., Developing Composite Nanofiltration Membranes with Highly Stable Antifouling Property Based on Hydrophilic Roughness, *Separation and Purification Technology*, 256, 117799, **2021**.
22. Zhang Y., Chung T.-S., Graphene Oxide Membranes for Nanofiltration, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16, 9–15, **2017**.
23. Kang X., Liu X., Liu J., Wen Y., Qi J., Li X., Spin Assisted Interfacial Polymerization Strategy for Graphene Oxide-Polyamide Composite Nanofiltration Membrane with High Performance, *Applied Surface Science*, 508, 145198, **2020**.

24. Hu R.R., He Y.J., Huang M.R., Zhao G.K., Zhu H.W., Strong Adhesion of Graphene Oxide Coating on Polymer Separation Membranes, *Langmuir*, 34, 10569–10579, **2018**.
25. Xie Q.L., Zhang S.S., Hong Z., Ma H.J., Zeng B.R., Gong X., Shao W.Y., Wang Q.Q., A Novel Double-Modified Strategy to Enhance the Performance of Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes: Incorporating Functionalized Graphene into Supporting and Selective Layers, *Chemical Engineering Journal*, 368, 186–201, **2019**.
26. Zheng S.X., Tu Q.S., Urban J.J., Li S.F., Mi B.X., Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms, *ACS Nano*, 11, 6440–6450, **2017**.
27. Liu M.-L., Wang J., Guo J.-L., Lu T.-D., Cao X.-L., Sun S.-P., Graphene Oxide/Cross-Linked Polyimide (GO/CLPI) Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration, *Chemical Engineering Research and Design*, 146, 182–189, **2019**.
28. Kunimatsu M., Nakagawa K., Yoshioka T., Shintani T., Yasui T., Kamio E., Edman Tsang S.C., Li J., Matsuyama H., Design of Niobate Nanosheet-Graphene Oxide Composite Nanofiltration Membranes with Improved Permeability, *Chemical Engineering Research and Design*, 595, 117598, **2020**.
29. Chen L., Moon J.-H., Ma X., Zhang L., Chen Q., Chen L., Peng R., Si P., Feng J., Li Y., Lou J., Ci L., High Performance Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Prepared by Electrospraying for Wastewater Purification, *Carbon*, 130, 487–494, **2018**.
30. Wang Y.-C., Kumar S.R., Shih C.-M., Hung W.-S., An Q.-F., Hsu H.-C., Huang S.-H., Lue S.J., High Permeance Nanofiltration Thin Film Composites with a Polyelectrolyte Complex Top Layer Containing Graphene Oxide Nanosheets, *Journal of Membrane Science*, 540, 391–400, **2017**.
31. Li S., Li C., Su B., Hu M.Z., Gao X., Gao C., Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots (Agqds)-Embedded Thin Film Nanocomposites for Solvent Resistant Nanofiltration (SRNF) Membranes Based on Covalence Interactions, *Journal of Membrane Science*, 588, 117212, **2019**.
32. Xu P., Hong J., Qian X., Xu Z., Xia H., Ni Q.Q., “Bridge” Graphene Oxide Modified Positive Charged Nanofiltration Thin Membrane with High Efficiency for  $Mg^{2+}/Li^{+}$  Separation, *Desalination*, 488, 114522, **2020**.
33. Sun S.-Y., Cai L.-J., Nie X.-Y., Song X., Yu J.-G., Separation of Magnesium and Lithium from Brine Using a Desal Nanofiltration Membrane, *Journal of Water Process Engineering*, 7, 210–217, **2015**.
34. Yang G., Shi H., Liu W., Xing W., Xu A., Investigation of  $Mg^{2+}/Li^{+}$  Separation by Nanofiltration, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 586–591, **2011**.
35. Zhang M., Sun J., Mao Y., Liu G., Jin W., Effect of Substrate on Formation and Nanofiltration Performance of Graphene Oxide Membranes, *Journal of Membrane Science*, 574, 196–204, **2019**.
36. Nam Y.T., Kim S.J., Kang K.M., Jung W.-B., Kim D.W., Jung H.-T., Enhanced Nanofiltration Performance of Graphene-Based Membranes on Wrinkled Polymer Supports, *Carbon*, 148, 370–377, **2019**.
37. Lin Y., Shen Q., Kawabata Y., Segawa J., Cao X., Guan K., Istirokhatun T., Yoshioka T., Matsuyama H., Graphene Quantum Dots (Gqds)-Assembled Membranes with Intrinsic Functionalized Nanochannels for High-Performance Nanofiltration, *Chemical Engineering Journal*, 127602, **2020**.
38. Xue J., Shen J., Zhang R., Wang F., Liang S., You X., Yu Q., Hao Y., Su Y., Jiang Z., High-Flux Nanofiltration Membranes Prepared With B-Cyclodextrin and Graphene Quantum Dots, *Journal of Membrane Science*, 612, 118465, **2020**.
39. Liang Y., Li C., Li S., Su B., Hu M.Z., Gao X., Gao C., Graphene Quantum Dots (Gqds)-Polyethyleneimine as Interlayer for The Fabrication of High-Performance Organic Solvent Nanofiltration (OSN) Membranes, *Chemical Engineering Journal*, 380, 122462, **2020**.
40. Bi R., Zhang R., Shen J., Liu Y., He M., You X., Su Y., Jiang Z., Graphene Quantum Dots Engineered Nanofiltration Membrane for Ultrafast Molecular Separation, *Journal of Membrane Science*, 572, 504–511, **2019**.
41. Kandjou V., Gonzalez Z., Acevedo B., Munuera J.M., Paredes J.I., Melendi-Espina S., Influence of Graphene Oxide’s Characteristics on the Fabrication and Performance of Cross-linked Nanofiltration Membranes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 119, 158–165, **2021**.
42. Feng J., Zhu J., Wei L., Li J., Yan W., Effect of Hydroxyl Group of Carboxylic Acids on the Adsorption of Acid Red G and Methylene Blue on  $TiO_2$ , *Chemical Engineering Journal*, 269, 316–322, **2015**.
43. Nie L., Goh K., Wang Y., Lee J., Huang Y., Enis Karahan H.E., Zhou K., Guiver M.D., Bae T.H., Realizing Small-Flake Graphene Oxide Membranes for Ultrafast Size-Dependent Organic Solvent Nanofiltration, *Science Advances*, 6, 1–13, **2020**.
44. Mohammed S., Hegab H.M., Ou R., Liu S., Ma H., Chen X., Sridhar T., Wang H., Effect of Oxygen Plasma Treatment on the Nanofiltration Performance of Reduced Graphene Oxide/Cellulose Nanofiber Composite Membranes, *Green Chemical Engineering*, 2, 122–131, **2021**.

45. Ambre J.P., Dhopte K.B., Nemade R.P., Vishwanath D.H., High Flux Hyperbranched Starch–Graphene Oxide Piperazinamide Composite Nanofiltration Membrane, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103300, **2019**.
46. Chen L., Wang W., Fang Q., Zuo K., Hou G., Ai Q., Li Q., Ci L., Lou J., High Performance Hierarchically Nanostructured Graphene Oxide/Covalent Organic Framework Hybrid Membranes for Stable Organic Solvent Nanofiltration, *Applied Materials Today*, 20, 100791, **2020**.
47. Chen L., Li Y., Chen L., Li N., Dong C., Chen Q., Liu B., Ai Q., Si P., Feng J., Zhang L., Suhr J., Lou J., Ci L., A Large-Area Free Standing Graphene Oxide Multilayer Membrane with High Stability for Nanofiltration Applications, *Chemical Engineering Journal*, 345, 536–544, **2018**.
48. Zhao B., Guo Z., Wang H., Wang L., Qian Y., Long X., Ma C., Zhang Z., Li J., Zhang H., Enhanced Water Permeance of a Poly-amide Thin-film Composite Nanofiltration Membrane with a Metal-Organic Framework Interlayer, *Journal of Membrane Science*, 625, 119154, **2021**.
49. Mehrabi N., Lin H., Aich N., Deep Eutectic Solvent Functionalized Graphene Oxide Nanofiltration Membranes with Superior Water Permeance and Dye Desalination Performance, *Chemical Engineering Journal*, 412, 128577, **2021**.
50. Song Y., Sun Y., Chen M., Huang P., Li T., Zhang X., Jiang K., Efficient Removal and Fouling-Resistant of Anionic Dyes by Nanofiltration Membrane with Phosphorylated Chitosan Modified Graphene Oxide Nanosheets Incorporated Selective Layer, *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101086, **2020**.
51. Liu Y., Yu Z., Peng Y., Shao L., Li X., Zeng H., A Novel Photocatalytic Self-Cleaning TiO<sub>2</sub> Nanorods Inserted Graphene Oxide Based Nanofiltration Membrane, *Chemical Physics Letters*, 749, 137424, **2020**.
52. Abadikhah H., Kalali E.N., Behzadi S., Khan S.A., Xu X., Shabestari M.E., Agathopoulos S., High Flux Thin Film Nanocomposite Membrane Incorporated with Functionalized TiO<sub>2</sub>@Reduced Graphene Oxide Nanohybrids for Organic Solvent Nanofiltration, *Chemical Engineering Science*, 204, 99–109, **2019**.
53. Wang J., Wang Y., Zhu J., Zhang Y., Liu J., Van der Bruggen B., Construction of TiO<sub>2</sub>@Graphene Oxide Incorporated Antifouling Nanofiltration, *Membrane Science*, 533, 279–288, **2017**.
54. Safarpour M., Vatanpour V., Khataee A., Esmaeili M., Development of A Novel High Flux and Fouling-Resistant Thin Film Composite Nanofiltration Membrane by Embedding Reduced Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub>, *Separation and Purification Technology*, 154, 96–107, **2015**.
55. Kunimatsu M., Nakagawa K., Yoshioka T., Shintani T., Yasui T., Kamio E., Edman Tsang S.C., Li J., Matsuy H., Design of Niobate Nanosheet-Graphene Oxide Composite Nanofiltration Membranes with Improved Permeability, *Journal of Membrane Science*, 595, 117598, **2020**.
56. Qin Y., Liu H., Liu Y., Chen M., Chen K., Huang Y., Xiao C., Design of a Novel Interfacial Enhanced GO-PA/APVC Nanofiltration Membrane with Stripe-Like Structure, *Journal of Membrane Science*, 604, 118064, **2020**.
57. Amiri S., Asghari A., Vatanpour V., Ra M., Fabrication and Characterization of A Novel Polyvinyl Alcohol-Graphene Oxide-Sodium Alginate Nanocomposite Hydrogel Blended PES Nanofiltration Membrane for Improved Water Purification, *Separation and Purification Technology*, 250, 117216, **2020**.
58. Hou J., Chen Y., Shi W., Bao C., Hu X., Graphene Oxide/Methylene Blue Composite Membrane for Dyes Separation: Formation Mechanism and Separation Performance, *Applied Surface Science*, 505, 144145, **2020**.
59. Shao W., Liu C., Ma H., Hong Z., Xie Q., Lu Y., Fabrication of Ph-Sensitive Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes with Enhanced Performance by Incorporating Amine Functionalized Graphene Oxide, *Applied Surface Science*, 487, 1209–1221, **2019**.
60. Gao T., Huang L., Li C., Xu G., Shi G., Graphene Membranes with Tuneable Nanochannels by Intercalating Self-Assembled Porphyrin Molecules for Organic Solvent Nanofiltration, *Carbon*, 124, 263–270, **2017**.
61. Kang D., Shao H., Chen G., Dong X., Qin S., Fabrication of Highly Permeable PVDF Loose Nanofiltration Composite Membranes for the Effective Separation of Dye/Salt Mixtures, *Journal of Membrane Science*, 621, 118951, **2021**.
62. Tian L., Jiang Y., Li S., Han L., Su B., Graphene Oxide Interlayered Thin-Film Nanocomposite Hollow Fiber Nanofiltration Membranes with Enhanced Aqueous Electrolyte Separation Performance, *Separation and Purification Technology*, 248, 117153, **2020**.
63. Zhong Y., Mahmud S., He Z., Yang Y., Zhang Z., Guo F., Chen Z., Xiong Z., Zhao Y., Graphene Oxide Modified Membrane for Highly Efficient Wastewater Treatment by Dynamic Combination of Nanofiltration and Catalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122774, **2020**.
64. Hu R., Zhang R., He Y., Zhao G., Zhu H., Graphene Oxide in Polymer Nanofiltration Membranes with Enhanced Permeability by Interfacial Polymerization, *Journal of Membrane Sci-*

- ence, 564, 813–819, **2018**.
65. Anand A., Unnikrishnan B., Mao J.-Y., Lin H.-J., Huang C.-C., Graphene-Based Nanofiltration Membranes for Improving Salt Rejection, Water Flux and Antifouling—A Review, *Desalination*, 429, 119–133, **2018**.
66. Geim A.K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, 324, 1530–1535, **2009**.
67. Berry V., Impermeability of Graphene and Its Applications, *Carbon*, 62, 1–10, **2013**.
68. Nicolai A., Sumpter B.G., Meunier V., Tunable Water Desalination Across Graphene Oxide Framework Membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8646–8654, **2014**.
69. Lawler J., Incorporation of Graphene-Related Carbon Nanosheets in Membrane Fabrication for Water Treatment: A Review, *Membranes*, 6, 57, **2016**.
70. Vazquez H., Ahlgren E.H., Ochedowski O., Leino A.A., Mirzayev R., Kozubek R., Lebus H., Karlusic M., Jaksic M., Krashennikov A.V., Kotakoski J., Schleberger M., Nordluna K., Djurabekova F., Creating Nanoporous Graphene with Swift Heavy Ions, *Carbon*, 114, 511–518, **2017**.
71. Fischbein M.D., Drndic M., Electron Beam Nanosculpting of Suspended Graphene Sheets, *Applied Physics Letters*, 93, 113107, **2008**.
72. Yu C., Zhang B., Yana F., Zhao J., Li J., Li L., Li J., Engineering Nanoporous Graphene Oxide by Hydroxyl Radicals, *Carbon*, 105, 291–296, **2016**.
73. Fox D.S., Maguire P., Zhou Y., Rodenburg C., O'Neill A., Coleman J.N., Zhang H., Sub-5nm Graphene Nanopore Fabrication by Nitrogen Ion Etching Induced by a Low Energy Electron Beam, *Nanotechnology*, 27, 195302, **2016**.
74. O'Hern S.C., Boutilier M.S.H., Idrobo J.-C., Song Y., Kong J., Laoui T., Atieh M., Karnik R., Selective Ionic Transport Through Tunable Subnanometer Pores in Single Layer Graphene Membranes, *Nano Letters*, 14, 1234–1241, **2014**.
75. An D., Yang L., Wang T.-J., Liu B., Separation Performance of Graphene Oxide Membrane in Aqueous Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 4803–4810, **2016**.
76. Zhang Y., Zhang S., Chung T.-S., Nanometric Graphene Oxide Framework Membranes with Enhanced Heavy Metal Removal Via Nanofiltration, *Environmental Science & Technology*, 49, 10235–10242, **2015**.
77. Sitko R., Musielak M., Zawisza B., Talik E., Gagor A., Graphene Oxide/Cellulose Membranes in Adsorption of Divalent Metal Ions, *RSC Advances*, 6, 96595–96605, **2016**.
78. Ashour R.M., Abdelhamid H.N., Abdel-Magied A.F., Abdel-Khalek A.A., Ali M.M., Uheida A., Muhammed M., Zou X., Dutta J., Rare Earth Ions Adsorption onto Graphene Oxide Nanosheets, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 35, 91–103, **2017**.
79. Romanchuk A.Y., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kosynkin D.V., Tour J.M., Graphene Oxide for Effective Radionuclide Removal, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 2321–2327, **2013**.
80. Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurses C., Thakur Chemistry V.K., Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites From Biorenewable Resources, *Chemical Reviews*, 120, 9304–9362, **2020**.
81. Kumar R., Raizada P., Verma N., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V.K., Le Q.V., Nguyen V.-H., Selvasembian R., Singh P., Recent Advances on Water Disinfection Using Bismuth Based Modified Photocatalysts: Strategies and Challenges, *Journal of Cleaner Production*, 297, 126617, **2021**.
82. Sharma B., Thakur S., Mamba G., Prateek R.K., Gupta V.K., Thakur Gupta V.K., Titania Modified Gum Tragacanth Based Hydrogel Nanocomposite for Water Remediation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104608, **2020**.
83. Verma A., Thakur S., Mamba G., Prateek R.K., Gupta P., Thakur. Thakur V.K., Graphite Modified Sodium Alginate Hydrogel Composite for Efficient Removal of Malachite Green Dye, *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 1130–1139, **2020**.
84. Rana A.K., Mishra Y.K., Gupta V. K., Thakur V.K., Sustainable Materials in the Removal of Pesticides from Contaminated Water: Perspective on Macro to Nanoscale Cellulose, *Science of the Total Environment*, 797, 149129, **2021**.
85. Trache D., Thakur V.K., Boukherroub R., Cellulose Nanocrystals/Graphene Hybrids—A Promising New Class of Materials for Advanced Applications, *Nanomaterials*, 10, 1523, **2020**.
86. Miculescu M., Thakur V.K., Miculescu F., Voicu S.I., Graphene-Based Polymer Nanocomposite Membranes: A Review, *Polymers for Advanced Technologies*, 27, 844–859, **2016**.
87. Chandel N., Sharma K., Sudhaik A., Raizada P., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V.K., Singh P., Magnetically Separable ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Photocatalysts Supported onto Nitrogen-Doped Graphene for Photocatalytic Degradation of Toxic Dyes, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 4324–4340, **2020**.

