



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی-ترویجی، سال دوم، شماره ۳
شماره پیاپی ۷، پاییز ۱۳۹۶، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

- ۳ ... سخن نخست «»
- ... مقالات علمی «
- ۵ بررسی اثر الکترون دهنده‌های خارجی بر ریزساختار»
حدیث حدیدی، شکوفه حکیم
- ۱۷ داربست‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی در»
فاطمه کشمیرشکن، میترا توکلی
- ۲۷ پوشش‌های نانوکامپوزیتی سل-ژل بر پایه»
معصومه مسعودی، اعظم رحیمی
- ۳۷ تاثیر پیرشدگی بر ریزساختار و خواص فیزیکی- مکانیکی ...»
بهروز جعفری، محسن عباسی، احمدرضا فرمانی
- ۴۹ مروری بر نانوکپسوله کردن مواد تغییر فازی»
هدیه نیک پوریان، احمدرضا بهرامیان
- ۵۷ اصلاح شیمیایی پلی‌الفین‌ها به روش اکستروژن»
محمدرضا جوزق کار، یوسف جهانی، حسن عربی، فرشید ضیائی
- ۶۷ مروری بر روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌ها»
سحر گونه فراهانی، محمدرضا نعیمی جمال، سید مرتضی نقیب
- ... معرفی انجمن‌ها «
- ۷۷ انجمن چسبندگی»
هوری میوه‌چی
- ... تبلیغات «
- ۸۱»

شناسنامه |

صاحب امتیاز:
انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران
مدیر مسئول:
دکتر مهرداد کوبی
سردبیر:
دکتر فاطمه گوهرپی
دبیر اجرایی:
مهندس سیده آرزو میرقاسمی
ویراستار:
دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:
تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵
تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰
پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com
پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:
کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مجید غیاث

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

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

امروزه کاربرد و رسوخ پلیمرها در زمینه‌ها و بخش‌های مختلف نظیر مهندسی پزشکی، زیست داروها، داروسانی هدفمند، فناوری‌های زیستی، زیست حسگرها و عملگرها، جداسازی غشایی، نانو الکترونیک، قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر، بخش دفاعی، توسعه پایدار و مدیریت سبز با سرعت بالایی در حال گسترش است. از طرف دیگر پیشرفت‌های کشور و توسعه صنایع پتروشیمیایی و پلیمر و ضرورت بازبینی در روش‌های سنتی تولید، ارتقای بهره‌وری، افزایش کیفیت محصولات و رقابت در بازار جهانی مستلزم بالا بردن سطح دانش و آگاهی‌های آحاد دانشگاهی و صنعتی به روش‌های ساده و بنیادی است. یکی از این روش‌های کارآمد در نشر گسترده‌تر کاربردهای نوین و تحولات پیش روی صنایع پلیمر، انتشار مقالات علمی-ترویجی است. در مقالات علمی-ترویجی بویژه در فصل‌نامه حاضر به دنبال افزایش سطح آشنایی و آگاهی مخاطبان دانشگاهی و صنعتی کشور با مباحث پیشرفته در عین حال کاربردی در علوم، فناوری و مهندسی پلیمر هستیم و امیدواریم باعث عمق بخشیدن به نگرش دانشجویان، پژوهشگران، کارشناسان، مهندسان و صاحبان صنایع در زمینه‌های جدید و مورد نیاز کشور از جمله توسعه پایدار و ماندگار میهن اسلامی، الزامات و شاخص‌های آن باشیم.

دانشجویان فعال و علاقه‌مند در هر سطحی می‌توانند با انتشار مقالات علمی و ترویجی خود، ضمن آشنایی دادن مخاطبان با موضوعات تحقیقات روز دنیا، علاقه‌مندی لازم را در آنان برای متمرکز شدن بر این زمینه‌های تحقیقاتی جدید، فراهم آورند. مطالعه این قبیل مقالات علمی-ترویجی در کنار مباحث دانش‌افزایی پایه خوانندگان، امکان طرح سؤال و ایجاد ارتباط بین آموخته‌ها و جنبه‌های کاربردی را میسر می‌سازد. امید است دانشجویان، پژوهشگران و صنعتگران در حوزه‌های گوناگون علوم و مهندسی پلیمر با ارائه و تسلیم مقالات علمی-ترویجی و ارزشمند خود به این فصل‌نامه، موجب توسعه دانش‌افزایی و خلاقیت روز افزون جامعه پلیمر کشور شوند.

محمد رضا مقبلی

عضو هیئت تحریریه

واژه های کلیدی:

زیگلر- ناتا
الکترون دهنده
پلی پروپیلن
ریز ساختار
بلورینگی

بررسی اثر الکترون دهنده های خارجی بر ریز ساختار پلی پروپیلن سنتز شده به وسیله کاتالیزور زیگلر - ناتا

حدیث حدیدی، شکوفه حکیم*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمریزاسیون

چکیده ...

وجود الکترون دهنده های خارجی در ریزساختار و به تبع آن در خواص نهایی پلی پروپیلن اثرگذار است. نحوه قرارگیری شاخه های جانبی پلی پروپیلن در کنار یکدیگر تعیین کننده میزان نظم فضایی و در نتیجه قدرت بلورینه شدن پلی پروپیلن است. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا دارای مراکز فعال متنوعی هستند و از لحاظ نظم فضایی دو نوع زنجیر بی نظم و تک نظم تولید می کنند. افزودن الکترون دهنده خارجی، برخی از مراکز بی نظم را مسموم یا به مرکز تک نظم تبدیل می کند. برای بررسی دقیق تر چگونگی تأثیر الکترون دهنده خارجی بر میزان تک نظم بودن پلی پروپیلن، ناگزیر از جزء به جزء کردن پلیمر هستیم. در این مقاله ابتدا نحوه تأثیرگذاری الکترون دهنده های خارجی بر فعالیت مراکز فعال کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مورد بررسی قرار می گیرد. در ادامه به شناسایی ریزساختار پلی پروپیلن سنتز شده به کمک روش های تفکیک اجزای CEF, TREF و همچنین SSA پرداخته می شود و تأثیری که الکترون دهنده های مختلف بر این ریز ساختار می گذارند مورد بررسی قرار می گیرد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

s.hakim@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

ریزساختار، ناگزیر از جزء به جزء کردن پلیمر بر اساس روش‌های مختلف جداسازی هستیم. یکی از این روش‌ها، جداسازی بر اساس بلورینگی است. به کمک این روش‌ها ماهیت زنجیرهای پلیمری، آشکار می‌شود [۳]. در این مقاله سعی شده است با معرفی روش‌های جداسازی بر اساس بلورینگی، تأثیر الکترون‌دهنده خارجی بر ریزساختار هموپلیمر پلی‌پروپیلن و تأثیری که شکل و ساختار مولکول‌ها روی نقطه ذوب و درصد بلورینگی دارد بررسی شود و به این ترتیب می‌توان اجزای مهم‌تر و تأثیرگذارتر را بر خواص نهایی پلی‌پروپیلن تعیین کرد.

۲ الکترون‌دهنده‌ها

به طور کلی الکترون‌دهنده‌ها اعم از داخلی و خارجی، برای بهبود فضاویژگی پلیمر حاصل به کار برده می‌شوند. در ادامه سیر تکاملی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مشاهده شد که با افزایش ترکیبات معینی تحت عنوان باز لوئیس، می‌توان فضاویژگی سامانه پلیمر شدن پروپیلن را بهبود بخشید [۴]. الکترون‌دهنده‌ها بر سه نوعند: الکترون‌دهنده‌های داخلی، الکترون‌دهنده‌های خارجی و الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری. الکترون‌دهنده‌های داخلی از نوع استرهای آروماتیک (مانند متیل-پارا-تولوایت) و استرهای فتالاتی (مانند دی‌ایزوبوتیل فتالات) متداول‌ترین نوع الکترون‌دهنده‌های داخلی هستند که برای کاتالیزورهای زیگلر-ناتا به کار می‌روند. الکترون‌دهنده داخلی به وسیله تشکیل کمپلکس با آلکیل آلومینیوم از سطح کاتالیزور جدا می‌شود که این امر در مورد الکترون‌دهنده‌های داخلی استری به مراتب شایع‌تر است و موجب از دست رفتن فضاویژگی پلیمر حاصل خواهد شد. الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری به میزان بالاتری فعالیت را کاهش می‌دهند و نظم فضایی بالاتری را در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های دی‌استری نظیر فتالات‌ها ایجاد می‌کنند [۳و۴]. الکترون‌دهنده‌های داخلی و خارجی در تعیین ریزساختار پلیمر نهایی به یک اندازه اهمیت دارند. علت استفاده از الکترون‌دهنده‌های خارجی در فرایند پلیمری شدن برای رفع این مشکل است که الکترون‌دهنده‌های داخلی با کمک کاتالیزور استخراج می‌شوند. ترکیبی از الکترون‌دهنده خارجی و الکترون‌دهنده داخلی عملکرد بهتری برای مقابله با استخراج الکترون‌دهنده داخلی نشان می‌دهند. مونواسترهای مختلفی از قبیل اتیل‌بنزوات و متیل-پارا-تولوایت در کاتالیزورهای نسل سوم زیگلر-ناتا مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین الکترون‌دهنده‌های خارجی از نوع

در حال حاضر پلی‌پروپیلن به عنوان ماده‌ای همه‌کاره با طیف وسیعی از کاربردها مشهور است [۱]. یکی از ضعف‌های عمده هموپلیمر پلی‌پروپیلن کم بودن مقاومت آن در برابر ضربه در دماهای پایین است. پلی‌پروپیلن مونومری غیرمتقارن دارد و این عدم تقارن باعث می‌شود قرارگیری مونومر در داخل زنجیر به شکل‌ها و صورت‌های مختلف اتفاق بیفتد. پلی‌پروپیلن بر حسب قرارگیری گروه متیل مونومر در زنجیره اصلی به سه دسته عمده تقسیم می‌شود که عبارتند از ۱-حالت قانونمند تک‌نظم (isotactic) که در آن گروه‌های متیل در یک طرف زنجیر اصلی قرار گرفته‌اند. ۲-حالت قانونمند هم‌آرایش (syndiotactic) که در آن گروه‌های متیل به صورت یک‌درمیان در دو طرف زنجیر اصلی قرار گرفته‌اند. ۳-حالت بی‌نظم (atactic) که در آن قرارگیری گروه‌های متیل نسبت به زنجیر اصلی از نظم خاصی پیروی نمی‌کند [۲]. به طور معمول زنجیرهای تک‌نظم می‌توانند متبلور شوند در حالی که زنجیرهای بی‌نظم قابلیت تبلور ندارند. بهبود سختی و مقاومت ضربه پلی‌پروپیلن همواره مورد توجه بوده است. عوامل مهمی در تعیین ریز ساختار پلیمرها نقش دارند که در این میان روش پلیمر شدن زنجیرها، اهمیت زیادی در تعیین خواص دارد. اغلب واحدهای تولید پلی‌پروپیلن از کاتالیزور زیگلر-ناتا برای سنتز استفاده می‌کنند. مهم‌ترین خاصیتی که در این کاتالیزور وجود دارد، طبیعت مراکز فعال آن است. فضاویژگی مراکز فعال به طور کلی با استفاده از بازهای لوئیس که به آن‌ها الکترون‌دهنده خارجی نیز گفته می‌شود در حین پلیمری شدن کنترل می‌شود. این مواد، کاتالیزور را محاصره کرده، مراکز فعال را احاطه می‌کنند و باعث تغییر شیمیایی محیط اطراف مرکز فعال می‌شوند. این که مونومر، کدام مرکز فعال را احاطه و در آن جای‌گیری کند و باعث کنترل آرایش یافتگی مرکز فعال شود، توسط محیط‌های شیمیایی تعیین می‌شود. با حضور الکترون‌دهنده‌های خارجی بر قدرت انتخاب فضاویژه کاتالیزور افزوده می‌شود و به این ترتیب هم بر تعداد و هم بر طول زنجیرهای با آرایش تک‌نظم افزوده می‌شود. این زنجیرهای تک‌نظم به طور آرایش یافته‌ای کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و منجر به تولید لایه و در نهایت گویچه‌های بلورین می‌شوند. میزان این نواحی بلورین، کنترل‌کننده خواص فیزیکی- مکانیکی پلیمر نهایی است. برای بررسی دقیق‌تر عوامل مؤثر بر

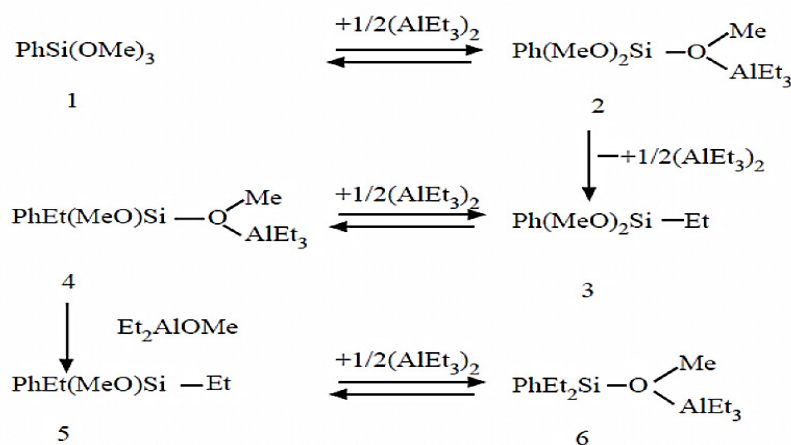
می‌رود [۹ و ۱۰]. به طور کلی بالاترین درجه تک‌آراییسی (isotacticity index) توسط سیلان با حداقل دو گروه آلکوکسی و گروه آریل یا آلکیل حجیم به دست می‌آید. توانایی کمپلکس شدن بهتر الکترون‌دهنده باعث فعالیت بهتر کاتالیزور می‌شود. کمپلکس شدن به وسیله گروه‌های آلکوکسی بهبود پیدا می‌کند و هر چه اندازه این گروه‌ها کوچک‌تر باشد کمپلکس شدن بهتر اتفاق می‌افتد. اگر گروه‌های آریل یا آلکیل روی سیلان کوچک باشند باعث جذب بهتری روی کاتالیزور می‌شود؛ در حالی که گروه‌های جایگزین‌شونده بزرگ‌تر باعث بهبود فضا و ویژگی الکترون‌دهنده‌ها می‌شوند [۱۱].

۳ اثر الکترون‌دهنده خارجی بر نظم فضایی

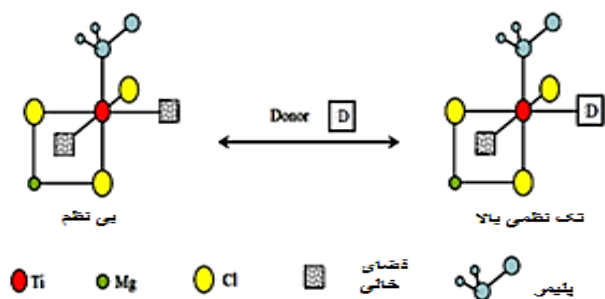
در غلظت‌های متوسط آلکیل آلومینیوم، خارج شدن الکترون‌دهنده داخلی از مراکز فعال به صورت جزئی خواهد بود و بعد از فعال شدن مراکز، میزان الکترون‌دهنده داخلی مرکز فعال، چندان تغییر نخواهد کرد؛ زیرا غلظت آلکیل آلومینیوم، طی پلیمری شدن به شدت کاهش خواهد یافت. با توجه به موارد یاد شده سه نوع مرکز فعال وجود دارد:

(الف) مرکز فعال همراه با الکترون‌دهنده داخلی
 (ب) مراکز فعالی که به واسطه حضور آلکیل آلومینیوم، فاقد الکترون‌دهنده داخلی در مجاورت خود هستند و در نهایت فضاویژگی خود را از دست داده‌اند.
 (پ) مراکز فعالی که الکترون‌دهنده خارجی به اتم تیتانیوم

آلکوکسی سیلان‌ها به همراه دی‌اترها به عنوان الکترون‌دهنده داخلی، کاتالیزورهای نسل چهارم هستند [۵]. کمپلکسی بین الکترون‌دهنده خارجی از قبیل آلکوکسی سیلان و کمک کاتالیزور تشکیل می‌شود [۶]. کمپلکس‌های تولید شده به وسیله سیلان‌ها پایدارتر از کمپلکس‌های ایجاد شده توسط استرها هستند و تمایلی به واکنش بیشتر ندارند. همان قدر که ساختار الکترون‌دهنده‌ها روی ترکیب نهایی مؤثر است شکل الکترون‌دهنده نیز تأثیرگذار است [۷]. سیلان‌های حجیم‌تر به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در کاتالیزورهای نسل چهارم تأثیر بیشتری در تشکیل مراکز فعال فضاویژه دارند و به دلیل ایجاد کمپلکس ضعیف‌تر با کمک کاتالیزور، چندان استخراج نمی‌شوند [۸]. تشکیل کمپلکس یاد شده معمولاً در تری‌آلکوکسی سیلان‌ها از مونو و دی‌آلکوکسی سیلان‌ها رایج‌تر است و منجر به تشکیل آلومینیوم آلکوکساید و آلکوکسی سیلان از مرتبه پایین‌تر می‌شود. کمپلکس‌های یاد شده برای ترکیبات سیلانی به نسبت ترکیبات استری آروماتیک پایدارتر است و در مورد ترکیبات استری این واکنش سبب تخریب جزئی استر می‌شود و از قدرت ایجاد فضاویژگی آن می‌کاهد. به عنوان مثال در واکنش بین فنیل تری‌متوکسی سیلان و تری‌اتیل آلومینیوم، محصول واکنش افزون بر آلومینیوم آلکوکسید مشخصاً دی‌آلکوکسی سیلان است که هنوز هم به عنوان معرف تنظیم‌کننده نظم فضایی عمل می‌کند. روند واکنش یاد شده در شکل ۱ نمایش داده شده است و واکنش تا تشکیل فنیل متوکسی تری‌اتیل آلومینیوم سیلان پیش



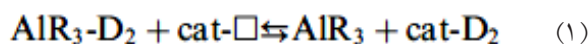
شکل ۱ واکنش تری‌اتیل آلومینیوم و فنیل تری‌متوکسی سیلان [۱۰].



شکل ۳ طرح‌واره سازوکار عملکرد الکترون‌دهنده خارجی بر فضاویژگی مرکز فعال [۱۶].

این سازوکار در شکل ۳ به تصویر درآمده است و در آن مرکز بی نظم به مرکز فعال کاملاً تک‌نظم تبدیل می‌شود [۱۵، ۱۶]. الکترون‌دهنده خارجی تنها به صورت منفرد و آزاد با مرکز فعال تشکیل پیوند نمی‌دهد؛ بلکه الکترون‌دهنده خارجی می‌تواند با کمک کاتالیزور نیز ایجاد کمپلکس کرده، این کمپلکس وظیفه ایجاد فضاویژگی را ایفا کند و مرکز بی نظم را به تک‌نظم تبدیل کند که البته به دلیل مصرف گروه اتری در تشکیل کمپلکس با آلکیل آلومینیوم از قدرت الکترون‌دهنده کاسته می‌شود. پس از جدا شدن الکترون‌دهنده داخلی از سطح نگه‌دارنده، اگر الکترون‌دهنده خارجی به صورت منفرد در همسایگی اتم تیتانیوم قرار بگیرد، مرکز فعال تک‌نظم به مرکز فعال تک‌نظم با درجه بالاتر (به دلیل گروه‌های اتری بیش‌تر باقی‌مانده الکترون‌دهنده خارجی) تبدیل می‌شود. در شکل ۴ این سازوکار نشان داده شده است که در آن الکترون‌دهنده داخلی، ترکیب فتالاتی همانند دی‌ایزوبوتیل فتالات است و الکترون‌دهنده خارجی نیز ترکیبی سیلانی است. در حالت (الف) کمپلکس الکترون‌دهنده خارجی و آلکیل آلومینیوم وظیفه ایجاد فضاویژگی در مراکز فعال را بر عهده دارند و مرکز بی نظم را به مرکز فضا ویژه تبدیل می‌کنند. در حالت (ب) با جدایی الکترون‌دهنده داخلی از سطح منیزیم کلرید (الکترون‌دهنده داخلی فتالاتی) الکترون‌دهنده خارجی آزاد در محیط به صورت منفرد در همسایگی مرکز فعال قرار می‌گیرد و جایگزین الکترون‌دهنده داخلی فتالاتی می‌شود و آن را به مرکز فعال با فضاویژگی درجه بالاتر تبدیل می‌کند [۱۷].

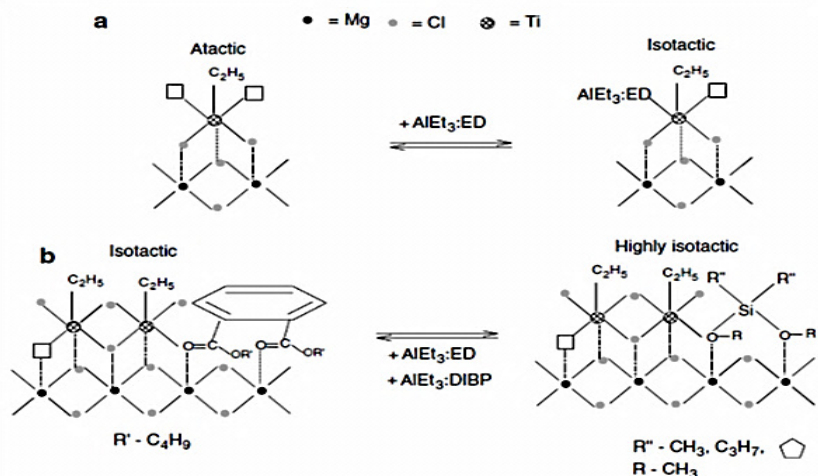
کئوردینه شده است و طبق واکنش زیر باعث بهبود فضاویژگی مرکز فعال شده است [۱۲].



مطابق تعادل یاد شده، افزایش میزان الکترون‌دهنده سبب جابه‌جایی تعادل به سمت راست خواهد شد که معادل با افزایش فضاویژگی مرکز فعال خواهد بود [۱۲ و ۱۳]. با حجیم‌تر شدن هیدروکربن متصل به اتم سیلان (مشخصاً عرض هیدروکربن متصل به اتم سیلان) نظم فضایی بالاتری حاصل خواهد شد. البته استخلاف‌های متصل به فنیل به علت سختی گروه فنیل و عدم انعطاف‌پذیری آن تأثیری در عملکرد الکترون‌دهنده نخواهند داشت. در مقابل با حجیم شدن گروه آلکوکسی نیز از نظم فضایی کاسته خواهد شد [۱۳ و ۱۴]. شکل ۲ مویده این امر است؛ به این صورت که با افزایش فاصله بین دورترین اتم‌های هیدروژن هیدروکربن متصل به اتم سیلان، فعالیت مراکز فضا ویژه افزایش پیدا خواهد کرد. در مورد سازوکار بهبود فضاویژگی مرکز فعال این‌طور می‌توان توضیح داد که الکترون‌دهنده خارجی، ورود مونومر به مرکز فعال را به یک جهت خاص محدود می‌کند. اگر مرکز بی نظمی با دو اوربیتال خالی را در نظر بگیریم، الکترون‌دهنده خارجی با اشغال کردن یکی از اوربیتال‌های خالی ورود مونومر را محدود به اوربیتال خالی دیگر می‌کند و باعث بالارفتن فضاویژگی می‌شود.

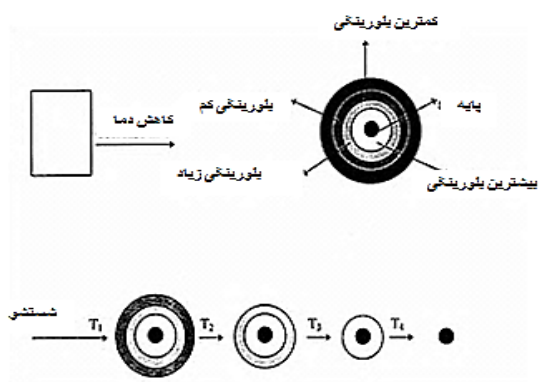


شکل ۲ اثر عرض هیدروکربن متصل به اتم سیلان بر فعالیت مراکز فضاویژه [۱۳].



شکل ۴ طرح‌واره بهبود فضاویژگی کاتالیزور پس از اضافه شدن الکترون‌دهنده خارجی [۱۷].

TREF برای تعریف فضاویژگی پلی‌پروپیلن استفاده کرد. از این رو پلیمرهایی که بی‌نظم و فاقد هرگونه جزء بلورین هستند در مرحله اول TREF جدا می‌شوند و در دمای اتاق قابل حل هستند. CEF روش جدیدی است که در آن همانند TREF از دو چرخه دمایی استفاده می‌شود. در CEF اگرچه مرحله بلورینگی تحت جریان مداوم حلال صورت می‌گیرد، در نتیجه اجزای مختلف قابل تبلور در نقاط و بخش‌های مختلف ستون رسوب می‌کنند. بعد از تکمیل مرحله بلورینگی، مرحله شستشو دقیقاً مانند TREF اجرا می‌شود [۱۸، ۱۹]. در شکل ۵ نمایی از روش TREF نشان داده شده است.



شکل ۵ سازوکار جداسازی به کمک روش TREF [۱۹].

۴ شناسایی ریزساختار پلی‌پروپیلن به کمک روش‌های تفکیک اجزا

تفکیک اجزای ماده بهترین راه برای آزمودن میزان ناهمگونی اجزای مولکولی آن است. جداسازی بر اساس جرم مولکولی و جداسازی بر اساس بلورینگی، دو روش مهم تفکیک اجزا برای پلیمر نیمه‌بلورین است. در سال‌های اخیر روش‌های زیادی برای تجزیه و تحلیل پلیمرهای نیمه‌بلورین توسعه پیدا کرده‌اند.

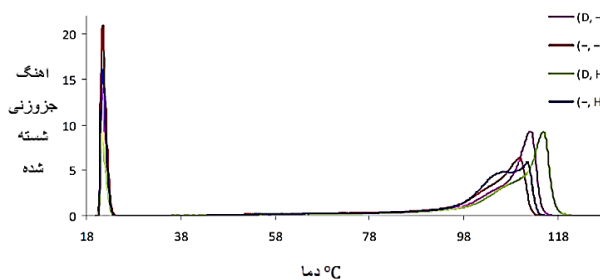
TREF (temperature rising elution fractionation) و CEF (crystallization elution fractionation) روش‌های تحلیلی هستند که جداسازی پلی‌الفین‌ها بر اساس بلورینگی در حلال رقیق انجام می‌شود. در TREF، محلول پلیمری رقیق در داخل ستون پر شده تزریق می‌شود و دما با سرعت کم شروع به پایین آمدن می‌کند تا همه یا قسمتی از پلیمر بلورینه شود. زنجیرهای با قابلیت بالاتر ابتدا رسوب می‌کنند و در پی آن زنجیرهایی با قابلیت بلورینگی پایین‌تر رسوب می‌کنند [۱۷]. سپس این اجزا توسط حلال که عمدتاً تری‌کلروبنزن (TCB) است به دنبال افزایش دما شستشو داده می‌شوند. ثبت‌کننده مادون قرمز، جرم پلیمر شسته شده از ستون را به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری می‌کند و منحنی کالیبره شده‌ای برای ارتباط دادن دمای شستشو به ترکیب کوپلیمر یا ارتباط دادن با فضاویژگی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. می‌توان از روش

۵ تأثیر الکترون‌دهنده به همراه هیدروژن بر توزیع بلورینگی و نقطه ذوب پلیمر

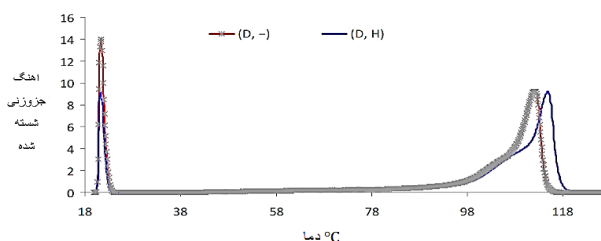
در شکل ۶ منحنی CEF برای نمونه‌های مختلف با حضور یا عدم حضور هیدروژن و الکترون‌دهنده خارجی دی‌سیکلوپتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان در دمای 60°C نشان داده شده است [۲۰]. به طور کلی نمودار CEF را می‌توان به سه قسمت اصلی تقسیم کرد:

۱- اوج مربوط به شستشو در دمای محیط که در اولین قسمت منحنی قابل دیدن است.
 ۲- اوج مربوط به دمای شستشوی متوسط که در قسمت میانی منحنی دیده می‌شود.
 ۳- اوج مربوط به دمای شستشوی بالا که در قسمت انتهایی منحنی قابل مشاهده است.

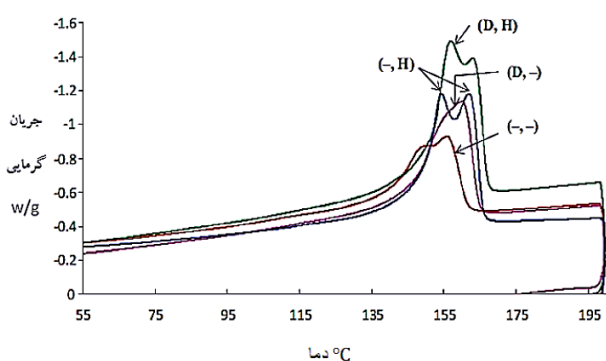
اوج مربوط به دمای محیط در پلیمرهایی که آرایش یافتگی پایینی دارند یا وزن مولکولی پایینی دارند ظاهر می‌شود. اوج متوسط مربوط به پلی‌پروپیلن با آرایش یافتگی متوسط و اوج دما بالا مربوط به پلی‌پروپیلن با آرایش یافتگی بالا است. شکل ۷ نشان می‌دهد که اضافه کردن هیدروژن به محیط واکنش در 60°C در حضور الکترون‌دهنده باعث رانده شدن اوج دما بالا به سمت دماهای بالاتر می‌شود. اگرچه برای هر دو نمونه، شانه مربوط به بلورینگی متوسط دیده می‌شود. همچنین شدت اوج دمای محیط با افزایش هیدروژن کاهش می‌یابد. شکل ۸ نشان می‌دهد که منحنی DSC برای این نمونه تطابق خوبی با نتایج مربوط به CEF دارد. پلیمری که در حضور هیدروژن و عدم حضور الکترون‌دهنده خارجی و در دمای 60°C سنتز شده است دو اوج بلورینگی نشان می‌دهد. (مطابق با شکل ۶).



شکل ۶ نمودار CEF پلی‌پروپیلن تولید شده در دمای 60°C [۲۰].



شکل ۷ مقایسه بین پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در دمای 60°C در حضور الکترون‌دهنده DCPDMS در هر دو نمونه و حضور و عدم حضور هیدروژن به روش CEF [۲۰].



شکل ۸ نمودار DSC پلی‌پروپیلن تولید شده در دمای 60°C در شرایط مختلف حضور و عدم حضور الکترون‌دهنده DCPDMS و هیدروژن [۲۰].

۶ تأثیر نوع الکترون‌دهنده خارجی بر ریزساختار پلی‌پروپیلن

نوع و غلظت الکترون‌دهنده خارجی روی سرعت پلیمری‌شدن و خواص پلی‌پروپیلن مؤثر است. Coutinho و مطالعات زیادی را روی وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌هایی که در محیط پلیمری‌شدن دوغابی در دمای 25°C و سامانه کاتالیزوری $\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_4$ با الکترون‌دهنده داخلی دی‌فتالات‌استر، کمک کاتالیزور تری‌اتیل‌آلومینیوم و انواع الکترون‌دهنده‌های خارجی آلکوکسی‌سیلانی سنتز می‌شوند، انجام دادند [۲۱]. آن‌ها تحقیقات خود را روی چهار نوع مختلف الکترون‌دهنده خارجی دی‌ایزوپروپیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DIPDMS)، دی‌فنیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DPDMS)، دی‌سیکلوپتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DCPDMS) و سیکلوگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (CHMDMS) انجام دادند. تأثیرگذاری هر نوع از الکترون‌دهنده‌های خارجی

شده است [۲۱].
 Forte و Coutinho همچنین خواص مختلف پلی‌پروپیلن تولید شده به روش پلیمری شدن دوغابی، در 60°C و فشار جزئی یک اتمسفر برای پروپیلن که در آن‌ها از DPDMS و DIPDMS با غلظت‌های مختلف به عنوان الکترون‌دهنده خارجی و از نسبت‌های مختلف AL/ED استفاده شده بود را با یکدیگر مقایسه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که متوسط وزن مولکولی پلی‌پروپیلن به دست آمده با مقدار برابر نسبت مولی AL/ED زمانی که از DIPDMS استفاده

بر رفتار کاتالیزور به گونه‌ای است که منجر به سنتز پلی‌پروپیلن با متوسط وزن مولکولی متفاوت می‌شود. جزء غیر قابل حل در زایلن (xylen insoluble) در شرایط یکسانی به دست می‌آید. جدول ۱ متوسط وزن مولکولی و گرانیروی ذاتی پلی‌پروپیلن تولید شده با چهار نوع مختلف الکترون‌دهنده را نشان می‌دهد.
 در جدول ۲ چگونگی تأثیرگذاری انواع الکترون‌دهنده خارجی بر فعالیت کاتالیزور و همچنین مقدار جزء غیر قابل حل در زایلن و شاخص جریان مذاب پلیمر آورده

جدول ۱ تأثیر نوع الکترون‌دهنده خارجی بر وزن مولکولی و گرانیروی ذاتی پلی‌پروپیلن [۲۱].

الکترون دهنده خارجی (ED)	گرانیروی ذاتی g/dl	متوسط عددی وزن مولکولی g/mol	متوسط وزنی وزن مولکولی g/mol	شاخص پراکندگی وزن مولکولی
DIPDMS	۱/۹۷	۶۵۱۰۰	۴۰۵۲۰۰	۶/۲۲
		۶۹۶۰۰	۴۰۲۷۰۰	۵/۷۸
DPDMS	۱/۲۴	۵۵۱۰۰	۲۰۲۴۰۰	۳/۶۷
		۵۵۵۰۰	۲۱۲۸۰۰	۳/۸۳
DCPDMS	۲/۲۶	۷۶۶۰۰	۴۵۳۶۰۰	۵/۹۲
		۸۳۵۰۰	۴۳۶۵۵۰	۵/۲۲
CHMDMS	۱/۶۳	۶۷۴۰۰	۳۶۸۴۰۰	۵/۴۶
		۶۴۶۰۰	۳۵۰۴۰۰	۵/۴۲

جدول ۲ تأثیر نوع الکترون دهنده خارجی بر فعالیت کاتالیزور، شاخص جریان مذاب و جزء غیر قابل حل در زایلن [۲۱].

الکترون‌دهنده خارجی	فعالیت کاتالیزور (kg pp/mol Ti2h)	شاخص جریان مذاب (g/۱۰min)	جزء غیر قابل حل در زایلن (%)
بدون الکترون‌دهنده	۱۵/۲	۶/۲	۶۸/۰
DIPDMS	۲۰/۷	۱۲/۰	۹۷/۰
DPDMS	۱۴/۴	۶۵/۴	۹۷/۹
DCPDMS	۲۲/۷	۵/۵	۹۶/۶
CHMDMS	۱۵/۸	۱۵/۶	۹۶/۹

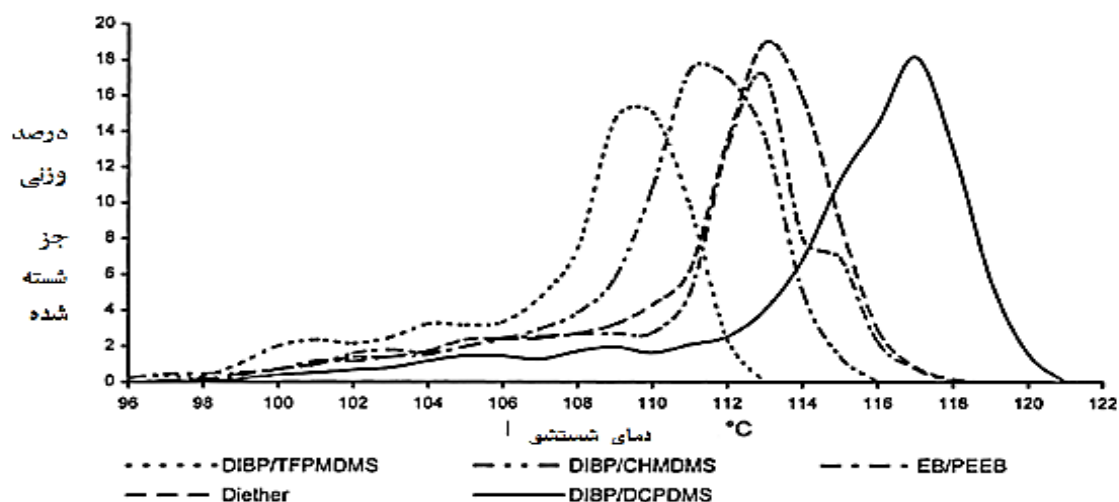
آن‌ها برای کلیه سامانه‌های مورد مطالعه به این نتیجه رسیدند که اجزا با بلورینگی بالاتر دارای وزن مولکولی بالاتر و توالی mmmm های بالاتری نیز هستند که این مطلب در شکل ۹ و جدول ۴ نشان داده شده است. پلی‌پروپیلنی که با سامانه کاتالیزوری دی‌ایزوبوتیل فتالات تولید شده بود تأثیر پذیری بیشتری نسبت به نوع الکترون‌دهنده خارجی از خود نشان می‌داد و زمانی که از TFPMDMS به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در این سامانه کاتالیزوری استفاده شد پلی‌پروپیلن تولید شده دارای کمترین میزان بلورینگی نسبت به سایر پلیمرهای تولید شده بود و همچنین اوج دمای شستشوی آن در 110°C دیده شد. این سامانه کاتالیزوری زمانی که از DCPDMS به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در آن استفاده شد، بیشترین میزان بلورینگی را نشان داد و اوج دمای شستشوی آن در 119°C اتفاق افتاد. سامانه کاتالیزوری EB/PEEB منحنی TREF که دو اوج در دماهای 111°C – 114°C و 115°C – 117°C داشت از خود نشان داد. برای توجیه رفتار متفاوت الکترون‌دهنده‌های خارجی از نوع آلکوکسی سیلانی می‌توان این رفتار منحصر به فرد را در نتیجه چگالی الکترونی و ایجاد کمپلکس با سطح کاتالیزور و حجیم بودن و پایداری یا توانایی این گروه از الکترون‌دهنده‌ها در حفظ بخش هیدروکربنی آن‌ها دانست [۲].

از عوامل تأثیرگذار بر بلورینه شدن و خواص پلی‌پروپیلن نه تنها نظم فضایی کلی پلی‌پروپیلن، بلکه نقص‌های موجود در نظم فضایی و توزیع نقص‌های موجود را می‌توان نام برد. حکیم و همکاران پلی‌پروپیلن تک‌نظم را با توزیع باریک و پهن نقص فضایی با دو الکترون‌دهنده خارجی DCPDMS و CHMDMS و همچنین مخلوط آن‌ها با درصد‌های اختلاط مختلف سنتز کردند [۲۳]. با استفاده از روش SSA تشکیل هسته خودبه‌خود و تنش زدایی مرحله به مرحله بر پلیمر اعمال می‌شود تا بلورهایی که ذوب نشده‌اند در هر مرحله انیل شوند. شکل ۱۰، نمودار ذوب نهایی به دست آمده از روش SSA برای ۵ نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. در این شکل، سه ناحیه قابل تشخیص است. ناحیه ۱ مربوط به ذوب ضخیم‌ترین لایه‌ها با بیشترین طول سکانس تک‌نظم، ناحیه ۲ مربوط به لایه‌های با ضخامت متوسط و طول متوسط سکانس تک‌نظم و ناحیه ۳ مربوط به لایه‌های با کمترین ضخامت و کوتاه‌ترین طول سکانس تک‌نظم است. بنابراین طول سکانس‌های تک‌نظم در نمونه‌های سنتز شده کاملاً متفاوت است.

شد بالاتر از زمانی بود که از DPDMS استفاده شده است که در جدول ۳ این مقادیر گزارش شده‌اند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که الکترون‌دهنده‌هایی که دارای گروه‌های حجیم‌تر هستند (که اینجا برای DIPDMS صادق است)، تأثیر پایداری بر مراکز فضا ویژه می‌گذارند که منجر به تولید پلیمر با وزن مولکولی بالاتر می‌شود. همچنین DIPDMS منجر به افزایش بیشتر فعالیت کاتالیزور در مقایسه با DPDMS می‌شود. Chadwick و همکاران برای نشان دادن چگونگی فضاگزی الکترون‌دهنده‌های مختلف از روش TREF استفاده کردند [۱۶،۲۲]. در کار آن‌ها سه الکترون‌دهنده داخلی اتیل بنزوات (EB)، دی‌ایزو بوتیل فتالات (DIBP) و دی‌اتر (ED) به کار گرفته شد. همچنین از الکترون‌دهنده خارجی P-اتوکسی اتیل بنزوات (PEEB) برای سامانه کاتالیزوری اتیل بنزوات و از سه نوع الکترون‌دهنده خارجی ۳ و ۳ و ۳-تری فلورو-پروپیل-متیل-دی‌متوکسی سیلان (TFPMDMS)، سیکلو هگزیل-متیل‌دی‌متوکسی سیلان (CHMDMS) و دی‌سیکلوپنتیل‌دی-متوکسی سیلان (DCPDMS) برای سامانه کاتالیزوری دی‌ایزوبوتیل فتالات استفاده شد.

جدول ۳ تأثیر غلظت الکترون‌دهنده خارجی بر وزن مولکولی پلیمر [۲۱].

شاخص پراکندگی وزن مولکولی	متوسط وزنی وزن مولکولی g/mol	متوسط عددی وزن مولکولی g/mol	نسبت مولی AL/ED
۱۰/۰	۳۵۹۰۰۰	۳۶۰۰۰	DPDMS
۱۱/۶	۴۳۱۰۰۰	۳۷۳۰۰	۱۰
۷/۸	۲۹۶۰۰۰	۳۸۰۰۰	۵۰
۹/۲	۹۵۵۰۰۰	۱۰۴۰۰۰	DIPDMS
۷/۷	۵۱۸۰۰	۶۷۰۰۰	۱۰
۹/۴	۳۷۶۰۰۰	۴۰۰۰۰	۲۰
۱۱/۲	۴۷۵۰۰۰	۴۲۳۰۰	۵۰
۶/۱	۱۸۵۰۰۰	۳۰۴۰۰	بدون الکترون‌دهنده خارجی



شکل ۹ نمودار TREF برای پلی‌پروپیلن تولید شده با انواع مختلف الکترون‌دهنده داخلی و خارجی [۱۶،۲۲].

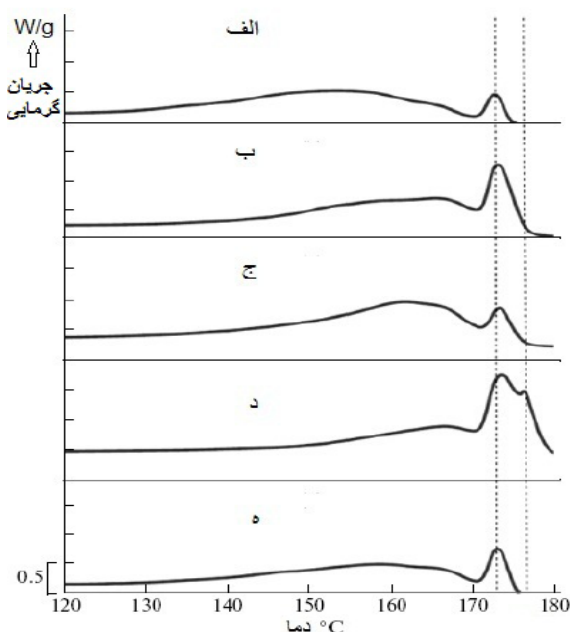
جدول ۴ متوسط وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و درصد توالی‌های mmmm برای اجزای جدا شده به کمک روش TREF با الکترون‌دهنده‌های مختلف [۱۶،۲۲].

ID/ED	TREF		متوسط‌های وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی					mmmm%
	دمای شستشو °C	جز وزنی شسته شده	Mn × 10 ³ g/mol	Mw × 10 ³ g/mol	Mz × 10 ³ g/mol	Mn/Mw	Mz/Mw	
EB/PEED	۹۵-۲۶	۱۹/۲	۲۵	۸۴	۲۱۱	۳/۴	۲/۵	۷۹/۹
	۱۱۴-۱۱۳	۴۳/۲	۲۸۳	۷۲۲	۱۵۳۸	۲/۶	۲/۱	۹۷/۱
	۱۱۷-۱۱۵	۹/۹	۴۱۵	۹۹۸	۲۰۱۸	۲/۴	۲/۰	۹۸/۳
DIBP/TFPMDMS	۲۶-۹۵	۲۱/۴	۲۱	۷۳	۲۱۰	۳،۴	۲/۹	۸۴/۱
	۱۱۳-۱۱۴	۱۵/۱	۱۴۱	۳۳۲	۷۴۶	۲،۴	۲/۲	۹۷/۰
DIBP/CHMDMS	۲۶-۹۵	۷/۲	۱۶	۶۷	۲۰۶	۳/۴	۳/۱	۷۷/۶
	۱۱۳-۱۱۴	۱۸/۹	۱۶۳	۴۹۴	۱۱۷۳	۳/۰	۲/۴	۹۷/۳
DIBP/DCPDMS	۲۶-۹۵	۴/۶	۷	۲۸	۹۸	۳/۹	۳/۶	۸۰/۳
	۱۱۳-۱۱۴	۱۰/۹	۸۰	۱۶۲	۲۸۸	۲/۰	۱/۸	۹۷/۴
	۱۱۶	۱۴/۵	۱۴۴	۳۴۵	۷۴۳	۲/۴	۲/۲	۹۸/۲
	۱۱۸-۱۱۹	۱۸/۶	۲۶۶	۷۱۸	۱۷۹۳	۲/۷	۲/۵	۹۹/۷
Diether	۲۶-۹۵	۵/۹	۱۰	۴۲	۱۴۳	۴/۲	۳/۴	۸۳/۶
	۱۱۳-۱۱۴	۳۵/۰	۹۲	۲۳۴	۴۶۵	۲/۵	۲/۰	۹۸/۰

مولکولی و توزیع آن و توزیع نواقص موجود در نظم فضایی پلی پروپیلن دارد [۲۴]. کانگ و همکاران تأثیر تغییر در نسبت مولی کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیوم به DCPDMS را روی توزیع نقص فضایی پلی پروپیلن تک نظم با روش های TREF، SSA و ^{13}C NMR بررسی کردند [۹]. آن ها نشان دادند که با افزایش نسبت مولی Al/Si از ۳۰ به ۱۳۶ توزیع نقص فضایی داخل زنجیر و بین زنجیر یکنواخت تر می شود.

۷ نتیجه گیری

- ۱- با افزایش طول گروه هیدروکربنی متصل به اتم سیلان، فضاویژگی کاتالیزور افزایش می یابد و طول توالی های mmmm افزایش پیدا کرده، در نتیجه درصد بلورینگی پلیمر نهایی بالاتر می رود.
- ۲- اضافه کردن هیدروژن به محیط واکنش باعث افزایش درصد بلورینگی و افزایش توالی های mmmm می شود.
- ۳- الکترون دهنده هایی که دارای گروه های حجیم تر هستند تولید پلیمر با وزن مولکولی بالاتر می کنند.
- ۴- اجزای با بلورینگی بالاتر دارای وزن مولکولی بالاتر نیز هستند.
- ۵- نوع الکترون دهنده بر نقص فضایی زنجیر پلی پروپیلن و توزیع آن تأثیر مستقیم دارد و به تبع آن بر خواص پلی پروپیلن تأثیرگذار است.
- ۶- رفتار متفاوت الکترون دهنده های خارجی از نوع آلکوکسی سیلانی در نتیجه تفاوت در چگالی الکترونی و ایجاد کمپلکس با سطح کاتالیزور و حجیم بودن و پایداری یا توانایی این گروه از الکترون دهنده ها در حفظ بخش هیدروکربنی آن ها است.



شکل ۱۰ نمودار SSA مربوط به ۵ نمونه

الف) DCPDMS، ب) $\text{DCPDMS/CHMDMS}=0/3$

ج) $\text{DCPDMS/CHMDMS}=1/2$

د) $\text{DCPDMS/CHMDMS}=4/6$ ، ه) CHMDMS

ناحیه ۱ در بالاترین دما، بزرگتر از ۱۷۵ درجه سانتی گراد، ناحیه ۲ در دمای متوسط بین ۱۷۰ تا ۱۷۵ درجه سانتی گراد و ناحیه ۳ در پایین ترین دما [۲۳].

هاردینگ و همکاران دریافتند که در پلیمری شدن پروپیلن با کاتالیزور زیگلر-ناتای نسل چهارم، الکترون دهنده خارجی DPMS در مقایسه با MPMS تأثیر بیشتری روی وزن

مراجع

1. Moore E., Propylene Handbook, Hanser, Germany, **1996**.
2. Amer I., Molecular Weight Effects on Crystallization of Polypropylene, PhD Thesis, Department of Chemistry and Polymer Science, Stellenbosch University, **2011**.
3. شکوفه حکیم، مهدی نکومنش، علی شاهرخی نیا، اثر الکترون‌دهنده‌ها بر پلیمر شدن پروپیلن با کاتالیزور زیگلر-ناتا، سپارش، سال سوم، شماره ۱، ۴۸-۳۹، ۱۳۹۲.
4. Sacchi M., Forlini M., Tritto I., Zannoni G., Activation Effect of Alkoxysilanes as External Donors in Magnesium Chloride-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, **25**, 5914-5918, **1992**.
5. Terano M., kataoka T., Keii T., Analysis of Mg-Cl₂-Supported High-yield Catalysts by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy, *Makromolekulare Chemie*, **7**, 725-731, **1986**.
6. Marigo A., Marega C., Saini R., Camurati, I., Influence of Regioirregular Structural Units on the Crystallization of Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2, 375-384, **2001**.
7. Proto A., Oliva L., Pellecchia C., Sivak A.J., Cullo L.A., Isotactic-specific Polymerization of Propene with Supported Catalysts in the Presence of Different Modifiers, *Macromolecules*, **23**, 2904-2907, **1990**.
8. Kissin Y.V., Chadwick J.C., Mingozi I., Morini G., Ioselectivity Distribution of Isospecific Centers in Supported Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Chem. and Phys.*, **207**, 1344-1350, **2006**.
9. Kang J., Yang F., Tong W., Polymerization Control and Fast Characterization of The Stereo-defect Distribution of Z-N IPP, *Eur. Polym. J.*, **28**, 425-434, **2012**.
10. Jamjah R., Polyolefins, Idepardazan Pub., Iran, **3**, 83-110, 2010
11. Sacchi M.C., Forlini F., Tritto I., Mendichi R., Zannoni G., Noristi L., Activation Effect of Alkoxysilanes as External Donors in MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, **25**, 5914-5918, **1992**.
12. Moore J., Polypropylene Handbook, Hanser/Gradner., Cincinnati, USA **1996**.
13. Harkonen M., Kuutti L., Seppala, J., External Silane Donors in Z-N Catalysis, Computer-based Molecular Model Calculations on Alkoxysilanes, *Makromol. Chem.*, **193**, 1413-1421, **1992**.
14. Zhang H. X., Lee Y. J., Park J. R., Lee D. H., Yoon K. B., Control of Molecular Weight Distribution of polypropylene obtained by Commercial Ziegler-natta catalyst: Effect of External electron Donor, *Macromol. Res.*, **19**, 622-628, **2011**.
15. Matsuo H., Liu B., Nakatani H., Nishiyama I., Terano M., Active Sites Deterioration of MgCl₂ Supported Z-N Catalyst Induced by Electron Donor Extraction by Alkylaluminum, *Polym. Int.*, **51**, 781-784, **2002**.
16. Alshaiban A., Propylene Polymerization using 4th Generation Z-N Catalysts: Polymerization kinetics and Polymer Microstructure Investigation, PhD thesis, Waterloo university, Canada **2011**.
17. Sukhdeep K., Virendra R., Synthesis of Polypropylene with Varied Microstructural and Molecular Characteristics Supported Titanium Catalyst System, *J. Polym. Res.*, **18**, 235-239, **2011**.
18. Soares J.B.P., Kim J.D., Rempel G.L., Analysis and Control of the Molecular Weight and Chemical Composition Distribution of Polyolefins Made with Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1144, **1997**.
19. Xu J., Feng L., Application of Temperature Rising Elution Fractionation in Polyolefins, *Eur. Polym. J.*, **36**, 5, 867-878, **2000**.
20. Alshaiban A., Soares J.B.P., Effect of Hydrogen and External Donor on the Microstructure of Polypropylene Made with a 4th Generation Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. React. Eng.*, **7**, 135-145, **2013**.
21. Forte M. C. and Coutinho F. M. B., The Influence of Catalyst System and Polymerization Conditions on Polypropylene Properties, *Eur. Polym. J.*, **32**, 5, 605-611, **1996**

22. Chadwick J.C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.J.R., Mingozi I. and Testoni F., Effects of Internal and External Donors on the Regio- and Stereoselectivity of Active Species in MgCl₂-Supported Catalysts for Propene Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1995-2002, **2001**.

23. Hakim S., Nekoomanesh M. and Shahrokhi-Nia A., The Effect of Mixed and Individual Silane

External Donors on the Stereo-Defect Distribution, Active sites and Properties of Polypropylene synthesized with 4th Generation Ziegler-Natta Catalyst, *Polym. Sci. A.*, 57, 5, 573-580, **2015**.

24. Harding G. W., van Reenen A. J., Polymerization and Structure-property Relationships of Ziegler-Natta Catalyzed Isotactic Polypropylenes, *Eur. Polym. J.*, 47, 70, **2011**.

واژه‌های کلیدی:

نانولوله‌های کربنی
داربست
مهندسی بافت استخوان
دوبعدی
سه‌بعدی

داربست‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی در مهندسی بافت استخوان

فاطمه کشمیرشکن، میترا توکلی*

یزد، دانشگاه یزد، پردیس فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

چکیده ...

مهندسی بافت، دانش طراحی و ساخت بافت جدید برای بازیابی عملکرد عضوهای معیوب یا بافت‌های از دست رفته، است. سلول‌ها و داربست‌ها دو جزء اصلی در مهندسی بافت هستند. داربست، بستر موقتی برای رشد سلول است که محیط مناسبی را برای رسیدن به سلول یا بافت مورد نظر فراهم می‌کند و موجب تسهیل چسبندگی، رشد و تمایز سلول‌ها می‌شود. ساخت داربست مناسب یکی از اهداف همیشگی پژوهشگران مهندسی بافت است. ارائه بسترهای زیستی با خواص مطلوب می‌تواند نقش مهمی در ترمیم بافت استخوان داشته باشد. از آنجا که نانولوله‌های کربنی دارای خواص مکانیکی، الکتریکی و گرمایی بی‌نظیری هستند به شدت مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. در این مقاله، به ساختار نانولوله کربنی، روش‌های تولید داربست‌های تقویت‌شده و ساخته شده با نانولوله کربنی در مهندسی بافت استخوان، مزایا و معایب استفاده از آن‌ها در داربست‌های مهندسی بافت استخوان به همراه مثال‌هایی از نتایج انتشار یافته در مقالات پرداخته شده است. این موارد شامل طراحی‌های جدید داربست‌های نانوساختار دو و سه‌بعدی، خصوصیات و پاسخ‌های سلولی آن‌ها و همچنین برخی از عوامل مؤثر در ارتقای برهم‌کنش‌های سلولی مانند چسبندگی، تکثیر و تمایز می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

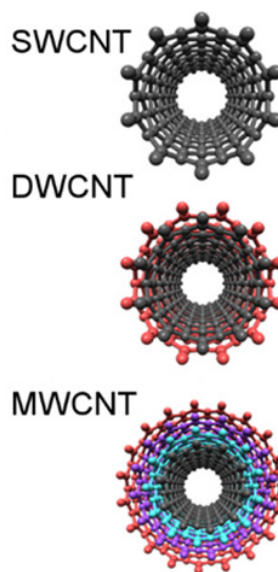
mtavakoli@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و رسوب‌گذاری بخار شیمیایی (CVD) برای سنتز CNTs وجود دارد. رسوب بخار شیمیایی که شامل تجزیه حرارتی هیدروکربن‌ها به کمک کاتالیزور است، به دلیل امکان کنترل ریخت‌شناسی، چگالی، هم‌ترازی و کاپرالیتهی نانولوله‌های کربنی یکی از بهترین روش‌ها برای تولید این نانوذرات است. در شکل ۲ روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی آورده شده است [۲]. استخوان‌ها جزء اجزای سخت و محکم بدن هستند که از دو لایه سخت بیرونی به نام استخوان متراکم و نرم داخلی به نام استخوان اسفنجی تشکیل شده‌اند و از نظر شکل و اندازه بسیار متفاوت هستند [۲]. هنگامی که بافت استخوانی دچار آسیب می‌شود، تغییرات قابل توجهی در کیفیت زندگی شخصی و اجتماعی بیماران رخ می‌دهد. بنابراین مطالعات زیادی پیرامون درمان آن‌ها صورت گرفته است. امروزه، با توجه به محدودیت‌های ناشی از روش‌های جراحی، دانش مهندسی بافت استخوان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نادیده گرفتن برخی از خصوصیات مهم بافت مورد نظر یکی از محدودیت‌های اصلی در داربست‌های مهندسی بافت فعلی است. مقاومت مکانیکی بالا و خاصیت پیزوالکتریکی دو مورد از ویژگی‌های مهم بافت استخوان در تهیه داربست است [۳]. CNTs با توجه به خواص بی‌نظیر فیزیکی مانند استحکام مکانیکی بالا (استحکام کششی آن‌ها ۳ برابر استخوان است)، امکان سنتز آن‌ها در ابعاد قابل مقایسه با پروتئین بستر خارج سلولی که نتیجه آن، افزایش تعامل با پروتئین‌های رشد است و همچنین خواص الکتریکی آن‌ها که موجب ایجاد تحریک‌های الکتریکی در راستای بهبودی بافت استخوان می‌شود، در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران در زمینه مهندسی بافت شده است [۴].

با توجه به خواص شگرف نانولوله‌ها چالش ساخت داربست‌های گوناگون با استفاده از این مواد عنوان شد. در این مقاله به برخی از چالش‌های استفاده از این مواد در مهندسی بافت استخوان پرداخته خواهد شد. در ادامه، پیشرفت‌های انجام شده در زمینه ساخت داربست‌های دوبعدی، داربست‌های سه‌بعدی متخلخل بر پایه نانولوله‌های کربنی، ساختارهای هیبریدی چند عاملی، خصوصیات سطح (مانند قطر و ضخامت، سختی، انرژی سطحی گروه‌های عاملی، جریان الکترواستاتیک)، مزایا و عیوب استفاده از این نانوساختارها در داربست‌های بافت استخوان و برخی از روش‌های کاهش یا رفع این عیوب شرح داده خواهد شد.

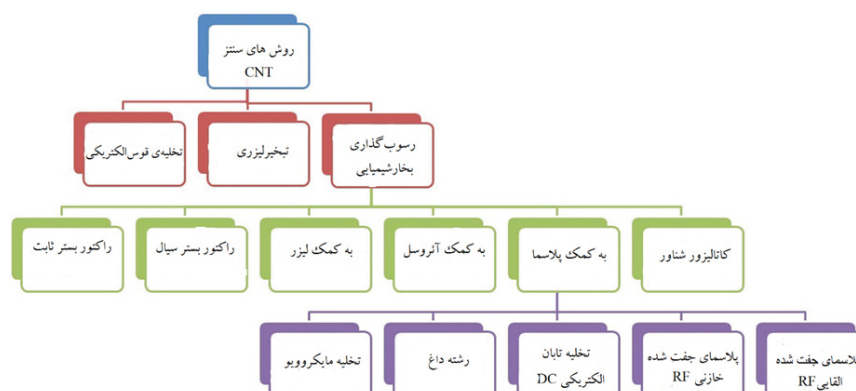
پس از کشف نانوالیاف کربنی و لایه‌های ریز گرافیتی در سال ۱۹۵۰، نانولوله‌های کربنی (CNTs) موضوع تحقیق بسیاری از پژوهشگران قرار گرفت تا در سال ۱۹۹۱، ایجیما موفق به کشف ساختار اتمی این ماده شد. CNTs، نانوذراتی با ساختارهای حلقوی تو خالی و متشکل از اتم‌های کربن به همراه کربن با هیبرید SP^2 هستند که با توجه به تعداد لایه‌های گرافیتی آن‌ها، به سه دسته، نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWCNTs)، نانولوله‌های کربنی دو جداره (DWCNTs) و نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) تقسیم می‌شوند (شکل ۱). SWCNTs از یک لایه گرافنی، به قطر داخلی $2/5 - 2/5$ nm و طولی در محدوده میکرون تا میلیمتر و MWCNTs از تعداد زیادی لایه‌های گرافنی (تقریباً ۵۰ عدد) به قطر $25 - 2$ nm و فاصله بین صفحات تقریباً $0/34$ nm تشکیل شده‌اند. DWCNTs گونه‌ای عجیب از MWCNTs هستند که متشکل از دو لایه گرافنی هستند. CNTs دارای خواص شیمیایی، فیزیکی و الکتریکی منحصر به فردی هستند که خلاصه‌ای از خواص اصلی آن‌ها در جدول شماره ۱ آورده شده است [۱]. CNTs جایگاه ویژه‌ای را در صنایع مختلف مانند انواع برنامه‌های کاربردی در الکترونیک، فوتونیک، الکترومغناطیس، انرژی‌های تجدیدپذیر، تحویل دارو و بخش پزشکی به خود اختصاص داده‌اند. روش‌های متعددی مانند



شکل ۱ ساختار نانولوله‌های کربنی [۱]

جدول ۱ خلاصه‌ای از خواص نانولوله‌های کربنی [۱]

ویژگی	مقدار	نشانه‌ها
تحرك ذاتی	بیش از $10^6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ برای CNTs در دمای اتاق	تقریباً ۱۰۰ برابر بیشتر از سیلیکون در 300K با غلظت دیانت در 10^{11}cm^{-3}
غلظت حامل‌های آزاد	$\sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$	کمتر از گرافن ($\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$) و بیشتر فلزات مانند نقره ($\sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$)
ظرفیت حمل جریان	بیش از 10^6Acm^{-2} برای CNT	۱۰۰۰ مرتبه بالاتر از مس
هدایت الکتریکی	$10^4 - 10^6$	شبیبه به برخی از فلزات، مانند جیوه
هدایت حرارتی	بالاتر از $3500 \text{Wm}^{-1} \text{k}^{-1}$	تقریباً $1500 \text{Wm}^{-1} \text{k}^{-1}$ بالاتر از الماس
مدول یانگ	۱-۲ TPa	قابل مقایسه با الماس تک بلور در دمای اتاق است
تنش شکست	۵۰ GPa	تقریباً ۵۰ مرتبه بزرگتر از سیم فولادی پس از نرمال کردن چگالی
مساحت سطح	$1600 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	بالاتر از کربن فعال است ($1200 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

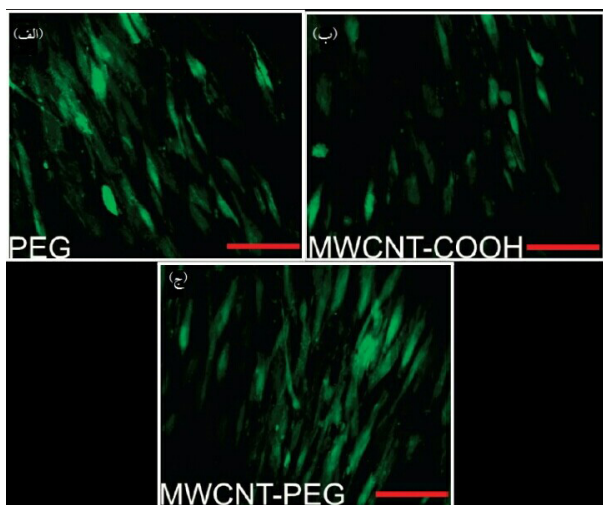


شکل ۲ طبقه‌بندی روش‌های سنتز CNT [۲]

ویستر و همکارانش در مطالعاتشان، اثر متقابل سلول‌های استخوانی بر روی فیلم‌های نازک را بررسی کردند. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد، حضور CNTs در داربست، موجب تسریع تشکیل استخوان از استئوبلاست و همچنین هدایت تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی در استخوان‌سازی می‌شوند. آن‌ها دریافتند، نوع، اندازه، ویژگی‌های سطح و طول CNTs نقش مؤثری در فرایند رشد سلول دارد. به طور مثال، آن‌ها در آزمایشی لایه‌های نازک حاوی CNT با اندازه قطرهای متفاوت را با استفاده از روش فشرده‌سازی تک‌محوره تولید کردند و سپس سلول‌های استخوانی انسانی (CRL-۱۱۳۷۲) را بر روی آن‌ها کشت داده و دریافتند، رشد

۲ داربست‌های دو بعدی

از جمله روش‌های ساده و کاربردی برای ساخت داربست‌های دو بعدی بر پایه نانولوله کربنی می‌توان، پاشش (spraying)، فشرده‌سازی (compressing)، پوشش‌دهی چرخشی (spin-coating)، پوشش‌دهی قطره‌ای (drop-coating)، صاف کردن خلأ (vacuum filtration)، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی (CVD)، غوطه‌وری (dip coating) را نام برد. لازم به ذکر است، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی و صاف کردن خلأ از رایج‌ترین روش‌ها به شمار می‌روند [۵-۷].



شکل ۳ تصاویر فلورسانس از رشد سلول بر روی داربست‌های حاوی (الف) PEG (ب) MWCNTs-COOH (ج) MWCNTs-PEG [۷]

مثبت، منفی و خنثی تهیه کردند و نوعی سلول استخوانی (Osteosarcoma ROS ۱۷/۲.۸) بر روی آن‌ها کشت دادند. آن‌ها گزارش کردند، رشد سلول و تولید هیدروکسی‌آپاتیت بر روی داربست‌های حاوی CNT با بار خنثی بیشتر است [۱۴].

در بسیاری از موارد CNT را به همراه مواد پرکاربرد دیگر مانند، پلیمرهای مصنوعی، برای دستیابی به داربست‌های مناسب و زیست‌سازگار مخلوط می‌کنند. شکل ۴ نمایشی از نقش CNT در تشکیل داربست‌ها و پاسخ‌های سلولی را نشان می‌دهد. وبستر و همکارانش، نانوکامپوزیت پلی‌کربنات‌یورتان (PCU)/نانوالیاف کربنی (CNF) را تهیه کردند. سپس داربست‌ها را با سلول‌های استخوانی و فیبروبلاست، رشد داده، در نهایت افزایش چسبندگی تعداد سلول‌های استخوانی و کاهش چسبندگی تعداد سلول‌های فیبروبلاست را گزارش کردند [۱۵]. پژوهشگران دیگری، داربست‌های کامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتو/نانولوله کربنی را تهیه و در نهایت ثابت کردند، علاوه بر افزایش CNT، مقاومت مکانیکی مناسب برای مهندسی بافت استخوان حائز اهمیت است [۱۶].

۳ داربست‌های سه بعدی نانو متخلخل

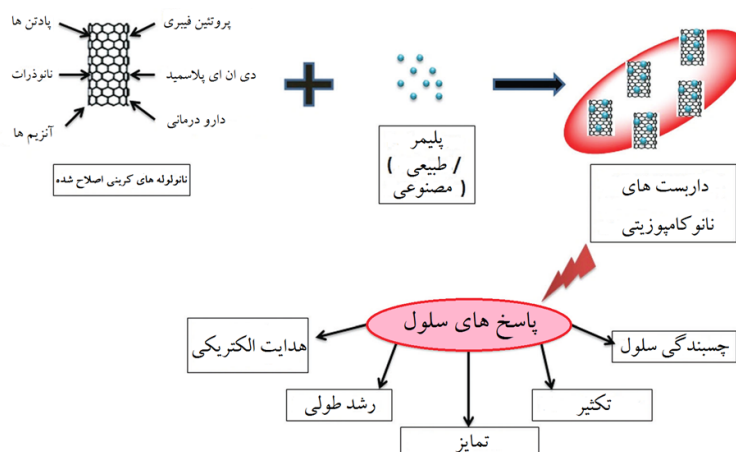
استخوان نوعی کامپوزیت زیستی متخلخل است که از مواد آلی مانند کلاژن، گلیکوپروتئین‌ها، گلیکوزآمینوگلیکان‌ها

و فعالیت سلول‌ها بر روی داربست‌های حاوی CNT با قطر کمتر، بیشتر است [۸-۱۰].

واتاری و همکارانش، فیلم‌های نازک حاوی MWCNT و گرافن اصلاح نشده را تهیه و شرایط مناسب رشد سلول‌های استخوانی (saos-۲ cells) را بر روی آن‌ها فراهم کرده و آزمون‌های استئونکتین، استئوپتین، ژن استئوکلسین و کلسیم فسفاتاس سلول‌های کشت شده بر روی نمونه‌ها را بررسی و میزان بالاتری از استئونکتین، استئوپتین، ژن استئوکلسین و کلسیم فسفاتاس را بر روی نمونه‌های حاوی MWCNT گزارش کردند. در نهایت نتایج حاکی از آن بود که، نانولوله‌های کربنی به واسطه جذب بیشتر پروتئین‌های خاص می‌توانند موجب القای تمایز استخوان و مناسب بودن این ماده برای مهندسی بافت استخوان شوند [۱۱]. از طرف دیگر انرژی سطحی و سختی لایه‌های حاوی CNT نیز می‌توانند بر روی فعالیت زیستی و سلول‌های استخوانی اثر بگذارند.

توتاک و همکارانش در پژوهشی، با استفاده از روش صاف کردن خلأ، لایه‌های SWCNTs را بر روی غشای استری مولتی‌سلولوز (MSE) تهیه و نوعی از سلول‌های استخوانی (MC۳T۳-E۱) را بر روی آن‌ها کشت دادند. نتایج پژوهش نشان داد، انرژی سطحی مورد نیاز برای چسبندگی اولیه سلول‌ها بر روی لایه‌ها، بسیار حائز اهمیت است [۱۲].

نایکاد و همکارانش، داربست‌های حاوی CNT را با استفاده از چندین گروه عاملی سطحی متفاوت مانند گروه عاملی کربوکسیل (-COOH)، هیدروکسیل (-OH) و پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) تهیه و رفتار سلول‌های hMSCs را بر روی آن‌ها بررسی کردند (شکل ۳). آن‌ها گزارش کردند که سرعت تمایز و القای مواد معدنی استخوانی در داربست حاوی CNT اصلاح شده با گروه عاملی پلی‌اتیلن‌گلیکول در مقایسه با گروه عاملی کربوکسیل، بیشتر است. همچنین رشد سلول بر روی داربست‌های اصلاح شده با گروه عاملی پلی‌اتیلن‌گلیکول، دارای نظم بیشتری نسبت به گروه عاملی کربوکسیل است (ریخت‌شناسی سلول‌ها بر روی داربست‌های حاوی گروه عاملی پلی‌اتیلن‌گلیکول شبیه سلول‌های فیبروبلاست است). لازم به ذکر است، نتایج به دست آمده از این پژوهش مطابق با نتایج به دست آمده توسط لیو و همکارانش است [۷، ۱۳]. بار الکتریکی سطحی، یکی دیگر از عوامل مؤثر در اثر متقابل سلول و CNT است. زانلو و همکارانش لایه‌های نازک حاوی SWCNT را با گروه‌های عاملی حاوی جریان الکتریکی



شکل ۴: نمایی از نقش CNT در تشکیل داربست‌ها و پاسخ‌های سلول [۲]

با القا خودآرایی (ice-segregation-induced-self-assembly)، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی (CVD)، انباشت بخار شیمیایی پلاسمایی (PECVD)، تهیه کرد. لازم به ذکر است، زمانی که نانولوله‌ها داخل محلول مایع غوطه‌ور می‌شوند، فرآیند خودآرایی اتفاق می‌افتد و پس از تبخیر حلال، ساختار سه‌بعدی تشکیل می‌شود [۵،۲۰].

روش‌های فوق ممکن است برای رسوب نانومواد مناسب باشند اما به دلیل وابستگی ساختار دوبعدی و سه‌بعدی به گره‌خوردگی فیزیکی یا نیروی ضعیف واندروالسی بین نانومواد، اطمینان از تمامیت ساختار دوبعدی و سه‌بعدی

جدول ۲: برخی از روش‌های تولید داربست‌های سه‌بعدی [۵]

تخلخل %	ساختار بستر	روش تولید
۵۰	شبکه با کنترل منافذ	چاپ سه بعدی
۰ - ۹۰	الیاف	الکتروریسی
۸۱	الیاف	اتصال رشته‌ای
۹۳	الیاف	سوزن زنی
۹۰	تخلخل	جدایش فازی
۹۳	اسفنجی	اسفنج‌شدن گازی
۸۷	اسفنجی	حلال‌شویی ذرات

مواد غیرآلی مانند هیدروکسی‌آپاتیت تشکیل شده است. تقریباً تمام سلول‌های بافت بدن در ریز محیط سه‌بعدی تعبیه شده‌اند [۱۷]. داربست‌های سه‌بعدی متخلخل به دلیل شباهت ساختاری به بسترهای برون سلولی طبیعی بدن، به‌عنوان سامانه‌های داربستی مناسب در نظر گرفته می‌شوند. به‌طور کلی، توانایی داربست‌های سه‌بعدی در برقراری پیوند میان سلول‌های تکی و عضوها به دلیل سازمان‌دهی فضایی سلول‌ها، بیشتر از داربست‌های دوبعدی است. داربست‌های سه‌بعدی به چهار دسته اصلی داربست‌های آمورف اسفنج شکل، داربست‌های ژل شکل، داربست‌های لیفی و داربست‌های با هندسه و سازه تحت کنترل، تقسیم می‌شوند. در جدول ۲ برخی از روش‌های ساخت داربست‌های سه‌بعدی با منافذ میکرومتری آورده شده است [۱۸،۱۹]. ساختارهای سه‌بعدی، علاوه بر ایجاد حمایت مکانیکی مورد نیاز، چسبندگی سلولی و علامت (signal) دهی را افزایش می‌دهند. داربست‌های سه‌بعدی در مقایسه با داربست‌های دو بعدی به دلیل اضافه شدن عواملی مانند، تخلخل، اندازه و شکل حفرات، بعد و ترکیب داربست‌ها، می‌توانند فعالیت‌های سلولی را کنترل کنند [۱۷].

نانولوله‌های کربنی به‌دلیل توانایی ایجاد داربست‌های سه‌بعدی، در زمینه مهندسی بافت بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. با توجه به مطالعات صورت گرفته، داربست نانولوله کربنی سه‌بعدی را می‌توان با استفاده از روش‌های پوشش‌دهی پاششی (spray coating) روش خودآرایی بر پایه موینگی (capillary-based self-assembly)، خورندگی قالب (template etching) و جداسازی یخ

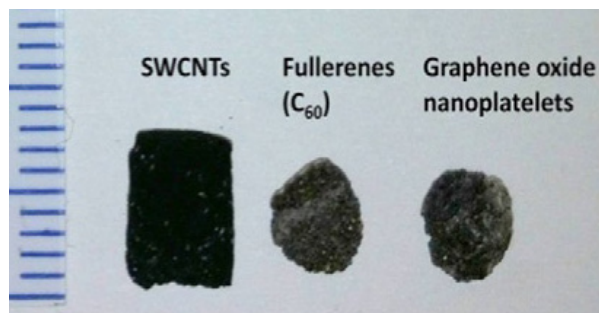
با توجه به گزارش‌های اعلام شده، داربست‌های تهیه شده دارای منافذ متصل به هم، ساختار قوی، ثبات و استحکام و هدایت هستند. با به کارگیری این روش می‌توان، تخلخل ساختار سه‌بعدی را با تغییر میزان رادیکال شروع کننده، کنترل و همچنین داربست‌های سه‌بعدی با استفاده از سایر مواد نانوکربنی مانند SWCNTs، فولرن‌ها و گرافن‌ها تهیه کرد. در نهایت آن‌ها اثبات کردند، روش ذکر شده می‌تواند به عنوان روشی چندمنظوره برای ساخت نانو ساختارهای سه‌بعدی کربنی با استفاده از شبکه‌های پیوند π باشد. علاوه بر این، با استفاده از این روش می‌توان داربست‌های سه‌بعدی سریع، ارزان، مقیاس‌پذیر و سازگار با هندسه مورد نظر (مانند استوانه، صفحه) تهیه کرد [۲۱].

روش پوشش‌دهی پاششی برخلاف سایر روش‌ها، به دلیل نیاز نداشتن به بستر صاف، فشار یا دمای بالا بر روی بستر، یکی از ارزان‌ترین و منعطف‌ترین روش‌ها برای تولید پوشش‌های ضخیم از نانومواد است. پوشش‌دهی پاششی به وسیله هوا (airbrush spray coating) و پوشش‌دهی پاششی فراصوت (ultrasonic spray coating) دو روش اصلی برای استفاده از این فن است [۲۲].

پوشش‌دهی پاششی به وسیله هوا، توزیع ذرات به وسیله گاز حامل تحت فشار (به‌عنوان مثال: گاز نیتروژن، هوا) است که کاربرد آن در تهیه پوشش‌های نانولوله کربنی به عنوان بستر برای تمایز سلول‌های بنیادی و الکتروود سلول‌های خورشیدی ثابت شده است [۲۳، ۲۲].

پوشش‌دهی پاششی فراصوت، روشی جدید برای تولید قطرات همگن با استفاده از بسامد بالا است. در این روش برخلاف روش پوشش‌دهی به وسیله هوا، کلوخه شدن نانولوله به دلیل حضور ارتعاشات فراصوتی، رخ نمی‌دهد و قطرات از لحاظ ابعاد و حجم، یکنواخت‌تر تولید می‌شوند. اما عدم وجود اتصالات قوی شیمیایی بین ذرات ساختارهای تولید شده، بسیار قابل تأمل است. لزوم استفاده از ساختارهای دو یا سه بعدی ساخته شده از نانومواد کربنی برای برخی از کاربردهای فتوولتائیک مانند صفحات خورشیدی و یا دستگاه‌های ارتوپدی، وجود توانایی مقاومت در برابر تنش‌های مختلف مکانیکی است. در نتیجه، اتصال شیمیایی بین نانومواد که پایداری ساختاری اجزا را بهبود می‌بخشد، می‌تواند مفید باشد. به این منظور پژوهشگران با استفاده از رادیکال آزاد شروع‌کننده برای ایجاد اتصالات عرضی، داربست‌های سه‌بعدی حاوی نانولوله کربنی متخلخل را تهیه کردند. در پژوهشی دیگر، با استفاده از اصول شیمیایی

وجود ندارد. بنابراین، تلاش‌های اخیر روی روش‌هایی است که می‌توانند این نانومواد را به طور شیمیایی در ترکیب پیوند دهند. در این روش ابتدا رادیکال شروع کننده با استفاده از حلال مناسب با نانومواد کربنی مخلوط شده، در قالب‌های ساخته شده از تفلون ریخته می‌شوند و تحت پیوند حرارتی قرار می‌گیرند. این فرایند منجر به تشکیل پیوندهای کووالانسی بین نانومواد کربن می‌شود که نتیجه آن تولید ساختارهای دوبعدی یا سه‌بعدی با ابعاد ماکرو، میکرو یا نانومتر و همچنین منافذ متصل به هم است [۵]. با توجه به نکته ذکر شده، در پژوهشی لالوانی و همکارانش با ارائه روشی ساده و کاربردی موفق به ساخت داربست‌های سه‌بعدی ماکروسکوپیک تمام کربن شدند. در این روش آن‌ها داربست‌های تمام کربن را با استفاده از SWCNT، MWCNT، گرافن و فولرن، به عنوان مواد اولیه و پروکسیدبنزوئیل به عنوان شروع کننده و با استفاده از اتصالات عرضی گرمایی و همچنین گرم و سرد کردن کنترل شده، تهیه کردند. از پروکسیدبنزوئیل در واکنش‌های پلیمری شدن رادیکال آزاد استفاده می‌شود و پس از تجزیه حرارتی به رادیکال‌های آزاد فنیل یا بنزوئیل اکسیل و گاز CO_2 تبدیل می‌شوند، همچنین می‌توان در جهت عامل‌دار کردن کووالانسی نانولوله‌های کربنی از آن استفاده کرد. در این پژوهش، ابتدا مخلوط نانومواد و پروکسیدبنزوئیل با استفاده از حمام فراصوتی تهیه و به قالب‌های تفلونی اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در ۶۰ درجه سانتی‌گراد داخل انکوباتور قرار گرفت و در نهایت برای خروج پروکسیدبنزوئیل واکنش نداده و همچنین سایر مواد تولید شده در واکنش شبکه‌ای شدن رادیکالی، از فرآیند تاب‌کاری در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه استفاده و نمونه‌ها مطابق با شکل ۵ تهیه شدند.



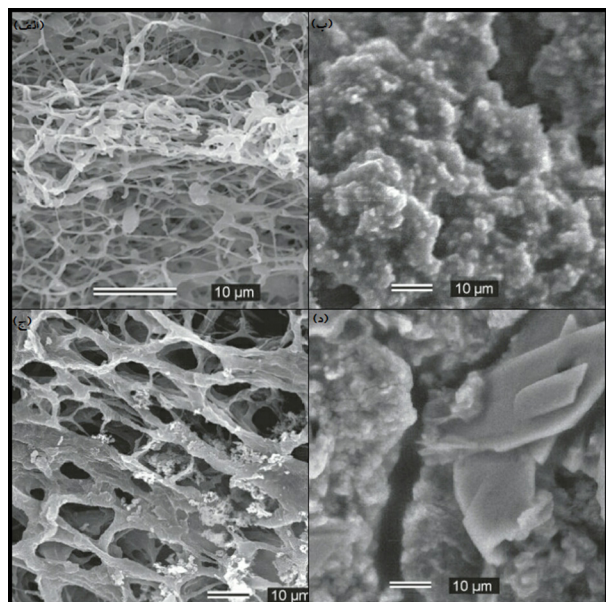
شکل ۵ تصویر نوری از استوانه و قرص‌های ماکروسکوپیکی سه بعدی خالص به روش شبکه‌ای کردن گرمایی با استفاده از SWCNTs (قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۸ میلی‌متر)، فولرن و گرافن (قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر) [۲۱]

روش خشک کردن انجمادی تهیه و با سلول‌های استخوانی انکوبه کردند. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد، حضور نانولوله کربنی باعث افزایش تولید مواد معدنی و هیدروکسی‌آپاتیت بر روی داربست‌ها (شکل ۶) و همچنین رفع مشکل انقباض داربست کلاژن خالص می‌شود [۲۶]. همچنین نتایج نشان داد، حضور نانولوله کربنی در داربست‌های اسفنجی کلاژن علاوه بر مزیت‌های ذکر شده، موجب افزایش چشمگیر نشانه‌های تمایز سلول، مانند افزایش میزان آلکالین فسفاتاز، کلسیم و استئوپتین می‌شود [۲۷].

با توجه به گزارش‌های اعلام شده، داربست‌های کیتوسان مقاومت مکانیکی کافی، به منظور استفاده در مهندسی بافت را ندارند. وانگ و همکارانش، داربست‌های سه‌بعدی کیتوسان/نانولوله کربنی را تهیه کرده، خواص مکانیکی آن را مورد بررسی قرار دادند. طبق گزارش آن‌ها، با افزایش ۲ درصد وزنی MWCNT، مدول یانگ و مقاومت کششی، دو برابر می‌شود [۲۸]. دپان و همکارانش در پژوهشی، خواص داربست کیتوسان/SWCNT را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها در این پژوهش از نانولوله کربنی عامل دار شده با گروه کربوکسیل استفاده کرده، ایجاد پیوند کووالانسی بین گروه آمینی کیتوسان و گروه عاملی نانولوله کربنی را مشاهده کردند. همچنین با توجه به مشاهدات آن‌ها، به دلیل ایجاد پیوند کووالانسی، برهم کنش‌های سلولی، نفوذ و تشکیل

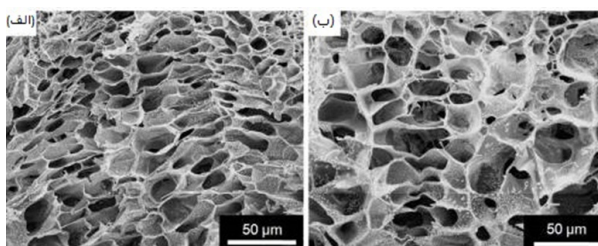
ایجاد اتصالات عرضی در پژوهش قبل، فن پوشش پاششی نانولوله کربنی چند جداره از طریق هوا به جای پوشش شیمیایی را بیان کردند. اما نیاز به فشار تقریباً بالا (۲۰ Psi) برای حمل حلال و تشکیل قطرات که موجب ایجاد نایکنواختی و زبری بالای سطح می‌شود و همچنین تولید قطرات نایکنواخت در اندازه و حجم، استفاده از این روش را با محدودیت‌هایی همراه می‌کند. با توجه به محدودیت‌های بیان شده، پژوهشگران در سال ۲۰۱۶، روش ایجاد اتصالات عرضی نانومواد کربنی را با روش پوشش دهی پاششی فراصوت ترکیب کرده، پوشش صاف‌تر و یکنواخت‌تری از نانومواد کربنی را ایجاد کردند. با استفاده از این روش می‌توان ضخامت پوشش را کنترل و پوشش ماکروسکوپیکی ضخیم ایجاد کرد. از سوی دیگر، می‌توان ساختارهای شبکه‌ای شده لایه‌ای نانولوله کربنی با ساختار سه بعدی را تولید کرد [۲۲].

(PFF) / نانولوله کربنی (CNT) را با استفاده از تلفیق روش اتصال حرارتی و پژوهش‌های زیادی پیرامون داربست‌های هیبریدی متشکل از نانولوله‌ها و پلیمرها در قیاس با داربست‌های تشکیل شده از نانولوله خالص، انجام شده است. شی و همکارانش، نانوکامپوزیت‌های سه‌بعدی پلی‌پروپیلن فورمات را با روش استخراج-ذرات (thermal-crosslinking particulated-leaching)، تهیه کردند. مطالعات بر روی خواص مکانیکی آن‌ها نشان داد که برهم‌کنش‌های قوی بین CNT و PFF تشکیل شده است و همچنین، افزایش چگالی اتصالات عرضی با افزایش نسبت کمی از CNT امکان‌پذیر است [۲۴]. لین و همکارانش، نانوکامپوزیت‌های زیست‌سازگار پلی‌لاکتیک گلائیگولیک اسید/نانولوله کربنی چندجداره عامل دار شده با گروه کربوکسیل را با استفاده از روش قالب‌ریزی (casting)، در مقادیر متفاوت نانولوله تهیه کرده و پس از انجام مطالعات زیستی با استفاده از سلول‌های بنیادی مزانشیمی موش دریافتند، چسبندگی و زنده‌مانی سلول‌ها و همچنین تولید میزان چشمگیری آلکالین فسفاتاس بر روی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌ها، بیشتر از داربست‌های پلی‌لاکتیک گلائیگولیک اسید خالص است [۲۵]. ساختارهای هیبریدی سه‌بعدی را می‌توان با روش خشک کردن انجمادی (lyophilization) نیز تهیه کرد. در این روش کامپوزیت‌های پلیمر/نانولوله کربنی را در محیط مایع منجمد و سپس در خلأ خشک می‌کنند. داسیلوا و همکارانش، کامپوزیت سه‌بعدی کلاژن/نانولوله کربنی را به



شکل ۶ تصویر SEM از تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت بر روی (الف) کلاژن بعد از گذشت ۱ هفته (ب) کلاژن بعد از گذشت ۴ هفته (ج) کامپوزیت کلاژن بعد از گذشت ۱ هفته (د) کامپوزیت کلاژن بعد از گذشت ۴ هفته [۳]

محیطی مناسب برای رشد سلول مورد نظر است. به همین دلیل تهیه داربست مناسب به عنوان چالش بسیار مهمی برای مهندسان بافت مطرح است. داربست‌ها در مهندسی بافت استخوان، علاوه بر وظیفه رساندن مواد حیاتی به سلول‌ها، دفع مواد زائد و سامان‌دهی سلول‌ها، باید از مقاومت مکانیکی مناسب نیز برخوردار باشند. نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص متمایز نوری، مکانیکی و الکتریکی، علاقه بسیاری از محققان در زمینه نانوپزشکی و نانو فناوری را به خود جلب کرده‌اند. در این مقاله برخی از روش‌های استفاده از این ماده در مهندسی بافت استخوان، عوامل مؤثر در بهبود پاسخ سلولی، عیوب و مزایای آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از پژوهش‌های مرور شده در مقاله حاضر، حاکی از آن است که داربست‌های سه‌بعدی در مقایسه با داربست‌های دو بعدی به دلیل شباهت ساختاری با بسترهای برون‌سلولی طبیعی بدن، به ویژه اهمیت حضور تخلخل در مهندسی بافت استخوان، به عنوان سامانه‌های داربستی مناسب در نظر گرفته می‌شوند. با توجه به خواص نانولوله‌های کربنی و توانایی آن‌ها در ایجاد داربست‌های سه‌بعدی، با استفاده از این نانوماده و طراحی مناسب می‌توان به نتیجه دلخواه در مهندسی بافت استخوان رسید. البته لازم به ذکر است که سمیت و زیست‌سازگاری داربست‌های تهیه شده از نانولوله‌های کربنی چالش بسیار مهمی است که باید با دقت فراوان مورد بررسی قرار گیرد.



شکل ۷ تصاویر SEM از سطح مقطع (الف) هیدروژل ژلاتین متاکریلات و (ب) ژلاتین متاکریلات/نانولوله کربنی [۲۹].

کلونی سلول‌های استخوانی داخل حفرات داربست‌های هیبریدی سه‌بعدی افزایش می‌یابد [۲۹]. تعدادی از پژوهشگران تلاش در ساخت داربست‌های تقویت‌شده با نانولوله کربنی، بدون کاهش تخلخل را داشتند و در نهایت، شین به همراه همکارانشان موفق به انجام این کار شد. آن‌ها توانستند با استفاده از پوشش نانولوله‌های کربنی توسط ژلاتین متاکریلات داربست‌های هیدروژلی تقویت شده با نانولوله کربنی و بدون کاهش تخلخل را بسازند (شکل ۷). سپس سلول‌های استخوانی را بر روی آن‌ها رشد داده، بهبود تکثیر و توزیع سلول‌ها را گزارش کردند [۳۰].

۴ نتیجه‌گیری

مهندسی بافت علمی است که به منظور ترمیم و بهبود بافت‌های آسیب دیده استفاده می‌شود. داربست یکی از اجزای اصلی در مهندسی بافت است که وظیفه آن ایجاد

مراجع

1. Yu L., Shearer C., Shapter J., Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films, *Chem. Rev.*, 116, 13413-13453, **2016**.
2. Kumar S., Rani R., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim KH., Carbon Nanotubes: A Novel Material for Multifaceted Applications in Human Healthcare, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 158-196, **2017**.
3. Gholizadeh S., Moztarzadeh F., Haghhighipour N., Ghazizadeh L., Baghbani F., Shokrgozar MA., Allahyari Z., Preparation and Characterization of Novel Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes/chitosan/ β -Glycerophosphate Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Int. J. Biol. Macromolec.*, 97, 365-372, **2016**.
4. Newman P., Minett A., Ellis-Behnke R., Zreiqat H., Carbon Nanotubes: Their Potential and Pitfalls for Bone Tissue Regeneration and Engineering, *Nanomed Nanotech Biol Med*, 9, 1139-1158, **2013**.
5. Lalwani G., Patel SC., Sitharaman B., Two-and Three-dimensional All-carbon Nanomaterial Assemblies for Tissue Engineering and Regenerative Medicine, *Ann Biomed Eng*, 44, 2020-2035, **2016**.
6. Wu Z., Chen Z., Du X., Logan JM., Sippel J., Nikolou M., Kamaras K., Reynolds JR., Tanner DB., Hebard AF., and Rinzler AG., Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films, *Science*, 305, 1273-1276, **2004**.
7. Nayak TR., Jian L., Phua LC., Ho HK., Ren Y., Pastorin G., Thin Films of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as Suitable Scaffold Materials for Stem Cells Proliferation and Bone Formation, *ACS. Nano*, 4, 7717-7725, **2010**.
8. Khang D, Sato M., Price RL., Ribbe AE., Webster TJ., Selective Adhesion and Mineral Deposition by Osteoblasts on Carbon Nanofiber Patterns, *Int. J. Nanomed.*, 1, 65-72, **2006**.
9. Stout DA., and Webster TJ., Carbon Nanotubes for Stem Cell Control, *Mater. Today*, 15, 312-318, **2012**.
10. Elias KL., Price RL., Webster TJ., Enhanced Functions of Osteoblasts on Nanometer Diameter Carbon Fibers, *Biomaterials*, 23, 3279-3287, **2002**.
11. Li X., Gao H., Uo M., Sato Y., Akasaka T., Abe S., Feng Q., Cui F., Watari F., Maturation of Osteoblast-like $SaOS_2$ Induced by Carbon Nanotubes, *Biomed. Mater.*, 4, **2008**.
12. Tutak W., Chhowalla M., Sesti F., The Chemical and Physical Characteristics of Single-Walled Carbon Nanotube Film Impact on Osteoblastic Cell Response, *Nanotechnology*, 21, 315102, **2010**.
13. Liu D., Yi C., Zhang D., Zhang J., Yang M., Inhibition of Proliferation and Differentiation of Mesenchymal Stem Cells by Carboxylated Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 4, 2185-2195, **2010**.
14. Zanello LP., Zhao B., Hu H., Haddon RC., Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, 6, 562-567, **2006**.
15. Price RL., Waid MC., Haberstroh KM., Webster TJ., Selective Bone Cell Adhesion on Formulations Containing Carbon Nanofibers, *Biomaterials*, 24, 1877-1887, **2003**.
16. Mattioli-Belmonte M., Vozzi G., Whulanza Y., Seggiani M., Fantauzzi V., Orsini G., Ahluwalia A., Tuning Polycaprolactone-carbon Nanotube Composites for Bone Tissue Engineering Scaffolds, *Mater. Sci. Eng., C*, 32, 152-159, **2012**.
17. Nisbet DR., Forsythe JS., Shen W., Finkelstein DI., Horne MK., Review Paper: A Review of the Cellular Response on Electrospun Nanofibers for Tissue Engineering, *J. Biomater. Appl*, 24, 7-29, **2009**.
18. Kumar S., Rani R., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim KH., Carbon Nanotubes: A Novel Material for Multifaceted Applications in Human Healthcare, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 158-196, **2017**.
19. Ng R., Zang R., Yang KK., Liu N., Yang St., Three-dimensional fibrous scaffolds with microstructures and nanotextures for tissue engineering, *Rsc. Advances.*, 2, 10110-10124, **2012**.
20. Han Z., Tay B., Tan C., Shakerzadeh M., Ostrikov K., Electrowetting Control of Cassie-to-Wenzel Transitions in Superhydrophobic Carbon Nanotube-based Nanocomposites, *ACS Nano*, 3, 3031-3036, **2009**.

21. Lalwani G., Kwaczala AT., Kanakia S., Patel SC., Judex S., Sitharaman B., Fabrication and Characterization of Three-dimensional Macroscopic All-carbon Scaffolds, *Carbon*, 53, 90-100, **2013**.
22. Patel SC., Alam O., Zhang D., Grover K, Qin YX., Sitharaman B, Layer-by-layer, Ultrasonic Spray Assembled 2D and 3D Chemically Cross-linked Carbon Nanotubes and Grapheme, *J MATER RES*, 32, 370-382, **2016**.
23. Tait JG., Worfolk BJ., Maloney SA., Hauger TC., Elias AL., Buriak JM., Harris KD., Spray Coated High-conductivity PEDOT: PSS Transparent Electrodes for Stretchable and Mechanically-robust Organic Solar Cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 110, 98-106, **2013**.
24. Shi X., Hudson JL., Spicer PP., Tour JM., Krishnamoorti R., Mikos AG., Injectable Nanocomposites of Single-walled Carbon Nanotubes and Biodegradable Polymers for Bone Tissue Engineering, *Biomacromolecules*, 7, 2237-2242, **2006**.
25. Lin C., Wang Y., Lai Y., Yang W., Jiao F., Zhang H., Ye S., Zhang Q., Incorporation of Carboxylation Multiwalled Carbon Nanotubes Into Biodegradable Poly(lactic-co-glycolic acid) for Bone Tissue Engineering, *Colloids Surf., B*, 83, 367-375, **2011**.
26. Da Silva EE., Della Colleta HH., Ferlauto AS., Moreira RL., Resende RR., Oliveira S., Kitten GT., Lacerda RG., Ladeira LO., Nanostructured 3-D Collagen/nanotube Biocomposites for Future Bone Regeneration Scaffolds, *Nano Res.*, 2, 462-473, **2010**.
27. 46. Hirata E., Uo M., Takita H., Akasaka T., Watari F., Yokoyama A., Multiwalled Carbon Nanotube-coating of 3D Collagen Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Carbon*, 49, 3284-3291, **2011**.
28. Wang SF., Shen L., Zhang WD., Tong YJ., Preparation and Mechanical Properties of Chitosan/carbon Nanotubes Composites, *Biomacromolecules*, 6, 3067-3072, **2005**.
29. Depan D., Misra RD., Processing–structure–functional property relationship in organic–inorganic nanostructured scaffolds for bone-tissue engineering: The response of preosteoblasts, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 100, 3080-3091, **2012**.
30. Shin SR., Bae H., Cha JM., Mun JY., Chen YC., Tekin H., Shin H., Farshchi S, Dokmeci MR., Tang S., Khademhosseini A., Carbon nanotube reinforced hybrid microgels as scaffold materials for cell encapsulation, *ACS Nano*, 6, 362-372, **2012**.

واژه‌های کلیدی:

پوشش
سل-ژل
بازدارنده خوردگی

پوشش‌های نانوکامپوزیتی سل-ژل بر پایه سیلیکا حاوی بازدارنده خوردگی

معصومه مسعودی*، اعظم رحیمی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی تهیه شده به روش سل-ژل مزایای زیادی دارند که باعث شده کاربرد گسترده‌ای پیدا کنند. این پوشش‌ها قابلیت آن را دارند که با وارد شدن بازدارنده‌های خوردگی به درون سامانه به عنوان پوشش‌های ضد خوردگی برای محافظت از فلزات مختلف مورد استفاده قرار بگیرند. آلومینیوم یکی از انواع فلزاتی است که به دلیل خواص منحصر به فرد از جمله سبکی، استحکام بالا برای کاربردهایی نظیر هوافضا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با وجود اینکه آلومینیوم به دلیل ایجاد لایه اکسیدی روی سطح آن مقاومت خوردگی نسبتاً خوبی دارد، در شرایط حاد خورنده ممکن است دچار خوردگی شود. برای کاهش احتمال خوردگی به ویژه در کاربردهایی که نیاز به مقاومت بالایی در برابر خوردگی دارند، می‌توان از پوشش‌های سل-ژل نانوکامپوزیتی حاوی بازدارنده خوردگی استفاده کرد. از جمله بازدارنده‌های آلی که مورد استفاده قرار می‌گیرند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول و ۲-مرکاپتوبنزیمیدازول هستند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
Masum.masudi@yahoo.com

۱ مقدمه

عاملی به عنوان پوشش کامل وجود ندارد و هیچ پوششی نمی‌تواند محافظت به مفهوم کامل را تأمین کند. به طور کلی هرچه عمر موثر و بازدهی سامانه پوششی افزایش یابد مخارج اجرای آن نیز زیادتر می‌شود. پوشش‌ها معمولاً برای سطوح فلزی، سرامیکی، پلیمری و شیشه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از پوشش‌ها به دلایل مختلفی صورت می‌گیرد؛ معمولاً پوشش‌ها خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای مثل مقاومت در برابر خوردگی، مقاومت در برابر سایش، ایجاد سختی، تغییر خواص الکتریکی و حرارتی به ماده اصلی می‌بخشند. البته در بسیاری از موارد شکل و نمای ظاهری و تزئینی آن‌ها نیز مد نظر قرار می‌گیرد. پوشش‌ها را براساس جنس می‌توان به چهار دسته تقسیم کرد [۱، ۲، ۸]:

- ۱ پوشش‌های فلزی
- ۲ پوشش‌های آلی
- ۳ پوشش‌های معدنی
- ۴ پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی

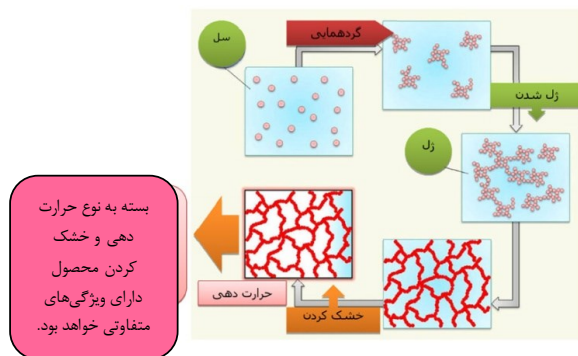
۲ پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی سیلیکایی

دسته جدیدی از مواد هستند که بر اساس ترکیب کردن ساختارهای آلی-معدنی در اندازه مولکولی برای تشکیل مواد پلیمری کامپوزیتی یا مواد شیشه مانند به منظور حفاظت از سطوح فلزی مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند. این ترکیبات به دلیل داشتن ساختار آلی-معدنی می‌توانند لایه‌ای پایدار، انعطاف‌پذیر و متراکم تولید کنند. همچنین به دلیل داشتن شبکه‌های آلی-معدنی دارای مجموعه‌ای از خواص مکانیکی و شیمیایی هستند و امروزه به عنوان پوشش‌های سرامیکی نانو ساختار درجه تازه‌ای را به ویژه برای کاربردهایی چون حفاظت از خوردگی باز کرده‌اند [۲]. یکی از انواع این پوشش‌ها، پوشش‌های بر پایه سیلیکا است. این ترکیبات با داشتن فرمول عمومی $\text{Si(OR)}_3\text{-R}^1\text{-Si(OR)}_3$ می‌توانند با ایجاد پیوندهای عرضی با سطح فلزی باعث تقویت چسبندگی فیلم به سطح فلز و افزایش مقاومت آن در برابر شرایط محیطی شوند. در این نوع پوشش‌های نانوکامپوزیتی فاز آلی به عنوان فاز زمینه و نانوذرات معدنی سیلیکایی به وجود آمده به عنوان عامل تقویت‌کننده عمل می‌کنند. نانوذرات سیلیکا یکی از مهم‌ترین پرکننده‌ها در کامپوزیت‌ها

سابقه کاربرد پوشش‌های مقاوم به عوامل محیطی به هزاران سال پیش برمی‌گردد. در واقع از پوشش‌ها برای ایجاد مانع و جدایی جسم از محیط اطراف استفاده می‌شد. مصری‌ها پوشش‌های مقاوم به شرایط جوی بر پایه موم را توسعه دادند که در حالت مذاب به کار برده می‌شدند. قیر طبیعی نیز به عنوان پوشش برای محافظت از بدنه چوبی کشتی‌ها به کار گرفته می‌شد. در ادامه گسترش انواع پوشش‌های سطحی، پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی که با فرایند سل-ژل تهیه می‌شدند بسیار مورد توجه قرار گرفتند. این پوشش‌ها با داشتن مواد آلی و معدنی در کنار هم امکان رسیدن به خواص ویژه را مهیا می‌کنند. پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی که دارای ذرات معدنی در مقیاس نانو هستند به عنوان پوشش‌های نانوکامپوزیتی مطرح می‌شوند [۱، ۲]. کامپوزیت‌ها در واقع حاصل اختلاط فیزیکی دو یا چند ماده‌اند که در آن‌ها دو فاز اصلی با عنوان فاز زمینه و فاز پراکنده مطرح می‌شوند. معمولاً هدف از تهیه کامپوزیت‌ها ایجاد خواصی است که فازهای تشکیل دهنده به تنهایی فاقد آن خواص هستند. نانوکامپوزیت به کامپوزیت‌هایی گفته می‌شود که یکی از ابعاد فاز پراکنده در آن از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. یک نانومتر در واقع $1/80000$ قطر موی انسان و یا ۱۰ برابر قطر اتم هیدروژن است. از نظر تاریخی آنچه باعث ظهور نانوفناوری شد، نسبت سطح به حجم بسیار بالا در مواد نانو ساختار است که باعث می‌شود مواد نانویی تولید شده دارای خصوصیت‌های از قبیل وزن بسیار کم و مقاومت و سختی بسیار بالا باشند [۳]. نانوکامپوزیت‌های هیبریدی آلی-معدنی که به روش سل-ژل تهیه می‌شوند، دارای ریخت‌شناسی یکنواخت و خواص خوبی هستند و قابلیت استفاده در کاربردهای متعدد را دارند [۱]. از جمله به عنوان پوشش‌های ضد خراش، ضد سایش، ضد مه‌گرفتگی، ضد چرک، ضد انعکاس، ضد خوردگی، ضد باکتری و قارچ و حتی در زمینه‌های داروسازی کاربرد دارند [۴-۶].

۳ تعریف پوشش

پوشش، لایه‌ای با ضخامت کمتر از ماده اصلی است که خواص ویژه‌ای به آن می‌دهد. از پوشش‌ها و لایه‌های محافظ به منظورهای مختلفی استفاده می‌شود که مهم‌ترین هدف، جداسازی جسم از محیط اطراف است. در عمل،



شکل ۱ مراحل تهیه پوشش‌های سل-ژل [۹].

(implants) استفاده شد. این مواد با بافت استخوانی زنده ارتباط برقرار کرده به آن متصل می‌شوند، بدون اینکه عفونت یا سمیتی ایجاد کنند. واکنش‌پذیری بالای آن‌ها از مهم‌ترین مزایای شیشه‌های زیست فعال است. علاوه بر این، محصولات واکنشی حاصل از این شیشه‌های زیست فعال، موجب بلور شدن فاز مشابه آپاتیت می‌شوند و محصولات یونی حاصل از تخریب، خواص استخوان‌ساز نشان می‌دهند. به طور کلی از شیشه‌های بر پایه سیلیکا به عنوان سومین نسل زیست‌مواد برای پیوند و داربست استفاده می‌شود. در سال ۱۹۹۰ برای اولین بار شیشه‌های زیست‌فعال توسط فرایند سل-ژل تهیه شدند [۵]. بعضی از پوشش‌های سل-ژل‌های بر پایه زیست‌حسگرها قابلیت کشف گازهای مختلف، مواد سمی، مواد اسیدی، رطوبت، آنزیم‌ها و عوامل فعال زیست‌شناختی را از خود نشان داده‌اند [۶].

با وجود مزایای ذکر شده این روش همچنین دارای معایبی است؛ از جمله اینکه مواد اولیه مورد استفاده در این روش از لحاظ اقتصادی گران قیمت بوده، به عوامل محیطی مثل رطوبت حساس هستند. علاوه بر این، احتمال باقی ماندن حلال در پوشش و ایجاد ترک در پوشش‌های با ضخامت زیاد از دیگر مواردی است که می‌توان در مورد پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل به آن اشاره کرد [۹].

۵ خوردگی

پدیده خوردگی طبق تعریف، واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بین ماده، معمولاً فلز و محیط اطراف آن است که به تغییر خواص ماده منجر خواهد شد. پدیده خوردگی در تمامی دسته‌های اصلی موادشامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد، اما وقوع

محسوب می‌شوند که می‌توانند به منظور بهبود مقاومت حرارتی و مکانیکی، مقاومت به خراش، سایش و افزایش سختی به طور گسترده‌ای در پلیمرها استفاده شوند [۹]. پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی معمولاً به روش سل-ژل تهیه می‌شوند.

۴ شیمی سل-ژل

سل، پراکندگی کلوئیدی از ذرات جامد نانویی در محیط مایع است [۴]. ژل به عنوان سامانه کلوئیدی تعریف می‌شود که بیشتر مانند جامد است تا سل. شیمی سل-ژل به فرایندی مربوط است که در آن با انباشته شدن سل، ژل تشکیل می‌شود. در اثر واکنش‌های آبکافت به کمک کاتالیزور اسیدی یا بازی، سل، تشکیل شده و واکنش‌های تراکم به ژل شدن این سل می‌انجامند (شکل ۱)، در واقع در اثر واکنش‌های تراکمی، مولکول‌هایی با وزن مولکولی زیاد تولید می‌شود که به طور پیوسته به هم می‌پیوندند. عوامل موثر در فرایند سل-ژل عبارتند از pH، نسبت مولی واکنش دهنده‌ها، حلال و دما [۹، ۱۰]. از مزایای روش سل-ژل موارد زیر را می‌توان نام برد [۴، ۹]:

۱. دمای فرایندی پایین (نزدیک دمای محیط)
۲. تنوع شیمیایی بالا
۳. آسانی کارکرد
۴. امکان پوشش دادن اشکال هندسی مختلف
۵. برهم‌کنش قوی پوشش با سطح فلز یا زیرلایه
۶. رعایت مسائل زیست‌محیطی
۷. پوشش متخلخل
۸. پایداری شیمیایی و فیزیکی
۹. ساده و ارزان قیمت بودن

همچنین در طی فرایند سل-ژل این امکان وجود دارد که با اضافه کردن مواد افزودنی خواص ویژه‌ای به پوشش داده شود که بر این اساس پوشش‌های سل با خواصی مثل مقاومت در برابر UV، ضد انعکاس، مقاوم در برابر رطوبت و بهبود زیست‌سازگاری و مقاومت در برابر خوردگی تهیه می‌شوند [۴، ۶]. شیشه‌های زیست‌فعال بر پایه سیلیکا نوعی از سرامیک‌های زیستی هستند که به دلیل زیست‌سازگاری بالا و تأثیرات زیستی مثبت، محصولات واکنشی آن‌ها در طی ۴۰ سال گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما خواص مکانیکی ضعیف، کاربردهای بالینی آن‌ها را با مشکل جدی روبرو کرده است. شیشه‌های زیست‌فعال برای اولین بار در سال ۱۹۶۹ توسط هنچ (Hench) برای کاربرد در کاشتنی‌ها

متوقف می‌شود.

پیامدهای اقتصادی خوردگی فلزات بسیار زیاد است، از جمله از دست رفتن مقدار قابل توجهی ماده، تأثیر روی ایمنی و عدم اطمینان از مواد که می‌تواند منجر به توقف واحدهای صنعتی مختلف شود [۱۲]. برآوردی که در مورد خوردگی انجام گرفته، نشان می‌دهد که سالانه هزینه‌های زیادی صرف موضوع خوردگی می‌شود. بیشترین ضررهای خوردگی، هزینه‌هایی است که برای جلوگیری از وقوع خوردگی تحمیل می‌شود. در زیر به چند مورد از آسیب‌هایی که خوردگی ایجاد می‌کند اشاره می‌شود:

۱. کاهش ضخامت فلز که منجر به کاهش استحکام مکانیکی و ساختاری می‌شود، وقتی خوردگی در یک ناحیه از فلز روی می‌دهد مشابه نقص ساختاری به طور قابل توجهی فلز را تضعیف می‌کند.

۲. در اثر تخریب ساختاری مثلاً پل‌ها و هواپیماها ممکن است صدمات و جراحات به افراد وارد شود.

۳. کاهش عمر مفید تجهیزات صنعتی

۴. کاهش ارزش کالاها به دلیل افت در خواص ظاهری

۵. آلودگی سیالات در مخازن و لوله‌ها

۶. سوراخ شدن مخازن و لوله‌ها که سبب ایجاد نشتی و ایجاد آسیب و خسارات احتمالی به اطراف می‌شود.

۷. از دست رفتن خواص سطحی مهم اجزای فلزی مثل خواص اصطکاکی

۸. آسیب‌های مکانیکی به شیرها، پمپ‌ها یا مسدود شدن لوله‌ها بر اثر انباشته شدن محصولات خوردگی

۶ روش‌های جلوگیری از خوردگی

مهم‌ترین و معمول‌ترین روش‌های کنترل خوردگی عبارتند از:

۱. حفاظت کاتدی

۲. حفاظت آنودی

۳. دقت در انتخاب مواد

۴. طراحی مناسب دستگاه‌ها

۵. استفاده از مواد بازدارنده یا کندکننده

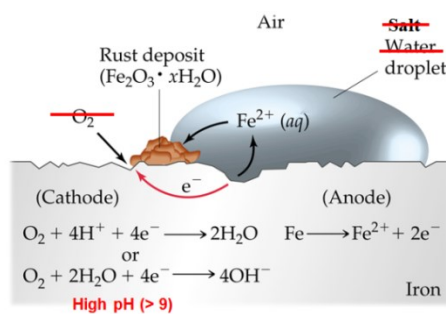
۶. پوشش‌ها

۷ بازدارنده‌های خوردگی

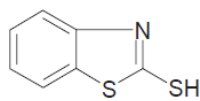
مواد کندکننده یا بازدارنده، آن دسته مواد شیمیایی هستند که با افزودن آن‌ها به میزان خیلی کم در محیط‌های خوردنده، میزان خوردگی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. تأثیر این مواد به علت کندکردن واکنش‌های آنودی یا

آن در فلزات چنان شایع و فراگیر بوده، آثار مخربی به جای می‌گذارد که هنگام صحبت از خوردگی، ناخودآگاه خوردگی فلزات به ذهن متبادر می‌شود. خوردگی معمولاً فرایندی زیان‌آور است، اما گاهی اوقات مفید واقع می‌شود. به طور مثال آلودگی محیط به محصولات خوردگی و آسیب دیدن عملکرد سامانه از جنبه‌های زیان‌آور خوردگی و تولید انرژی الکتریکی در باطری و حفاظت کاتدی سازه‌های مختلف از فواید آن هستند؛ اما تأثیرات مخرب و هزینه‌های به بار آمده به واسطه این فرایند به مراتب بیشتر است. در اثر این پدیده خودبه‌خودی، فلز از درجه اکسایش صفر به گونه‌ای با درجه اکسایش بالا تبدیل می‌شود. در واقع واکنش اصلی در تخریب فلزات، اکسایش است (شکل ۲). با توجه به اینکه از لحاظ ترمودینامیکی مواد اکسید شده نسبت به مواد در حالت معمولی در سطح پایین‌تری از انرژی قرار دارند، بنابراین تمایل رسیدن به سطح انرژی پایین‌تر سبب اکسید (خورده) شدن فلز می‌شود. با این توضیح می‌توان گفت که هیچگاه نمی‌توان به طور کامل مانع خوردگی شد، بلکه باید به نحوی میزان خوردگی را به حد قابل قبولی رسانید.

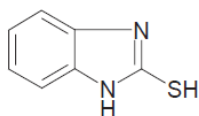
به طور کلی هر واکنشی را که بتوان به دو واکنش جداگانه آنودی و کاتدی تقسیم کرد، واکنش الکتروشیمیایی می‌نامند. برای انجام واکنش خوردگی سه عامل آند (قسمتی که الکترون تولید می‌کند یا به عبارت دیگر اکسید می‌شود)، کاتد (قسمتی از فلز که الکترون می‌گیرد یا واکنش کاهش در آن صورت می‌گیرد) و در نهایت الکترولیت (مکانی برای برقراری اتصال یونی بین آند و کاتد) لازم است. در واقع باید بین آند و کاتد هم اتصال الکتریکی (برای مبادله الکترون) و هم اتصال الکترولیتی (برای مبادله یون) برقرار باشد. با از بین بردن هر کدام از این اتصالات واکنش خوردگی نیز



شکل ۲ واکنش‌های خوردگی در آهن [۱۱].



Mercaptobenzothiazole (MBT)



Mercaptobenzimidazole (MBI)

شکل ۳ ساختار شیمیایی دو بازدارنده مرکاپتو بنزوتیازول (MBT) و مرکاپتو بنزیمیدازول (MBI) [۲۰]

یا حلال‌های قطبی دارند. از جمله کاربردهای این ترکیبات در صنعت می‌توان به استفاده از آن‌ها در صنایع دارویی و همچنین به عنوان افزودنی در تهیه خوراک دام اشاره کرد. اما یکی از کاربردهای مهم این ترکیبات استفاده از آن‌ها تحت عنوان بازدارنده خوردگی است. مرکاپتو بنزوتیازول (MBT) و مرکاپتو بنزیمیدازول (MBI) دو ترکیب مرکابتانی هستند که از بازدارنده‌های آلی به شمار می‌روند (شکل ۳). این دو ترکیب، واکنش‌پذیری کمی با فلزات دارند در حالی که می‌توانند با یون‌های فلزی مختلف تشکیل کمپلکس داده و مانع خوردگی محیط به وسیله آن‌ها شوند [۱۹].

۹ سازوکار پوشش‌های حفاظتی خوردگی

پوشش‌های صنعتی برای مقاصد گوناگون به کار گرفته می‌شوند که به طور حتم یکی از مهم‌ترین دلایل استفاده از آن‌ها در صنعت، جلوگیری از خوردگی است. عمل حفاظتی پوشش‌ها بر اساس یک یا چند سازوکار است. این پوشش‌ها می‌توانند بازدارنده، سدکننده یا از بین‌رونده یا فداشونده (ablative) باشند. در واقع سازوکار حفاظتی این پوشش‌ها را می‌توان به شکل زیر تقسیم‌بندی کرد [۴، ۲۲]:

۱. ایجاد چسبندگی قوی برای جلوگیری از لایه‌لایه شدن فلز
۲. ایجاد مانع برای کاهش انتقال مواد خورنده به سطح فلز
۳. حاوی رنگ‌دانه‌های از بین‌رونده (قربانی شونده)
۴. حاوی بازدارنده خوردگی

به دلیل خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی منحصر به فرد کرومات VI این ترکیب به طور گسترده‌ای در پوشش‌ها برای جلوگیری از خوردگی در فلزات آهنی و غیرآهنی مورد استفاده قرار گرفته شده است، اما خطرات ترکیبات کرومات VI برای سامانه ایمنی بدن و سرطان‌زا بودن آن باعث تلاش جدی برای حرکت به سوی گسترش جایگزین‌های جدیدی برای این ترکیب سمی شده است. در طی برنامه‌ای، آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا به طور

تشکیل فیلم سطحی، محافظتی است که مقاومت الکترولیت را افزایش می‌دهد. انواع بازدارنده‌های خوردگی عبارتند از:

الف) بازدارنده‌های آلی

بعضی از مواد آلی غیر یونی معمولاً با جذب شدن روی سطح فلز و تشکیل لایه آب‌گریز روی آن از خوردگی ممانعت می‌کنند، اما به طور کلی سازوکار بازدارندگی آن‌ها به این صورت است که با افزایش مقاومت قطبی کاتدی و آندی و همچنین به تأخیر انداختن نفوذ اجزای خورنده و رسیدن آن‌ها به سطح فلز از خوردگی جلوگیری می‌کنند. میزان بازدارندگی این اجزا به ترکیب شیمیایی، ساختار مولکولی و پیوستگی آن‌ها به سطح فلز بستگی دارد و رهايش آن‌ها بر اساس pH است بنابراین این اجزا به طور هوشمند در نقاطی که مورد خوردگی واقع می‌شوند آزاد می‌شوند که این یکی از مزیت‌های این بازدارنده‌ها است [۱۳].

ب) بازدارنده‌های معدنی

بسیاری از بازدارنده‌های معدنی با سمیت کم مثل فسفات‌ها، وانادات‌ها و عناصر نادر خاکی تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند که تأثیر مثبتی در مقابل خوردگی نشان داده‌اند. یون‌های سریم و لانتانیم نیز به عنوان بازدارنده‌های معدنی شناخته می‌شوند که سازوکار بازدارندگی آن‌ها هنوز به طور کامل مشخص نیست [۱۳، ۱۵، ۱۹].

۸ بازدارنده‌های مرکابتانی

بازدارنده‌های آلی مثل مشتقات تیازول‌ها و تریازول‌ها در مورد آلیاژهای آلومینیوم بسیار به کار می‌روند [۱۵]. در واقع تیول ترکیبی است که شامل گروه عاملی SH- است. به صورت عمومی تیول‌ها معمولاً مرکابتان نامیده می‌شوند. یکی از کاربردهای مهم مرکابتان‌ها در بودار کردن گاز طبیعی مورد استفاده در منازل برای جلوگیری از خطرات احتمالی است. مشخصه اصلی این ترکیبات بوی بد شبیه به تخم مرغ گندیده است. به علت اختلاف الکترونگاتیوی کم بین گوگرد و هیدروژن، پیوند SH- نسبتاً غیرقطبی است. بنابراین پیوند SH- در تیول‌ها دارای ممان دو قطبی کوچک‌تری نسبت به الکل‌ها است و تمایل کمتری به تشکیل پیوند هیدروژنی با آب یا با خودشان دارند. در نتیجه نقطه جوش پایین‌تر و قابلیت انحلال کمتری در آب

را به سمت استفاده به منظور محافظت از آلیاژهای آلومینیوم سوق داده است. استفاده از پوشش‌های نانوهیبریدی آلی-بالیشو (Balbyshev) و همکاران در سال ۲۰۰۳ پیشنهاد شد [۱، ۲، ۲۷]. این پوشش‌ها بر مبنای حضور یا فقدان بازدارنده خوردگی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

الف) پوشش‌های فاقد بازدارنده خوردگی
ب) پوشش‌های حاوی بازدارنده خوردگی

الف) پوشش‌های فاقد بازدارنده خوردگی

از این پوشش‌ها معمولاً در شرایطی که خوردگی، شدید نیست استفاده می‌شود و آنچه که نقش کلیدی ایفا می‌کند نحوه آماده‌سازی سطح زیرلایه است. به طوری که اگر آماده‌سازی سطح زیرلایه به طور مناسب و موثری انجام شود پوشش می‌تواند با سطح فلز پیوندهای کوالانسی ایجاد کرده و با سازوکارهایی مثل جلوگیری از لایه‌لایه شدن و کاهش تماس مواد خوردنده با سطح فلز از خوردگی جلوگیری کند.

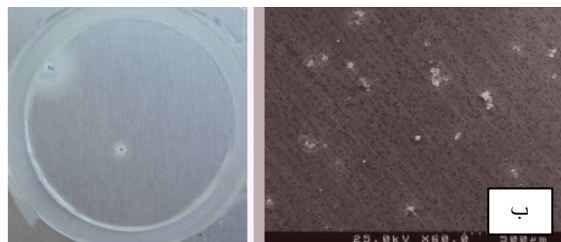
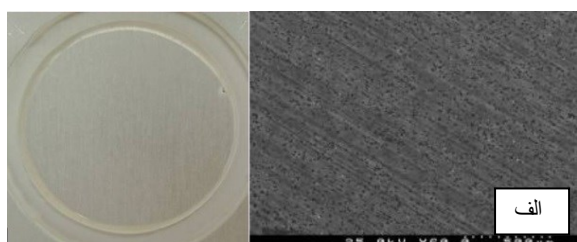
ب) پوشش‌های حاوی بازدارنده خوردگی

هرچند پوشش‌های هیبریدی با ایجاد لایه یکنواخت، بدون ترک و نسبتاً متراکم، سد فیزیکی در مقابل خوردگی تشکیل می‌دهند اما یون‌های خوردگی هم‌چنان می‌توانند از میان تخلخل‌ها نفوذ کرده، سطح مشترک فلز و پوشش را دچار خوردگی کنند. با توجه به این که در عمل نمی‌توان به طور کامل تخلخل‌ها را حذف کرد، بنابراین با اضافه کردن بازدارنده‌های خوردگی به سامانه سل-ژل در طی مراحل تهیه پوشش می‌توان باعث افزایش مقاومت خوردگی شد. شکل ۴ مقاومت خوردگی دو پوشش حاوی بازدارنده و فاقد آن را مقایسه می‌کند. بازدارنده‌های آلی با پوشش‌های هیبریدی، سازگار بوده، از این جهت بسیار مناسب هستند. شکل ۵ تصویر کلی پوشش همراه با

کلی استفاده از کرومات‌ها را به دلیل آثار فوق‌العاده سمی آن در پوشش‌ها ممنوع کرد و طیف وسیعی از تحقیقات برای گسترش پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی غیرسمی و سازگار با محیط زیست فعال شد [۱، ۴، ۱۵-۱۷، ۱۹، ۲۳].

۱۰ گسترش پوشش‌های سل-ژل مقاوم در برابر خوردگی به ویژه برای آلومینیوم

سطح تازه آلومینیوم وقتی در شرایط جوی قرار می‌گیرد، بلافاصله لایه اکسیدی با ضخامت ۲ تا ۳ نانومتر بر روی آن تشکیل می‌شود. این لایه در شرایط خوردنده ملایم (pH=۹-۵) یا همان شرایط جوی از سطح آلومینیوم محافظت می‌کند اما در شرایط حاد خوردنده، مقاومت کافی ندارد. از سوی دیگر، برخلاف آلومینیوم خالص، آلیاژهای آن که شامل عناصر مس، منیزیم و سیلیکون هستند به خوردگی‌های جوی نیز حساس هستند و با وجود لایه اکسیدی در بسیاری از محیط‌های خوردنده مثل کلرید دچار خوردگی حفره‌ای می‌شوند. بنابراین آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که در بسیاری از زمینه‌ها از جمله صنایع ساختمان، خودرو و هوافضا دارند در مورد مطالعات مربوط به خوردگی بسیار مورد توجه قرار می‌گیرند [۳۰، ۲۴-۴]. اولین تلاش‌ها برای یافتن جایگزینی برای پوشش‌های تبدیلی کرومات که برای آلیاژهای آلومینیوم نیز به طور گسترده استفاده می‌شد در سال ۱۹۷۰ شروع شد. پوشش‌های آلی پلیمری نیز به دلیل ضعف چسبندگی حاصل از لایه اکسیدی موجود روی سطح آلومینیوم نمی‌توانند به تنهایی مورد استفاده قرار بگیرند. پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی به دلیل عملکرد ترکیبی از گروه‌های آلی و معدنی در کنار هم توجه محققان را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. مزایای پوشش‌های هیبریدی که به روش سل-ژل تهیه می‌شوند از جمله طراحی ساختار شیمیایی مناسب و ایجاد زمینه‌ای برای گسترش پوشش‌های بادوام و در عین حال سازگار با محیط‌زیست، این پوشش‌ها



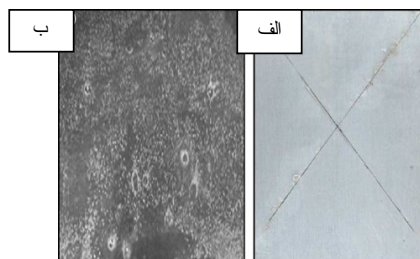
شکل ۴ مقایسه خوردگی در پوشش‌های فاقد بازدارنده و حاوی بازدارنده، الف) بدون بازدارنده، ب) در حضور بازدارنده [۱۴].

است نتواند به طور کافی از خوردگی جلوگیری کند و اگر از غلظت زیاد بازدارنده استفاده شود باعث ایجاد نقص‌هایی در پوشش سل-ژل شده، در نتیجه مقاومت در برابر خوردگی کاهش می‌یابد [۲۱].

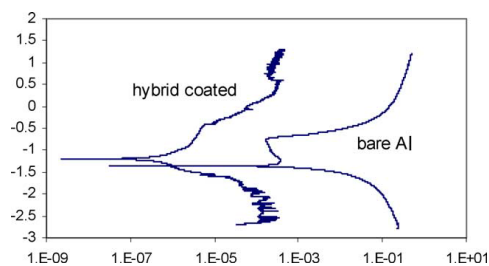
از مهم‌ترین مزایای این دسته از پوشش‌ها عدم به کارگیری برخی بازدارنده‌های شیمیایی نظیر کرومات هاست که به شدت سرطان‌زا هستند. استفاده از بازدارنده‌هایی نظیر کرومات‌ها در پوشش‌های غیرهوشمند به دلیل آزادسازی مداوم آن‌ها حتی هنگام انجام نشدن واکنش خوردگی، موجب مصرف مقادیر بسیار زیاد و بی‌رویه کرومات می‌شود که خطرات زیست-محیطی بسیاری را به دنبال دارد. نانوپوشش‌های ضد خوردگی هوشمند به ویژه برای اعمال بر داخل مخازن ذخیره سوخت هواپیماها که دسترسی به سطح داخلی آن‌ها دشوار است، بسیار کاربردی هستند.

۱۱ بررسی خواص مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها

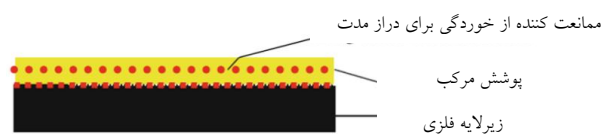
برای بررسی مقاومت در برابر خوردگی معمولاً از آزمون‌های پتانسیومتری و پاشش مه-نمک استفاده می‌شود. در آزمون پتانسیومتری هرچه نمودار در ناحیه پتانسیل‌های بالاتر و جریان کمتر باشد، مقاومت خوردگی بهتری خواهد داشت. همان‌طور که در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود،



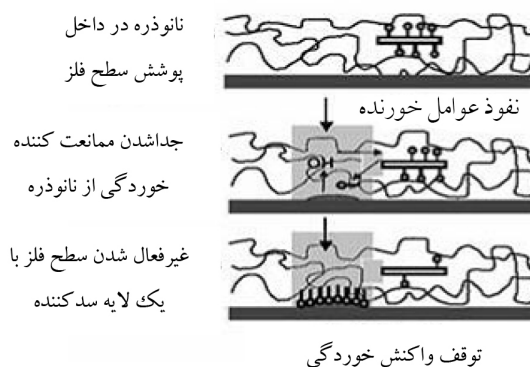
شکل ۷ تصویر نمونه مورد ارزیابی قرار گرفته به وسیله آزمون پاشش مه-نمک، (الف) نمونه پوشش داده شده، (ب) نمونه بدون پوشش [۲۷].



شکل ۸ مقایسه پتانسیومتری مربوط به نمونه بدون پوشش و حاوی پوشش سیلیکایی [۲۷].

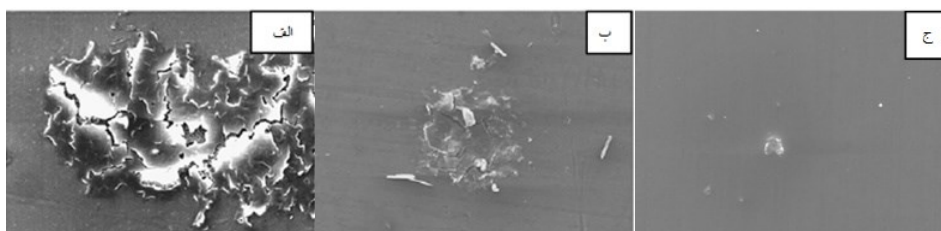


شکل ۹ تصویر کلی پوشش‌های حاوی بازدارنده خوردگی [۱۵].



شکل ۱۰ سازوکار عملکرد پوشش‌های حاوی بازدارنده‌های خوردگی.

بازدارنده را نشان می‌دهد. تiazول‌ها و مشتقات آن‌ها، هم نرخ خوردگی کاتدی و هم آندی را کاهش می‌دهند [۱۵]. از سوی دیگر، نانوذرات با توجه به برخورداری از ویژگی‌هایی نظیر سطح جانبی و واکنش‌پذیری شیمیایی بالا قادرند درصد بالایی از ذرات بازدارنده خوردگی را روی خود حمل کنند. اصل مهم در استفاده از نانو ذرات برای پوشش‌های هوشمند، انتخاب نوعی از نانوذره است که بتواند گونه‌ای از اتصالات موقت با بازدارنده‌ها را ایجاد کند که به محض آزاد شدن محصولات جانبی خوردگی، این اتصالات شکسته شده، آزادسازی بازدارنده در محیط ممکن شود. در دسته‌ای از نانوپوشش‌های هوشمند ضد خوردگی، اتصالات ایجاد شده میان نانوذره و بازدارنده نسبت به یون‌های هیدروکسید که از محصولات جانبی عمده در فرایندهای خوردگی فلزات هستند حساس بوده، به محض آزاد شدن آن در محیط، اتصالات شکسته شده، بازدارنده به طرف محل آسیب دیده حرکت می‌کند. بازدارنده در واکنش با عوامل خوردنده احیا شده، اکسیدهای نامحلولی ایجاد می‌کند که بر روی سطح فلز رسوب و از نفوذ الکترولیت به سطح فلز جلوگیری می‌کند و موجب غیرفعال شدن آن می‌شود که این عملکرد در شکل ۶ دیده می‌شود. غلظت بازدارنده‌های خوردگی باید بهینه شود؛ به طوری که اگر غلظت کم باشد ممکن



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از پوشش‌ها پس از آزمون پتانسیومتري، (الف) نمونه بدون بازدارنده، (ب) نمونه دارای بازدارنده MBI، (ج) نمونه دارای بازدارنده MBT [۲۵].

افزایش ضخامت به دلیل افزایش خاصیت سدکنندگی، رفتار ضد خوردگی بهتر شده است [۲۵].

۱۲ نتیجه‌گیری

استفاده از پوشش‌های ضد خوردگی برای آلومینیوم به ویژه در کاربردهای حساس تحت شرایط محیطی دشوار، ضروری است. از این رو با توجه به مزایای متعدد پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی بر پایه سیلیکا می‌توان از این پوشش‌ها برای محافظت آلومینیوم استفاده کرد. بازدارنده‌های خوردگی آلی به دلیل سازگاری با پوشش هیبریدی به راحتی می‌توانند در ساختار پوشش وارد شده، در شرایط خوردگی مقاومت پوشش را به طور موثری بهبود دهند. این بازدارنده‌ها در محیط خوردگی با محصولات ناشی از خوردگی تشکیل کمپلکس داده، از ادامه خوردگی جلوگیری می‌کنند.

پوشش‌های نانوکامپوزیتی سیلیکایی به خودی خود و حتی بدون حضور بازدارنده نیز در برابر خوردگی مقاومت نشان می‌دهند.

اما با افزودن بازدارنده‌های آلی مثل MBI و MBT به پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه سیلیکا خواص سدکنندگی و قابلیت خود ترمیم‌کنندگی پوشش افزایش می‌یابد [۱۴، ۲۵]. این دو ترکیب آلی به طور گسترده به عنوان بازدارنده‌های ضد خوردگی و جمع‌کننده ذرات شناور مورد استفاده قرار می‌گیرند. مطالعات تجربی نشان داده که اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد موجود در ساختار این مواد می‌توانند در تشکیل پیوند شیمیایی با اتم‌های فلزی روی سطح شرکت کنند و در واقع کمپلکس‌های فلزی تشکیل داده، بدین ترتیب از خوردگی جلوگیری کنند [۱۹]. در طی پژوهشی اثر ضخامت پوشش‌های حاوی این دو بازدارنده روی خواص ضد خوردگی بررسی شد که مطابق انتظار، مشاهده شد با

مراجع

1. فرهادیار، نازنین، سنتز و بررسی خواص پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی-سیلیس، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۸۳.
2. زندگی زند، روح انگیز، بررسی مقاومت در برابر خوردگی، سایش و هوازگی در پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی-سیلیس به وسیله روش‌های اسپکتروفوتومتری، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۸۳.
3. Lebaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: an Overview , *Applied clay science, Elsevier*, 15, 1, 11-29, **1999**.
4. Figueira R. B., Silva C. J. R., Pereira E. V., Organic-inorganic Hybrid Sol-gel Coatings for Metal Corrosion Protection: A Review of Recent Progress , *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 1, 1-35, **2014**.
5. Arcos D., Vallet-regí M., Acta Biomaterialia Sol-gel Silica-based Biomaterials and Bone Tissue Regeneration , *Acta Biomaterialia*, 6, 8, 2874-2888, **2010**.
6. Podbielska H., Za A. U., Sol-gel Technology for Biomedical Engineering, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 53, 261-271, **2005**.
7. González-garcía Y., Mol J. M. C., Muselle T., Graeve I. De, Assche G. Van, Scheltjens G., A Combined Mechanical, Microscopic and Local Electrochemical Evaluation of Self-healing Properties of Shape-memory Polyurethane Coatings , *Electrochimica Acta*, 56, 9619-9626, **2011**.
8. سروری، هانیه، تهیه پوشش‌های سیلیکونی برای استفاده در سامانه‌های دارورسانی خوراکی، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۰.
9. قدیمی حرفه، فائزه، تهیه و شناسایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی مقاوم به سایش بر پایه اکسیدهای فلزی، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲.
10. ارشاد لنگرودی، ا. رحیمی، ا. مقدمه‌ای بر پوشش‌های هیبریدی نانو کامپوزیتی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، ۱۳۸۸.
11. <http://www.tebyan.net/newindex.aspxpid=289778>.
12. Suleiman R., Khaled M., Wang H., Smith T. J., Gittens J., Akid R. et al., Comparison of Selected Inhibitor Doped Sol-gel Coating Systems for Protection of Mild Steel , *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49, 189-196, **2014**.
13. Samide, A., Thermal Behaviour and Adsorption Properties of Some Benzothiazole Derivatives, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 651-659, **2014**.
14. Zheludkevich M. L., Salvado I. M., Ferreira M. G. S., Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of Metals , *Journal of Materials Chemistry*, 15, 48, 5099, **2005**.
15. Zheng S., Li J., Inorganic - organic Sol-gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals , *Sol-Gel Science Technology*, 54, 2010, 174-187, **2010**.
16. Khramov A. N., Balbyshev V. N., Voevodin N. N., Donley M. S., Nanostructured Sol-gel Derived Conversion Coatings Based on Epoxy- and Amino-silanes, *Progress in Organic Coatings*, 47, 207-213, **2003**.
17. Zha F., Lu R. H., Determination of Thermodynamic and Kinetic Parameters of Inclusion Complex Formation of 2-mercaptobenzothiazole with Beta-cyclodextrin, *Polish Journal of Chemistry*, 79, 9, 1461-1467, **2005**.
18. Basu B. J., Srinivasan A., Manasa J., Grips V. K. W., Improved Corrosion Protection of Aluminium Alloy AA 2024 by Sol-gel Hybrid Coatings After Surface Pretreatment by Silanisation , *Surface Engineering*, 28, 294-299, **2012**.
19. Liu G., Zeng H., Lu Q., Zhong H., Choi P., Xu Z., Adsorption of Mercaptobenzoheterocyclic Compounds on Sulfide Mineral Surfaces: A Density Functional Theory Study of Structure-reactivity Relations , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 409, 1-9, **2012**.

20. Khramov a. N., Voevodin N. N., Balbyshev V. N., Mantz R. a., Sol-gel-derived Corrosion-protective Coatings with Controllable Release of Incorporated Organic Corrosion Inhibitors , *Thin Solid Films*, 483, 1-2, 191-196, **2005**.
21. Abdollah Zadeh M., van der Zwaag S., Garcia S. J., Routes to Extrinsic and Intrinsic Self-healing Corrosion Protective Sol-gel Coatings: A Review , *Self-Healing Materials*, 1, 1-18, **2013**.
22. Steinha S., Cost-efficient Conversion Coatings for Corrosion Protection Prepared by the Sol-gel Process , 2-7, **2008**.
23. Capelossi V. R., Poelman M., Recloux I., Hernandez R. P. B., Melo H. G. De, Olivier M. G., Electrochimica Acta Corrosion Protection of Clad 2024 Aluminum Alloy Anodized in Tartaric-sulfuric Acid Bath and Protected with Hybrid Sol-gel Coating , *Electrochimica Acta*, 124, 69-79, **2014**.
24. Khelifa F., Druart M., Habibi Y., Bénard F., Leclère P., Olivier M. et al., Progress in Organic Coatings Sol -gel Incorporation of Silica Nanofillers for Tuning the Anti-corrosion Protection of Acrylate-based Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76, 5, 900-911, **2013**.
25. Roussi E., Tsetsekou A., Skarmoutsou A., Charitidis C. A., Karantonis A., Anticorrosion and Nanomechanical Performance of Hybrid Organo-silicate Coatings Integrating Corrosion Inhibitors, *Surface and Coatings Technology*, 232, 2013, 131-141, **2013**.
26. Khramov a. N., Voevodin N. N., Balbyshev V. N., Donley M. S., Hybrid Organo-Ceramic Corrosion Protection Coatings with Encapsulated Organic Corrosion Inhibitors , *Thin Solid Films*, 447-448, 549-557, **2004**.
27. Zandi-zand R., Ershad-langroudi A., Rahimi A., Silica Based Organic-inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection , *Progress in Organic Coatings*, 53, 286-291, **2005**.
28. Carneiro J., Tedim J., Ferreira M. G. S. Chitosan smart Coating for Corrosion Protection of Aluminum alloy 2024: A Review., *Prog Org Coatings*, 89, 348-356, **2015**.
29. Chawada G., Dholakiya B. Z., Influence of Organic Corrosion Inhibitors on the Corrosion Performance of Organic-inorganic Hybrid Coating Applied on Aluminium alloy., *Res Chem Intermed*, 42, 545-577, **2016**.
30. Monika S , M Walczak M., Gil M.P , Belashehr T , Kousar K , Lozada P.A , Lindsay R , Determining the Chemical Composition of Corrosion Inhibitor/Metal Interfaces with XPS: Minimizing Post Immersion Oxidation , *Journal of Visualized Experiments*, 121, **2017**.

واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت
اپوکسی
خواص مکانیکی
پیرشدگی

تأثیر پیرشدگی بر ریزساختار و خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر اپوکسی و کامپوزیت‌های آن

بهروز جعفری^۱، محسن عباسی^{۱*}، احمدرضا فرمانی^۲

۱ بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی

۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

یکی از مشکلات اساسی استفاده از فلزات، فرسودگی و خوردگی ناشی از آن و هزینه بالای تعمیرات است. از این رو محققان به استفاده از کامپوزیت‌ها علاقه مند شده‌اند. از میان مواد کامپوزیتی، کامپوزیت‌های ساخته شده با ماتریس اپوکسی به دلیل خواص ویژه، استحکام مکانیکی بالا و عدم خوردگی، مورد توجه قرار گرفته، به طور گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی از آن‌ها استفاده می‌شود. با توجه به این‌که خواص مکانیکی، حرارتی و فیزیکی با عوامل محیطی مانند دما، رطوبت، نور ماورای بنفش طی گذشت زمان ممکن است تغییر کند، این پلیمرها در شرایط عملکردی دچار مشکل می‌شوند. دما در عوامل محیطی منجر به تسریع تجزیه گرمایی رزین اپوکسی شده، به دلیل ضریب انبساط حرارتی متفاوت بین الیاف و رزین، تنش پسماند در این کامپوزیت‌ها ایجاد می‌کند. رطوبت نقش نرم‌کننده را ایفا می‌کند و خواص بین سطحی الیاف و رزین اپوکسی را کاهش می‌دهد. نور ماورای بنفش باعث پارگی زنجیرهای پلاستیک با نورکافت شده، وزن مولکولی را کاهش می‌دهد. به این دلیل که ممکن است زمان طولانی برای بررسی تخریب پلیمرها در اختیار نباشد، مهم است که تأثیر عوامل محیطی روی تخریب خواص پلیمرها بررسی شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

M.Abbasi@pgu.ac.ir

۱ مقدمه

مشکلات با افزایش ظرفیت بستر هواپیماها رو به افزایش است. ضعف مقاومت کامپوزیت‌ها در برابر عوامل تخریب معمولاً در بازه زمانی کوتاهی ظاهر می‌شود. در برخی زمینه‌ها، تنها چند ساعت پس از قرار گرفتن در شرایط نامساعد محیطی، نقص فاجعه‌بار در پیوستگی ساختار ظاهر می‌شود [۳]. پیرشدگی امروزه از مسائل اساسی در عایق‌های کامپوزیتی است. موضوع اصلی در پیرشدگی عبارت است از پیش‌بینی چگونگی، زمان و سرعت رخ دادن نقص و همچنین شرایطی است که می‌تواند منجر به ایجاد نقص شود و علاوه بر موارد یاد شده، تعیین میانگین عمر مفید برای عایق کامپوزیتی است. کامپوزیت‌های اپوکسی زمانی که در معرض شرایط محیطی مانند دما، رطوبت و عوامل دیگر قرار می‌گیرند خواص خوبی از خود نشان می‌دهند اما زمانی که برای مدت طولانی در معرض این عوامل قرار گیرند، پدیده پیرشدگی بر سطح آن‌ها مشاهده می‌شود که این مسأله ممکن است باعث کاستی خواص مکانیکی آن شود [۴]. در این پژوهش تلاش شده عواملی که منجر به تخریب کامپوزیت‌های اپوکسی می‌شوند مورد بررسی قرار گیرند تا چگونگی رفتار نمونه ساخته شده در طول عمر خود و عوامل مخرب آن، شناخته شوند.

کامپوزیت‌های اپوکسی ممکن است هم‌زمان تحت تأثیر پیرشدگی فیزیکی، شیمیایی (تخریب شیمیایی ساختار مولکولی) و حرارتی (تخریب به علت وجود حرارت و رطوبت) قرار گیرند. پیرشدگی فیزیکی بر تغییرات فیزیکی (ساختار مولکولی) در طول فرایند و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض حرارت (annealing) تمرکز می‌کند. پیرشدگی فیزیکی معمولاً با کاهش در چقرمگی، پاسخ ویسکوالاستیک و نفوذ پذیری پلیمرها و خواص دیگر همراه است [۲].

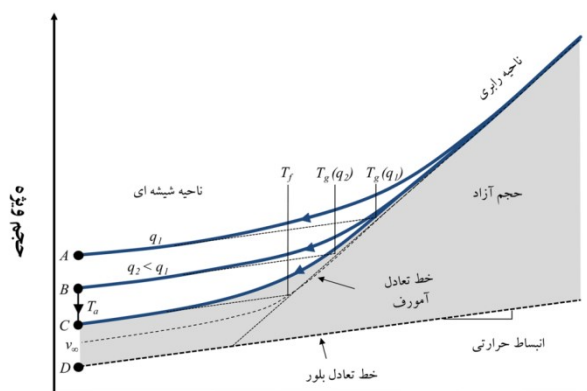
۲ پیرشدگی فیزیکی

پیرشدگی فیزیکی به عنوان یکی از دسته‌بندی‌های پیرشدگی مواد پلیمری است که به طور معمول با افزایش در چگالی توده (mass density) و کاهش در انرژی ساختاری مولکولی (molecular configurational energy) از مواد نیمه بلوری یا آمورف، هنگامی که برای مدت زمان طولانی زیر دمای انتقال شیشه‌ای قرار گیرند همراه است. در طول فرایند پیرشدگی فیزیکی دو تغییر در ساختار مولکولی اپوکسی رخ می‌دهد که شامل کاهش در حجم آزاد و تغییر در آرایش فضایی شبکه مولکولی است [۵]. پلیمرهای اپوکسی عموماً ساختار آمورف دارند. در این پلیمرها مونومر و سخت‌کننده

امروزه در بسیاری از کاربردهای مهندسی به تلفیق خواص مواد نیاز است و امکان استفاده از یک نوع ماده که همه خواص مورد نظر را برآورده سازد وجود ندارد. به عنوان مثال در صنایع هوافضا به موادی نیاز است که ضمن داشتن استحکام بالا، سبک باشند، مقاومت سایشی و مقاومت در برابر نور ماورای بنفش (UV) خوبی داشته باشند و در دمای بالا، استحکام خود را از دست ندهند. از آنجایی که نمی‌توان ماده‌ای یافت که همه خواص فوق را دارا باشد، باید به دنبال روشی برای ترکیب خواص مواد بود، این راه‌حل همان استفاده از مواد کامپوزیتی است. کامپوزیت شامل یک یا چند فاز غیرپیوسته در یک فاز پیوسته (ماتریس) است. فاز غیرپیوسته معمولاً سخت‌تر و قوی‌تر از فاز پیوسته است. لذا به آن فاز تقویت‌کننده گفته می‌شود مانند الیاف، پرکننده‌های نانورس، نانولوله‌های کربنی، گرافن و غیره [۱]. یکی از مناسب‌ترین ماتریس‌های پلیمری مورد استفاده در کامپوزیت‌های پلیمری، رزین‌های اپوکسی است. رزین‌های اپوکسی پلیمرهای گرماسخت (thermoset) هستند که به طور گسترده در چسب‌ها، رنگ‌ها، پوشش‌ها، کاشتنی‌های ارتوپدی، وسایل الکترونیکی استفاده می‌شوند. اپوکسی‌ها همچنین به طور گسترده به عنوان ماتریس پلیمری در کامپوزیت‌های ساخته شده با الیاف در صنعت هوافضا و توربین‌های بادی استفاده می‌شوند. اپوکسی‌ها به علت خواص عایق خوب، سختی و استحکام ویژه بالا، مقاومت فرسودگی، سازگاری شیمیایی با الیاف‌های تقویتی و ساختن راحت آن‌ها در کاربردهای زیادی استفاده می‌شوند [۲]. در گستره کاربرد کامپوزیت‌ها مشکلات غیرمنتظره‌ای مربوط به دوام مشاهده شده است. به‌خصوص با توجه به اینکه دوام این مواد در بدترین شرایط استفاده طولانی مدت ۲۰ یا حتی ۵۰ سال است. این مشکلات مرتبط با شرایط محیطی مورد استفاده و روند استفاده (شامل نگهداری، تعمیر و اصلاح) است. دوام هر نمونه از دو بعد سلامت و ایمنی، هدف جدی در اقتصاد صنایع است. تعمیر یا جایگزینی بخش‌های فرسوده هم به نفع نیروی انسانی و هم تقویت‌کننده سرمایه است و برای کاربری ساختارهای بزرگ، مانند هواپیما، پل و سازه‌های دریایی، بخش‌های کامپوزیتی گران‌قیمت بوده، به دلیل پیوستگی بخش‌ها، قطعات معمولاً خیلی بزرگ هستند. خطوط هوایی، تمایلی به نگه داشتن قطعات یدکی به دلیل خرید با قیمت بالا و محل نگهداری ندارند. این

تحرک در ساختار پلیمری وجود دارد. از این رو مقدار حجم آزاد می‌تواند با قرار گیری در شرایط پیرشدگی تغییر یابد. برای مثال در نقطه B اگر پلیمر اپوکسی برای مدت زمان مشخص t_p در دمای پیرشدگی t_p قرار گیرد، حجم ویژه به نقطه C کاهش پیدا خواهد کرد، مطابق با شکل ۲ دمای T_g هم کاهش می‌یابد در واقع پلیمر اپوکسی در دماهای پایین‌تری از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی تغییر فاز می‌دهد. برای زمان پیرشدگی بیشتر، کاهش بیشتری در حجم آزاد مشاهده خواهد شد. زمانی که ساختار پلیمر بلوری باشد حجم آزاد می‌تواند کم شود تا زمانی که چون ناپدید شود. البته این پدیده اتفاق نخواهد افتاد؛ چون همان‌طور که اشاره شد حضور اتصال‌دهنده‌ها در پلیمر اپوکسی باعث تشکیل ساختار آمورف می‌شود [۲]. کمترین مقدار حجم آزاد که در پلیمرهای اپوکسی می‌تواند به دست آید نام‌گذاری می‌شود که در شکل ۲ نشان داده شده است و دمای ساختگی T_f کمترین دمایی است که پلیمر اپوکسی در حالت تعادل است.

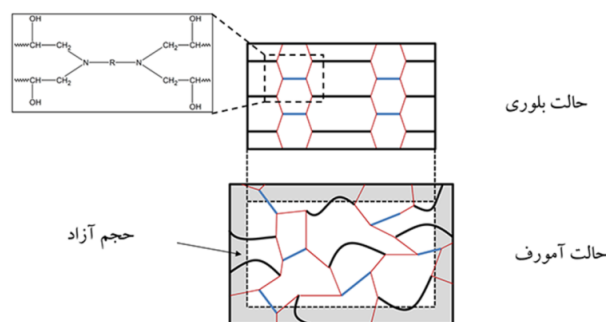
اگرچه حجم ویژه در پیرشدگی تا اندازه‌ای مفید است و روی T_g نیز تأثیر می‌گذارد اما نمی‌توان تأثیر آن را روی تغییر ساختار مولکولی در پیرشدگی فیزیکی غنیمت شمرد. در نتیجه می‌بایست از استاندارد ترمودینامیکی متفاوتی برای کمیت پیرشدگی فیزیکی استفاده کرد. بر این اساس به دلیل اینکه آنتالپی ویژه ناشی از تأثیر تغییرات حجمی و تغییرات ساختاری روی حالت ترمودینامیکی مواد تحت فشار است؛ می‌تواند به عنوان معیار مناسبی برای پیرشدگی فیزیکی عمل کند. مطابق با رابطه (۱) آنتالپی ویژه، u انرژی داخلی ویژه، p فشار و v حجم ویژه نشان داده شده در شکل ۲ است.



شکل ۲ نمودار حجم ویژه برحسب دما برای پلیمر اپوکسی [۲]

به‌طور معمول در حالت مایع با هم ترکیب می‌شوند. به دلیل اینکه محلول مونومر و سخت‌کننده در حالت مایع هستند (حالت بلوری وجود ندارد) زمانی که فرایند تبلور شروع می‌شود، ساختار شبکه‌ای آمورف به علت حضور عوامل شبکه‌کننده، حفظ می‌شود. حجم آزاد (حجمی که توسط مولکول‌های پلیمر پر نشده باشد) و حجم ویژه در ساختار آمورف بیشتر از حالت بلوری است. حضور حجم آزاد به‌طور مستقیم بر روی حالت آمورف و رفتار مکانیکی پلیمرها تأثیر می‌گذارد. شکل ۱ حالت بلوری و آمورف و حجم آزاد پلیمرهای اپوکسی را نشان می‌دهد.

دما عامل مهمی در تغییر ساختار مولکولی پلیمرها است. در نمونه‌های اپوکسی در حالت تعادل، با افزایش دما حجم آزاد به آرامی تغییر می‌کند تا اینکه در بازه دمایی کوچکی، حجم آزاد با شیب بیشتری افزایش می‌یابد. به این نقطه در نمودار دما و حجم آزاد که شیب خط دچار تغییر قابل توجهی می‌شود، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) گفته می‌شود [۲]. شکل ۲ رابطه بین دما و حجم ویژه پلیمرهای اپوکسی را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۲ مشاهده می‌شود که حجم ویژه و T_g برای مواد پلیمری به نحوه سرد کردن بستگی دارد. در این تحقیق از دو سرعت سرد سازی q_1 و q_2 استفاده شده است (q_2 کوچک‌تر از q_1 است). سرعت سردسازی کمتر، انرژی ساختاری کمتری برقرار می‌کند که این انرژی کمتر منجر به کاهش حجم آزاد می‌شود. از این رو سرعت سردسازی سریع‌تر، باعث افزایش حجم آزاد می‌شود. شکل ۲ به‌طور مستقیم مقایسه بین نقاط A و B با سرعت سرد سازی q_1 و q_2 را نشان می‌دهد. مشخص شد که با کاهش سرعت سردسازی، به علت کاهش حجم ویژه، دمای T_g هم کاهش می‌یابد. البته زیر دمای T_g هنوز



شکل ۱ تغییرات در ساختار مولکولی رزین اپوکسی در مقدار ثابت از حجم آزاد [۲]

$$h = u + pv \quad (1)$$

بر اساس پیرشدگی فیزیکی روی سامانه اپوکسی، انرژی داخلی می‌تواند به عنوان مجموعی از انرژی پتانسیل و سینتیکی که وابسته به اتم‌هاست، تعریف شود. با دیفرانسیل‌گیری از رابطه (۱) به رابطه (۲) می‌رسیم.

$$dh = du + pdv + vdp \quad (2)$$

این فرایند پیرشدگی فیزیکی معمولاً تحت فشار ثابت در آزمایشگاه و شرایط قابل استفاده مشاهده می‌شود. اگر فرض شود که فشار در طول فرایند پیرشدگی تغییر نکند معادله (۲) به معادله (۳) تبدیل می‌شود.

$$dh = du + pdv \quad (3)$$

عبارت اول در معادله (۳) نشان دهنده تغییرات انرژی داخلی در طول فرایند پیرشدگی است که تغییرات انرژی پتانسیلی و سینتیکی وابسته به اتم در ساختار مولکولی را نشان می‌دهد. تغییرات در انرژی داخلی می‌تواند توسط تغییرات ساختاری نشان داده شده در شکل ۱ بدست آید. عبارت دوم معادله (۳) نشان دهنده سهم تغییرات آنتالپی از تغییرات حجم (کاهش در حجم آزاد) است [۲].

در حالت کلی عواملی که منجر به پیرشدگی کامپوزیت‌های پلیمری (پیرشدگی شیمیایی، فیزیکی و حرارتی) می‌شود عبارت است از:

- مواد شیمیایی (شامل آب، سوخت‌ها، اسیدها، قلیاها، حلال‌ها و اکسیژن) [۶]
- پیرشدگی حرارتی با حرارت پایا، قرار گرفتن در دمای زیر صفر یا چرخه حرارتی [۶]
- ریزجاندارها (مانند قارچ‌ها) [۶]
- قرار گرفتن در شرایط جوئی (شامل باران یا فرسایش) [۶]
- بارهای ترکیبی (به عبارت دیگر تنش) و قرار گرفتن تحت شرایط محیطی [۷]
- تنش‌های الکتریکی (مانند تنش جرقه و واکنش‌های گالوانی galvanic reactions) [۸]
- شرایط انجماد/خارج شدن از انجماد و تر/خشک شونده‌گی [۸]
- غوطه‌ور شدن کامل در آب در دمای محیط و دمای بالا [۸]
- غوطه‌ور شدن یا افشاندن پیوسته یا منقطع آب نمک [۶]

• تابش نور ماورای بنفش [۹]

• قرارگرفتن تحت رطوبت (به صورت گرم یا سرد) [۶]

در بسیاری از کاربردها، ساختارهای کامپوزیتی در معرض بیش از دو عامل قرار می‌گیرد که معمولاً منجر به تخریب ترکیبی ماده می‌شود. تخریب تسریع شده ممکن است ناشی از فعالیت ترکیبی دو یا بیش از دو کمیت (مانند دما و رطوبت) باشد. اهمیت نسبی هر عامل بستگی به عوامل موجود و سطح آن‌ها دارد که تخریب ناشی از یک عامل می‌تواند مقاومت در برابر سایر عوامل مانند سامانه‌های زیستی را کاهش دهد [۸]. نقص کامپوزیت‌های اپوکسی تا جایی که از هدف دور نباشد، ممکن است به دلیل آسیب تجمعی روی ماتریس، جدایش مرز بین الیاف و ماتریس، حمله شیمیایی الیاف یا ترکیبی از دو یا بیش از دو فرایند مذکور باشد که منجر به افت استحکام و پیوستگی یکپارچگی مکانیکی می‌شود [۸]. در نتیجه لازم است که چگونگی پیرشدگی ماتریس و الیاف به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گیرد.

۲ تخریب ماتریس پلیمری

ماتریس پلیمری، مرز شیمیایی بین اثرات خورنده از قبیل رطوبت/آب، مواد قلیایی و اسیدهای معدنی را با الیاف فراهم می‌کند. در نتیجه باعث افزایش عمر حتی پس از فرسایش الیاف می‌شود. ترک خوردگی ناشی از تنش‌های محیطی (environmental stress cracking)، حمله آب و حمله شیمیایی از ساز و کارهای اصلی آسیب دیدن ماتریس پلیمری با فرآیندهای خاص (خواه ماتریس گرماسخت باشد و خواه گرمانرم) است. اکثر رزین‌های گرماسخت، مستعد اکسایش با عوامل اکسیدکننده متعدد، مانند قرار گرفتن در معرض دمای بالا (به عبارت دیگر اکسایش گرمایی)، پراکسیدها و سفیدکننده‌ها مانند هیپوکلریت (hypochlorite) هستند. معمولاً سایر مواد تشکیل دهنده مانند پرکننده‌ها، کاتالیزورها، سخت‌کننده‌ها، رنگ‌دانه‌ها یا تأخیراندازهای شعله، صرف‌نظر از رزین یا تقویت‌کننده لیفی نسبت به این مواد شیمیایی واکنش‌پذیرترند. اغلب رزین‌های مورد استفاده در صنعت کامپوزیت، مقاومت شیمیایی بالاتری در برابر محلول‌های اسیدی، محلول‌های نمکی و عوامل اکسیدکننده در مقایسه با فولاد ضدزنگ و آلیاژهای آلومینیوم دارند. با این وجود، قرار گرفتن در حلال دوم، مانند مواد رنگ‌زدا، می‌تواند باعث آسیب دیدن برگشت‌ناپذیر شود. متیلن کلرید، یکی از مواد متشکله رنگ‌زدا است که به عنوان مخرب رزین اپوکسی و سایر پلیمرها شناخته شده است.

که آب دی‌یونیزه کمی خورنده‌تر از آب شیر یا آب دریا است.

۵ روش‌های پیرشدگی

برای توسعه موادی با مقاومت رضایت‌بخش در برابر پیرشدگی لازم است محیطی شبیه‌سازی شود که نمونه در شرایط عملکردی واقعی با آن مواجه می‌شود. بدین منظور شرایط مختلف و انواع آزمون‌ها برای پیش‌بینی اثرات پیرشدگی با عنوان روش‌های پیرشدگی تسریع شده معرفی شده‌اند [۱۱]. در آزمون‌های پیرشدگی کوتاه مدت، اثرات محیط برای بازه زمانی کوتاهی (برای مثال یک سال) بررسی شده، ترتیبی داده می‌شود که بتوان اثرات مشابه در کوتاه‌ترین زمان ایجاد کرد. در نتیجه با کمترین زمان، نتایج اثرات طولانی مدت ناشی از پیرشدگی مشاهده می‌شود. این دانش در طراحی و انتخاب کامپوزیت مناسب برای کاربردی خاص کمک می‌کند. بسیاری از روش‌های پیرشدگی تسریع شده، توسعه یافته‌اند که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود [۱۱].

۱) آزمون مقاومت اسیدی: نمونه‌ها در اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک رقیق در دمای اتاق در بازه زمانی پنج هفته‌ای قرار داده می‌شوند. هرگونه شکست شیمیایی و فیزیکی تحت پایش قرار داده می‌شود.

۲) آزمون آب‌کافت (hydrolysis): در این آزمون، نمونه‌ها را به مدت پنج هفته در آب جوش قرار داده، سطح مواد با اشعه مادون قرمز برای تشخیص شکاف شیمیایی و همچنین شکاف فیزیکی مانند ایجاد ترک کنترل و بررسی می‌شود.

۳) پیرشدگی QUV تسریع‌شده: نمونه‌ها تحت تابش ماورای بنفش (UV) در محفظه‌ای با ابزار سنجش شرایط هوا (weathermeter) قرار داده می‌شوند. لامپ کربنی UV به‌عنوان منبع نور استفاده می‌شود. این لامپ طول موجی در بازه ۳۰۰-۴۰۰ nm ایجاد می‌کند. رطوبت نسبی در $(50 \pm 5)\%$ حفظ شده، دما در 30°C ثابت نگه داشته می‌شود. نمونه‌ها به‌طور عادی به مدت ۱۰۰۰ ساعت تحت نور UV قرار می‌گیرند. کاملاً مشخص شده است که ۲۰۰ ساعت از دوره آزمون معادل ۱ سال قرار گرفتن در شرایط واقعی برای تابش UV با طول موج مورد نظر (۳۰۰-۴۰۰ nm) است که منجر به زوال تدریجی پلیمر می‌شود.

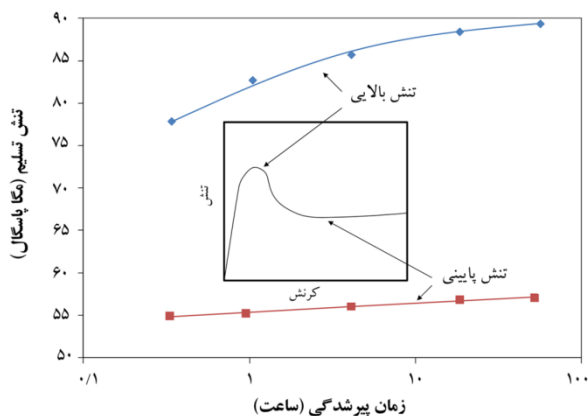
۴) آزمون مقاومت اوزون: نمونه‌ها در مخزن آب‌بندی شده‌ای که به تولیدکننده اوزون متصل است قرار داده می‌شوند. تولیدکننده اوزون برای مدت زمان ۳۰ دقیقه در هر روز کار

اثر این فرایندهای به‌شدت مخرب، معمولاً با سطحی به همراه ظاهر تخریب شده (دچار رنگ‌رفتگی، از بین رفتن براقیت، افزایش زبری سطح و نمایان شدن الیاف لایه‌های زیرین) نمایان می‌شود. کامپوزیت‌های مورد استفاده در خودروسازی و صنایع هوافضا ممکن است در تماس با سوخت هواپیما، گازوئیل، نفت، روغن‌های هیدرولیک، روغن ترمز، روان‌کننده‌ها، خنک‌کننده‌ها، ضدیخ و ترکیبات ضدیخ‌زدگی قرار گیرند. اکثر این مواد، اثرات نامطلوبی بر کارایی کامپوزیت‌ها از طریق تخریب ماتریس پلیمری می‌گذارند [۸].

۴ تخریب الیاف

الیاف شیشه، الیاف آرامید و الیاف کربن از جمله پرکاربردترین الیاف‌های مورد استفاده در صنعت هستند که در اغلب محیط‌ها پایدارند. استحکام کششی الیاف شیشه تقریباً $3/5$ گیگاپاسکال است. مشاهده شده است که این استحکام کششی برای جلوگیری از آسیب دیدن سطح و نگهداری در محیط خشک مناسب است. قرار گرفتن در معرض هوای مرطوب (شامل شرایط هوای آزمایشگاه) ظرفیت تحمل بارگذاری الیاف را به خطر انداخته، در نتیجه باعث کاهش استحکام و افزایش نوسان استحکام می‌شود [۹]. مقدارافت استحکام کششی الیاف بستگی به زمان اقامت، دما و درصد رطوبت دارد. در ابتدای قرار گرفتن در محیط مرطوب، آهنگ تخریب الیاف نسبتاً سریع است. حتی در محیط‌های ملایم مانند آزمایشگاه‌های کنترل وضعیت هوا، استحکام کششی تا $3/0$ گیگاپاسکال پس از ۳ هفته قرار گرفتن در شرایط استاندارد آزمایشگاهی (23°C) و رطوبت نسبی 50% (RH) کاهش می‌یابد. غوطه‌ور شدن در آب در دمای مشابه منجر به کاهش ۲۰ درصدی استحکام کششی می‌شود. کاهش بیشتر استحکام با افزایش زمان اقامت رخ می‌دهد. پس از ۱۰۰ روز قرار گرفتن در هوا و آب در شرایط یاد شده، استحکام کششی الیاف شیشه به ترتیب به $2/6$ و $2/1$ گیگاپاسکال کاهش می‌یابد [۸ و ۱۰]. قرار گرفتن در آب جوش به مدت ۲۴ ساعت منجر به کاهش ۷۵ درصدی استحکام کششی الیاف شیشه می‌شود. تخریب الیاف شیشه در آب ناشی از نشت اکسیدهای قلیایی (اکسید سدیم و پتاسیم) از سطح الیاف است که منجر به تشکیل ریزترک‌هایی در سطح می‌شود که نقش نقاط تمرکز تنش را ایفا می‌کنند. کاهش استحکام می‌تواند در همه شرایط دمایی و زمان ماندن، ثابت فرض شود. شایان گفتن است

پلیمر اپوکسی که دچار پیرشدگی فیزیکی شده است را نشان می‌دهد. واضح است که در حالت فشاری، افزایش در زمان پیرشدگی فیزیکی منجر به افزایش در نقطه تسلیم بالایی و پایینی می‌شود. روندی مشابه در آزمون برشی اپوکسی‌ها نیز مشاهده شده است [۲۰]. اگرچه در آزمون کشش، رفتاری متفاوت مشاهده شد. Kong نشان داد که در آزمون کشش، استحکام نهایی کشش با افزایش زمان پیرشدگی فیزیکی کاهش می‌یابد [۱۹]. همچنین نقطه تسلیم پایینی و بالایی وجود ندارد. تفاوت در رفتار شکست برای نوع بارگذاری متفاوت، ممکن است به علت تفاوت در سازوکار شکست باشد. شکستگی در پلیمرهای اپوکسی در فرایند پیرشدگی فیزیکی می‌تواند به علت رشد میکروتکرک‌ها در میزان بارگذاری کم باشد. در حالی که این میکروتکرک‌ها می‌تواند به عنوان نقطه بحرانی در آزمون کشش عمل کنند که منجر به کاهش استحکام کششی نمونه‌ها می‌شود. اما در آزمون فشاری و برشی بارگذاری از نوع دومی و سه‌محوری است که این احتمالاً منجر به آرایش یافتگی میکروتکرک‌ها می‌شود. Kong [۱۹] و Ophir [۲۲] و همکارانشان نشان دادند که با افزایش زمان پیرشدگی فیزیکی برای اپوکسی‌ها، کرنش شکست کاهش می‌یابد. Kawakami و همکاران [۲۳] تأثیر پیرشدگی را بر نقطه بالایی تسلیم اپوکسی‌ها بررسی کردند که این عمل تحت کرنش ثابت برای نمونه‌ها انجام شد. آن‌ها گزارش کردند که افزایش خیلی کمی در نقطه تسلیم بالایی مشاهده می‌شود که تابعی از پیرشدگی برای کرنش خیلی کم (۱٪) است. برای کرنش بیشتر (تا حدود ۴٪)، در ابتدا با افزایش زمان پیرشدگی به بیش از ۱۰۳ ثانیه، نقطه



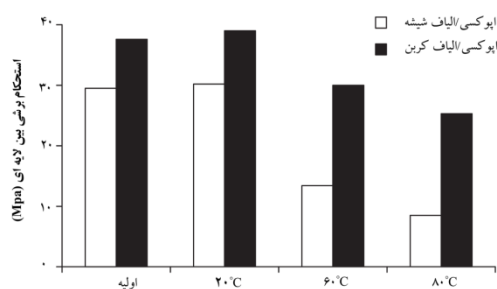
شکل ۳ بالاترین و پایین‌ترین نقطه تسلیم برای پلیمر اپوکسی - نمودار داخلی منحنی تنش-کرنش بدست آمده از حالت استاتیکی [۲۰]

کرده تا غلظت اوزون طی بازه ۲۴ ساعت به غلظت مورد نظر برسد. نمونه‌ها در این چرخه به مدت ۵ روز در هر هفته و طی سه هفته قرار داده می‌شوند. شکاف نمونه‌ها برای تجزیه شیمیایی و فیزیکی، هر هفته تحت کنترل و نظارت قرار می‌گیرد.

آزمون حرارتی: با قرار دادن کامپوزیت مورد بررسی در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۶۰۰ ساعت در فرگردان انجام می‌شود. هرگونه تغییر شکل یا آسیب‌دیدگی ناشی از حرارت، مشاهده و کنترل می‌شود. کارایی دقیق‌تر کنترل تغییرات رفتار دی‌الکتریک عایق کامپوزیتی طی آزمون‌های پیرشدگی فوق می‌تواند در مرجع [۱۲] دنبال شود. پس از تکمیل شش ماه پیرشدگی، اگر محصول (ماده کامپوزیتی عایق) هنوز کارایی الکتریکی مناسب و نشست جریان کمی داشته باشد، آنگاه برای استفاده کلی قابل قبول است. اگر رفتارهای مشابهی حتی پس از یک سال نشان دهد، برای استفاده در محیط‌های به شدت آلوده نیز قابل قبول می‌شود [۱۳].

۶ مروری بر مطالعات انجام شده

مطالعات زیادی در راستای بررسی مدول کشسانی اپوکسی‌های پیرشده انجام شده است [۱۴ و ۱۵]. آزمون‌های مختلفی مانند آزمون کششی [۱۴، ۱۵ و ۱۶]، آزمون فشاری [۱۷] و آزمون خمشی سه‌نقطه‌ای به منظور اندازه‌گیری مدول کشسانی اپوکسی‌ها به کار گرفته شده است. در بیشتر این مطالعات گزارش شده است که پیرشدگی فیزیکی تأثیر زیادی روی مدول کشسانی نداشته است [۱۷ و ۱۸]. البته در مطالعات دیگر نشان داده شده است که با پیرشدگی فیزیکی، افزایش نسبتاً کمی در مدول کشسانی اپوکسی‌ها و کامپوزیت‌های آن مشاهده می‌شود [۱۵ و ۱۷]. براساس این مطالعات پرواضح است که حتی اگر پیرشدگی فیزیکی روی مدول کشسانی تأثیرگذار باشد، این تأثیر ناچیز بوده، افزایش کمی در مدول کشسان با افزایش سطح پیرشدگی فیزیکی مشاهده می‌شود. مطالعات دیگری در مورد تأثیر پیرشدگی فیزیکی روی تنش تسلیم اپوکسی‌ها در حالت فشاری [۱۷]، کششی [۱۹] و برشی [۲۰] انجام شده است. در حالت فشاری برای پلیمر اپوکسی دو نقطه تسلیم مجزا در اغلب نمودارهای تنش-کرنش مشاهده می‌شود. نقطه تسلیم بالایی مربوط به بار نهایی وارده به نمونه و نقطه تسلیم پایینی متناظر با کمینه تنش تسلیم است [۲۱]. شکل ۳ نمودار تنش-کرنش واقعی و نقطه تسلیم پایینی و بالایی



شکل ۵ ارزیابی ILSS پس از ۱ سال غوطه‌وری در دماهای مختلف:

مقایسه بین لوله‌های اپوکسی/شیشه و اپوکسی/کربن [۳]

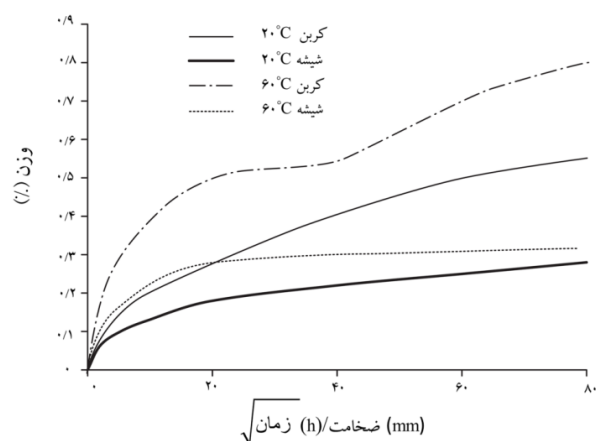
نفوذ به شدت به ذات ماده و به خصوص به ذات ماتریس بستگی دارد [۳].

در مطالعه دیگری که در مبحث پیرشدگی انجام شده است Ferguson و همکاران [۲۵] تأثیر رطوبت بر مدول کشسانی کامپوزیت‌های اپوکسی ویژه‌ای با کاربرد بسته‌بندی در صنایع میکروالکترونیک را در بازه وسیعی از محیط‌های ایجادکننده شرایط پیرشدگی تسریع شده مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها همچنین تغییرات دائمی اتفاق افتاده پس از خشک شدن مجدد آن‌ها را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج پژوهش این گروه نشان داد که تغییر دما از دمای محیط به دمای محیط پیرشدگی تسریع شده (۸۵ °C) تأثیر چندانی بر مدول کشسانی ندارد. این در حالی است که جذب رطوبت سبب کاهش قابل توجه مدول کشسانی به ویژه در درصدهای بالای رطوبت می‌شود به عنوان مثال در محیط با درصد رطوبت ۹۵٪ مدول به میزان ۱۷/۴٪ کاهش نشان می‌دهد. همچنین نتایج این گروه نشان داد که بیشتر کاهش ایجاد شده در مدول به علت قرار گرفتن در معرض رطوبت، بازگشت‌پذیر است. در درصدهای بالای رطوبت مقدار بازگشت خواص بسیار کمتر است که این موضوع به انجام واکنش آبکافت نسبت داده شده است.

Barbosa و همکاران [۲۶] اثر پیرشدگی تسریع شده تحت شرایط رطوبت، اشعه ماورای بنفش و دمای کنترل شده بر خواص مکانیکی، دینامیکی مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف کربن را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مربوط به منحنی‌های نیرو-جابجایی نشان داد که نمونه‌ها افت قابل توجهی در مقدار نیروی وارده نشان می‌دهند که می‌تواند ناشی از ایجاد ریزترک‌ها در نمونه باشد. همچنین نتایج آزمون دینامیکی-

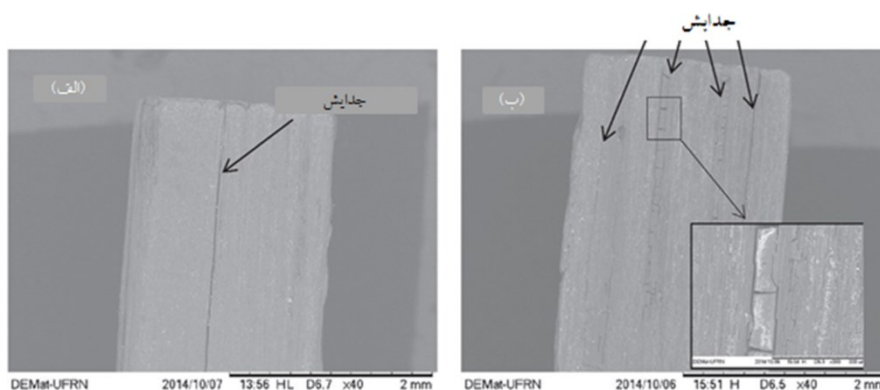
تسلیم بالایی شروع به افزایش می‌کند. در مطالعات دیگر هم رفتاری مشابه با این روند مشاهده شده است [۲۴].

مطالعه‌ای توسط شرکت IFREMER فرانسه برای ارزیابی لوله‌های کامپوزیتی اپوکسی/الیاف شیشه و اپوکسی/الیاف کربن زیر آب انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که لوله‌های ساخته شده از الیاف کربن آب بیشتری نسبت به لوله‌های اپوکسی/الیاف شیشه جذب می‌کند، اما از طرفی استحکام برشی بین لایه‌های (ILSS) لوله‌های اپوکسی/الیاف کربن بیشتر است (شکل ۴ و ۵). از طرفی باید متذکر شد که برای کاربری‌های زیر آب در عمق زیاد، به خصوص برای صنایع ساحلی، طول عمر خیلی طولانی لازم است و حداقل طول عمر ۲۰-۲۵ سال معمولاً در نظر گرفته می‌شود. البته باید در نظر گرفت که بررسی‌های شرکت IFREMER روی سیتیک جذب آب نمونه‌های غوطه‌ور شده با قرار دادن نمونه‌ها در آب مقطر یا آب لوله‌کشی شهری در فشار جو انجام شده است. برای تخمین بهتر از رفتار واقعی کامپوزیت در سازه زیر آبی، تحقیقی روی ارزیابی تفاوت در رفتار مواد، بین محیط آزمایشگاه و شرایط آبی واقعی انجام شده است. بدین منظور، آزمون‌ها ابتدا برای مقایسه سیتیک جذب آب در آب لوله‌کشی شهری و آب دریا انجام شد. برای اغلب مواد پلیمری، تفاوت در رفتار خیلی اندک بوده، ولی کاهش ضریب نفوذ (حدود ۱۰٪) و سطح اشباع‌شوندگی در آب لوله‌کشی شهری نسبت به آب دریا مشاهده شده است. این تفاوت‌ها را می‌توان بر حسب عوامل شیمیایی با تعادل فعالیت یا پتانسیل شیمیایی (نیروی یونی) حلال (آب یا آب دریا) با سیال (آب) نفوذکننده در ماده تشریح کرد. سیتیک

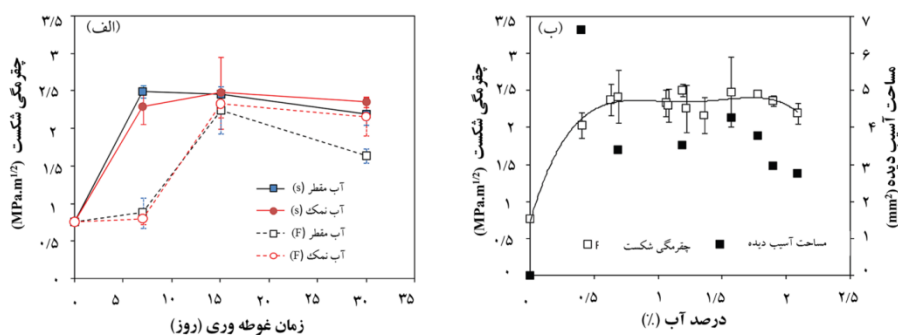


شکل ۴ منحنی جذب (۱ سال)، مقایسه بین نمونه‌های اپوکسی/شیشه و

اپوکسی/کربن ILSS برش‌خورده [۳]



شکل ۶ تصاویر SEM بعد از آزمون ILSS، (الف) نمونه پیرنشده، (ب) نمونه پیرشده [۲۶]



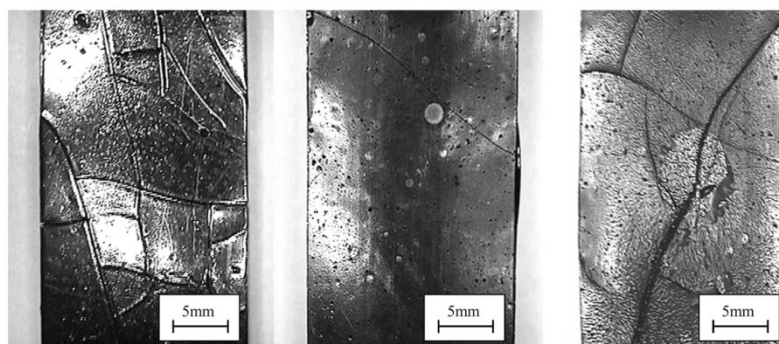
شکل ۷ شکست چقرمه از رزین اپوکسی پیرشده بر حسب (الف) زمان غوطه‌وری و (ب) درصد آب [۲۷]

استفاده بر خواص کششی و چقرمگی شکست، ناچیز است. همچنین نتایج این گروه نشان داد که جذب آب در مقادیر کم (۱/۸-۰/۶٪) سبب افزایش قابل توجه چقرمگی شکست تا سه برابر می‌شود (شکل ۷). آن‌ها این نتیجه را به اثر نرم‌کنندگی مربوط به حضور مولکول‌های آب در ساختار رزین نسبت دادند.

Kwon و همکاران [۲۸] تأثیر حضور دو نوع نانوذره سیلیکاتی SiO₂ و SiC در رفتار پیرشدگی کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف شیشه را مورد بررسی قرار دادند. بررسی نتایج گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) نشان داد نمونه‌های حاوی نانوذره SiC مقاومت بیشتری در مقابل پیرشدگی حرارتی از خود نشان می‌دهند. همچنین نتایج بررسی رفتار کششی و فشاری نمونه‌ها پس از پیرشدگی نیز نشان داد که نمونه‌های حاوی نانوذره SiC خواص مکانیکی بالاتری در مقایسه با نمونه‌های حاوی SiO₂ از خود نشان می‌دهند. بررسی ریزساختار نمونه‌ها پس از ۶ روز قرارگیری در معرض شرایط پیرشدگی حرارتی که در شکل ۸ نمایش داده

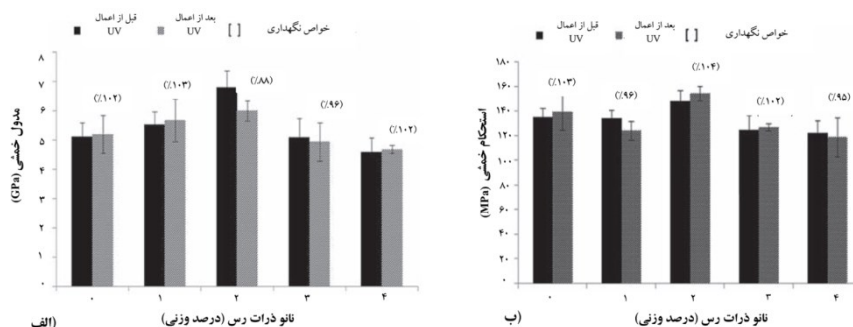
مکانیکی این گروه نشان داد کاهش اندک در دمای انتقال شیشه‌ای در اثر پیرشدگی اتفاق می‌افتد که می‌تواند ناشی از باقی‌ماندن رطوبت در نمونه یا افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمری ناشی از جداشدگی لایه‌های الیاف از پلیمر باشد. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون مکانیکی نشان داد که استحکام برشی بین لایه‌های نمونه‌های پیرشده نسبت به نمونه‌های پیرنشده اندکی افزایش می‌یابد. بررسی ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که در اثر قرارگیری کامپوزیت در محیط پیرکننده، جدایش در لایه‌های الیاف از اپوکسی اتفاق می‌افتد که در شکل ۶ نشان داده شده است.

در پژوهش دیگر Sugiman و همکاران [۲۷] تأثیر شرایط پیرشدگی و سیال مورد استفاده برای پیرشدگی را بر خواص کششی و چقرمگی شکست رزین اپوکسی را در دو حالت پایدار (steady) و ناپایدار یا نوسانی (fluctuating) مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش آن‌ها نمونه‌های غوطه‌ور شده در دو سیال آب مقطر و آب نمک در دمای ۵۰°C را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از آن بود که تأثیر سیال مورد



شکل ۸ تصاویر مربوط به سطح ماتریس بعد از ۶ روز پیرشدگی حرارتی

(الف) اپوکسی خالص، (ب) اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی SiC، (ج) اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی SiO₂ [۲۸]

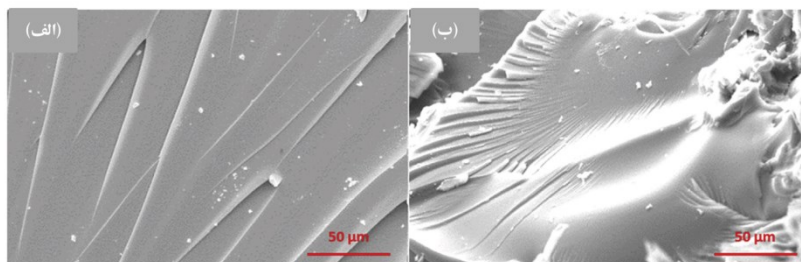


شکل ۹ الف) مدول خمشی، ب) استحکام خمشی نمونه اپوکسی/الیاف شیشه حاوی درصد متفاوت نانوذره [۲۹]

Li و همکارش [۳۰] رفتار پیرشدگی رزین اپوکسی تقویت شده با الیاف کتان (flax fiber) را تحت تأثیر رطوبت و دما بررسی کردند. در این پژوهش، رفتار پیرشدگی هر یک از مؤلفه‌ها (الیاف، ماتریس و سطح مشترک بین آن‌ها) به‌طور مجزا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به جذب آب در سه دمای ۲۳، ۳۷/۸ و ۶۰°C نشان داد که در ابتدای زمان پیرشدگی میزان جذب آب بسیار چشمگیر است، با گذشت زمان این مقدار کمتر می‌شود و در نهایت با گذشت مدت زمان طولانی درصد جذب آب به مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین با افزایش دمای پیرشدگی، درصد جذب آب نمونه‌ها بیشتر می‌شود. این رفتار برای رزین اپوکسی و الیاف کتان مشابه است. شکل ۱۰ (الف و ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) رزین اپوکسی را قبل و بعد از فرایند پیرشدگی نشان می‌دهد. (فرایند پیرشدگی در دمای ۶۰°C به مدت ۱۷ هفته

شده است، نشان داد که در سطح نمونه‌های حاوی نانوذره SiC تخریب بسیار کمتری اتفاق افتاده است این موضوع می‌تواند به علت پایداری حرارتی بیشتر نانوذره SiC در مقایسه با نانوذره SiO₂ و همچنین اتصال بهتر آن به ماتریس پلیمری باشد.

Chang و همکاران [۲۹] نانوکامپوزیت‌های هیبریدی حاوی مقادیر مختلف از نانوذرات رس اصلاح شده و مقادیر معین از الیاف شیشه و رزین اپوکسی را به روش لایه‌گذاری دستی تهیه کردند. سپس این کامپوزیت‌ها را به مدت ۱۰۰ ساعت در معرض اشعه ماورای بنفش قرار داده، سپس تأثیر پیرشدگی بر خواص مکانیکی و ریزساختار نمونه‌ها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد قابلیت نگهداری مدول و استحکام خمشی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی پس از قرار گرفتن در معرض پیرشدگی تسریع شده، بسیار عالی است (شکل ۹). چقرمگی شکست نمونه‌ها در معرض اشعه کاهش می‌یابد.



شکل ۱۰ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست رزین اپوکسی، الف) قبل از فرایند پیرشدگی، ب) بعد از پیرشدگی [۳۰]

اپوکسی و کامپوزیت‌های آن می‌شود پرداخته شده است. از آنجایی که بررسی رفتار پیرشدگی پلیمرها در شرایط طبیعی، نیاز به مدت زمان طولانی دارد و از طرفی نمونه‌های ساخته شده به ویژه در صنایع هوا فضا قبل از استفاده عملی، نیاز به آزمایش دارند، شرایط آزمایشگاهی فراهم شده است که بتوان در مدت زمان کوتاه رفتار پیرشدگی پلیمرها را بررسی کرد. عوامل زیادی در پیرشدگی کامپوزیت‌های پلیمری مؤثرند. دما، رطوبت و نور ماورای بنفش از جمله مهم‌ترین آن‌ها هستند. نتایج به دست آمده از آزمون پیرشدگی نشان می‌دهد زمانی که کامپوزیت‌های پلیمری تحت شرایط محیطی حاد قرار می‌گیرند، پیرشدگی روی سطح کامپوزیت‌ها پیشرفت می‌کند و درجه پیرشدگی با افزایش زمان پیرشدگی افزایش می‌یابد که در نهایت منجر به کاهش خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر اپوکسی و کامپوزیت‌های آن می‌شود.

انجام شده است). مطابق شکل ۱۰، نمونه‌ها قبل از فرایند پیرشدگی، سطحی صاف داشته و شکستی ترد را نشان می‌دهند. از طرفی نمونه‌هایی که تحت فرایند پیرشدگی قرار گرفته‌اند سطحی ناهموار مانند ماسه بادی را نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل اثر نرم‌شوندگی در اثر نفوذ آب باشد که به انتقال حالت شکست کمک می‌کند. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون مکانیکی نشان داد که استحکام کششی و مدول یانگ نمونه‌ها با میزان جذب آب رابطه دارند. به طوری که با افزایش جذب آب به ویژه در دماهای اولیه پیرشدگی، خواص مکانیکی کاهش می‌یابد که دلیل آن نرم‌شوندگی زنجیرهای پلیمری در اثر نفوذ مولکول‌های آب به درون آن است.

۷ نتیجه‌گیری

در این مطالعه به عواملی که منجر به پیرشدگی رزین

مراجع

1. Rezaoust A.M., Beheshti M.H., Reinforced Plastics (Polymer Composites) (Persian). Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, **2005**.
2. Odegard G.M., Bandyopadhyay A., Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 49, 1695-1716, **2011**.
3. Martin R., Ageing of Composites, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 467-496, **2008**.
4. Tian W.D., Hodgkin J., Long-term Aging in a Commercial Aerospace Composite Sample: Chemical and Physical Changes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 2981-2985, **2010**.
5. Hutchinson J.M., Physical Aging of Polymers., *Prog. Polym.Sci*, 20, 703-760, **1995**.
6. Brown R.P., Greenwood J.H., Particle Guide to the Assessment of the Useful Life of Plastics, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK, **2002**.
7. Wright D.C., Environmental Stress Cracking of Plastics, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK, **1996**.
8. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.D., Review of Accelerated Ageing Methods and Lifetime Prediction Techniques for Polymeric Materials, National Physical Laboratory (NPL), Teddington, UK, **2005**.
9. Sims G.D., Broughton W.R., Glass Fiber Reinforced Plastics–Properties, National Physical Laboratory, Teddington, UK, **2000**.
10. Bank L.C., Gentry T.R., Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of FRP Composite Structures: Environmental Effects, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 14, 559-587, **1995**.
11. Amin M., Akbar M., Salman M., Composite Insulators and Their Aging: An Overview, *Sci. China Ser. E*, 50, 697-713, **2007**.
12. Kim S.H., Cherney E.A., Hackam R., Rutherford K.G., Chemical Changes at the Surface of RTV Silicone Rubber Coatings on Insulators during Dry-Band Arcing, *Ieee T. Dielect. El. In.*, 1, 106-123, **1994**.
13. Sarathi R., Chandrasekar S., Giri V.S., Venkateshaiah C., Velmurugan R., Analysis of Surface Degradation of High Density Polyethylene (HDPE) Insulation Material Due to Tracking, *B. Mater. Sci.*, 27, 251-262, **2004**.
14. Hu H.W., Physical Aging in Long Term Creep of Polymeric Composite Laminates, *J. Mech.*, 23, 245-252, **2007**.
15. Shi X.D., Fernando B.M.D., Croll S.G., Concurrent Physical Aging and Degradation of Crosslinked Coating Systems in Accelerated Weathering, *J. Coat. Technol. Res.*, 5, 299-309, **2008**.
16. Leveque D., Schieffer A., Mavel A., Maire J.F., Analysis of How Thermal Aging Affects the Long-Term Mechanical Behavior and Strength of Polymer–Matrix Composites, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 395-401, **2005**.
17. G'sell C., McKenna G.B., Influence of Physical Ageing on the Yield Response of Model DGEBA/Poly Propylene Oxide (Epoxy Glasses), *Polymer*, 33, 2103-2113, **1992**.
18. Oyanguren P.A., Vallo C.I., Frontini P.M., Williams R.J.J., Rejuvenation of Epoxy Glasses Subjected to Uniaxial Compression, *Polymer*, 35, 5279-5282, **1994**.
19. Kong E.S.W., Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites, *Adv. Polym. Sci.*, 80, 125-171, **1986**.
20. Aboulfaraj M., Gsell C., Mangelinck D., McKenna G.B., Physical Aging of Epoxy Networks After Quenching and/or Plastic Cycling, *J. Non-Cryst. Solids*, 172, 615-621, **1994**.
21. Chang T.D., Brittain J.O., Studies of Epoxy Resin Systems: Part C: Effect of Sub-Tg Aging on the Physical Properties of a Fully Cured Epoxy Resin, *Polm. Eng. Sci.*, 22, 1221-1227, **1982**.
22. Ophir Z.H., Emerson J.A., Wilkes G.L., Sub-Tg Annealing Studies of Rubber-Modified and

- Unmodified Epoxy Systems, *J. Appl. Physics*, 49, 5032-5038, **1978**.
23. Kawakami H., Souda K., Nanzai Y., Relaxation Phenomenon in Epoxy Glass Aged under Post-Yield Strain, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 630-634, **2006**.
24. Kawakami H., Watanabe M., Changes in the Thermomechanical Behavior of Epoxy Glasses Under the State of Strain Aging, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 2095-2100, **2008**.
25. Ferguson T.P., Qu J., Elastic Modulus Variation Due to Moisture Absorption and Permanent Changes Upon Redrying in an Epoxy Based Underfill, *IEEE T. Compon. Pack. T.*, 29, 105-111, **2006**.
26. Barbosa A.P.C., Fulco A.P.P., Guerra E.S.S., Arakaki F.K., Tosatto M., Costa M.C.B., Melo J.D.D., Accelerated Aging Effects on Carbon Fiber/Epoxy Composites, *Compos. Part B-Eng.*, 110, 298-306, **2017**.
27. Sugiman S., Putra I.K.P., Setyawan P.D., Effects of the Media and Ageing Condition on the Tensile Properties and Fracture Toughness of Epoxy Resin, *Polym. Degrad. Stabil.*, 134, 311-321, **2016**.
28. Kwon D.J., Shin P-S., Kim J-H., Baek Y-M., Park H-S, Devries L., Park J-M., Interfacial Properties and Thermal Aging of Glass Fiber/Epoxy Composites Reinforced with SiC and SiO₂ Nanoparticles, *Compos. Part B-Eng.*, 130, 46-53, **2017**.
29. Chang L.N., Chow W.S., Accelerated Weathering on Glass Fiber/Epoxy/Organo-Montmorillonite Nanocomposites, *J. Compos. Mater.*, 24, 1421-1434, **2010**.
30. Li. Y., Xue B., Hydrothermal Ageing Mechanisms of Unidirectional Flax Fabric Reinforced Epoxy Composites, *Polym. Degrad. Stabil.*, 126, 144-158, **2016**.

واژه‌های کلیدی:

مواد تغییر فازی
نانوکپسول
گرمای نهان ذوب
ذخیره و جذب انرژی

مروری بر نانوکپسوله کردن مواد تغییر فازی

هدیه نیک‌پوریان، احمدرضا بهرامیان*

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

چکیده ...

امروزه با توجه به افزایش رو به رشد نیاز به انرژی و محدودیت سوخت‌های فسیلی به عنوان منابع رو به اتمام و آلاینده محیط زیست، نیاز به استفاده از منابع تجدیدپذیر انرژی بیشتر احساس می‌شود. یکی از انرژی‌هایی که کاربرد آن رو به افزایش است، انرژی حرارتی محیط زندگی ما است. از جمله موادی که می‌تواند به عنوان ذخیره‌کننده انرژی حرارتی مورد استفاده قرار گیرد، مواد تغییر فازی هستند. مواد تغییر فازی موادی هستند که از طریق ذوب یا انجماد، در دمای معینی قابلیت جذب، ذخیره و آزادسازی مقادیر بالای انرژی را دارند. مواد تغییر فازی با ذخیره‌سازی انرژی حرارتی نهان نقش مهمی در افزایش بازدهی، صرفه‌جویی در مصرف و جلوگیری از هدررفتن انرژی دارند. برای جلوگیری از نشست مواد تغییر فازی سامانه، این مواد باید به روش‌هایی کپسوله یا پایدار شوند. هدف از کپسوله کردن، ایجاد کپسول جدار نازک، با درصد جرمی بالا از مواد تغییر فازی و بازدهی مطلوب جذب و دفع گرما است. در این تحقیق ضمن معرفی مواد تغییر فازی، با مرور تلاش‌های تحقیقاتی صورت گرفته در این زمینه به بررسی روش‌های نانوکپسوله کردن مواد تغییر فازی و تأثیر آن روی توزیع اندازه نانوکپسول‌ها و بازدهی کپسوله کردن، پرداخته می‌شود. همچنین سعی می‌شود با توجه به تجربیات دیگر محققان و با شاخص‌های بازدهی و پایداری جریان، روش‌های کارآمدی معرفی و پیشنهاد شوند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

abahramian@modares.ac.ir

امقدمه

تقسیم می‌کنند. دمای تغییر فاز یوتکتیک‌ها کمتر از صفر درجه سانتی‌گراد، دمای تغییر فاز مواد آلی و هیدرات نمک‌ها بالای صفر درجه سانتی‌گراد است. دمای کاربردی این مواد بین ۴ تا ۱۱۷ درجه سانتی‌گراد است [۴].

مواد تغییر فازی آلی شامل واکس‌های پارافینی، اسیدهای چرب و پلیمرها هستند. مواد تغییر فازی آلی در مقایسه با نمک‌ها (مواد تغییر فازی غیر آلی) خواص انتقال حرارت ضعیف‌تر، چگالی کم، احتمال آتش‌گیری ولی قیمت بالاتری دارند [۱]. واکس‌های پارافینی شامل مخلوطی از زنجیره‌های پارافینی خطی یا نرمال آلکان‌ها هستند. گرمای نهان ذوب این مواد مربوط به بلوری شدن زنجیر هیدروکربنی است.

مواد تغییر فازی غیر آلی شامل نمک‌های هیدراته، فلزات و نمک‌ها هستند. نمک‌های هیدراته، آلیاژ نمک غیر آلی و آب، به شکل جامد بلوری هستند. فرایند تغییر فاز جامد-مایع در این مواد، به صورت آب‌زدایی و آب‌پوشی نمک است. محدوده دمای ذوب این ترکیبات، ۷ تا ۱۱۷ درجه سانتی‌گراد است. این محدوده دمای متناسب با دمای عملکرد سامانه‌های خنک‌کننده یا سردکننده است. این مواد جزء مواد ذخیره‌کننده انرژی هستند و توانایی ذخیره‌سازی انرژی بالایی دارند [۲]. به صورت کلی دسته‌بندی مواد تغییر فازی در شکل (۱) گزارش شده است.

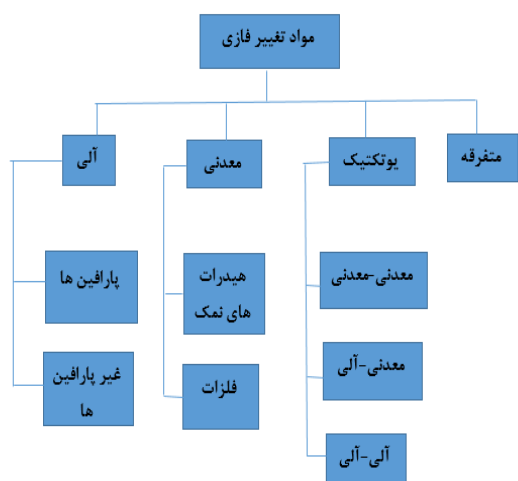
با توجه به افزایش نیاز به سامانه‌های گرمایش/سرمایش در دهه اخیر، افزایش نیاز به انرژی الکتریکی و کاهش سوخت‌های فسیلی، چگونگی ذخیره انرژی حرارتی و استفاده از مواد تغییر فازی در این زمینه به طور ویژه، مسئله اصلی تحقیقات در ۲۰ سال اخیر بوده است. استفاده از گرمای نهان و مواد تغییر فازی، یکی از بهترین راه‌های ذخیره‌سازی انرژی و کاهش مصرف منابع موجود و جلوگیری از اتلاف انرژی است [۱]. یکی از خواص برجسته مواد تغییر فازی این است که این مواد، در محدوده دمایی مشخصی تغییر فاز می‌دهند. این مواد با افزایش دمای محیط، گرم می‌شوند تا به نقطه ذوب خود برسند. با رسیدن به این نقطه علی‌رغم افزایش دما، دمای این مواد و محیط اطراف آن، به دلیل اینکه ماده در حال تغییر فاز است، ثابت مانده، در برابر افزایش دما مقاومت نشان می‌دهد [۲]. این مواد در صورت استفاده در ساختمان، از طریق چرخه‌های متوالی ذوب و انجماد (چرخه حرارتی) در تغییرات شدید دمای هوا، مقادیر زیادی حرارت را با محیط تبادل نموده، از این طریق دمای هوای متعادل‌تری برای فضای داخل ساختمان فراهم می‌آورد.

۲ اسلوب ذخیره‌سازی گرمای نهان

ذخیره‌سازی گرمای نهان زمانی رخ می‌دهد که ماده دچار تغییر فاز می‌شود. این نوع ذخیره‌سازی براساس جذب و آزادسازی انرژی است. تغییر فاز می‌تواند به صورت جامد-جامد، جامد-مایع، جامد-گاز و مایع-گاز صورت گیرد. در تغییر فاز جامد-جامد، گرما به صورت تغییر ماده از حالت بلوری به حالت بلوری دیگر اتفاق می‌افتد. این تغییر فاز اصولاً دارای توانایی ذخیره‌سازی پایین‌تر و تغییر حجم کمتری نسبت به تغییر فاز جامد-مایع است. ولی از لحاظ شرایط نگه‌داری و ظرف‌های نگه‌دارنده نسبت به حالات دیگر مشکلات کمتری دارد. تغییر فاز جامد-گاز و مایع-گاز دارای گرمای نهان تغییر فاز بالایی هستند، ولی تغییر حجم زیاد آن‌ها در هنگام تغییر فاز، مشکلاتی از لحاظ نگه‌داری ایجاد می‌کند [۳].

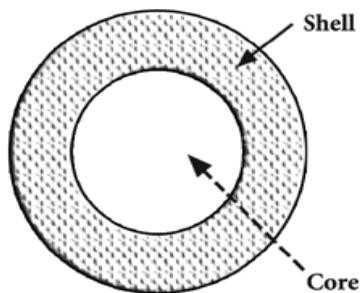
۳ دسته‌بندی مواد تغییر فازی

مواد تغییر فازی را بر مبنای دمای تغییر فازشان به سه دسته یوتکتیک‌ها (eutectics)، مواد معدنی و مواد آلی



شکل ۱ دسته‌بندی مواد تغییر فازی [۱]

۴ اسلوب عملکرد مواد تغییر فازی



شکل ۳ طرح‌واره کپسول [۸]

افزایش سرعت انتقال حرارت، پایداری مکانیکی و حرارتی ماده تغییر فازی و جلوگیری از اثرات زیست محیطی این مواد است که موجب می‌شود سامانه‌های تغییر فازی در صنایع غذایی، ساختمانی و کیسه‌های خون نیز قابل استفاده باشند [۴]. کپسول امکان جابه‌جایی مواد مایع و گازی شکل را به شکل جامد فراهم می‌کند. همچنین با استفاده از کپسول، مواد خطرناک و سمی را می‌توان جابه‌جا کرد. امروزه با توجه به افزایش نسبت سطح به حجم، افزایش سرعت انتقال حرارت و همچنین مزیت‌های دیگر، کپسوله کردن مواد تغییر فازی در مقیاس نانومتر در مقایسه با ماکرو و میکرومتر از اهمیت به‌سزایی برخوردار است.

۶ روش‌های سنتز نانوکپسول‌های مواد تغییر فازی

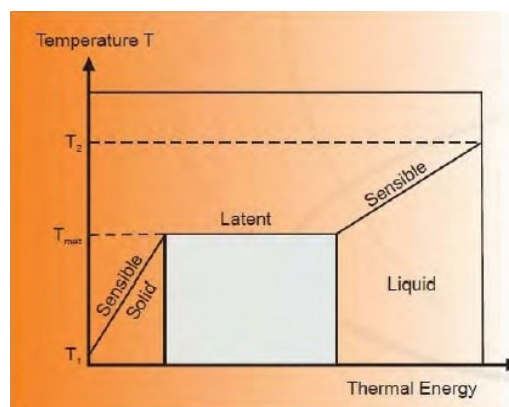
در مطالعاتی که انجام شده، روش پلیمری شدن بین سطحی برای سنتز نانوکپسول‌ها و میکروکپسول‌ها استفاده شده است [۱۱]. در این روش با قرارگیری دو فاز پیوسته و غیر پیوسته در کنار هم و افزودن مونومر به سامانه، مونومرها خود را به فصل مشترک دو فاز رسانده و در فاز مخالف نفوذ می‌کنند. دو مونومر با هم واکنش می‌دهند و پلیمر در فصل مشترک دو فاز تشکیل می‌شود [۱۱]. پلیمری شدن بین سطحی، به سه روش امولسیون، تعلیقی و مینی‌امولسیون انجام می‌شود.

در یک کار تحقیقاتی [۱۲]، نانوکپسول St-MMA/n-octadecane (استایرن-متیل متاکریلات) به روش پلیمری شدن مینی‌امولسیون سنتز شده است. در این روش مونومرهای تشکیل‌دهنده پوسته (استایرن و اتیل استات) و ماده تغییر فازی (n-octadecane) به همراه شروع‌کننده (آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل) را به عنوان فاز غیر پیوسته در کنار هم تحت هم‌زن مکانیکی قرار دادند

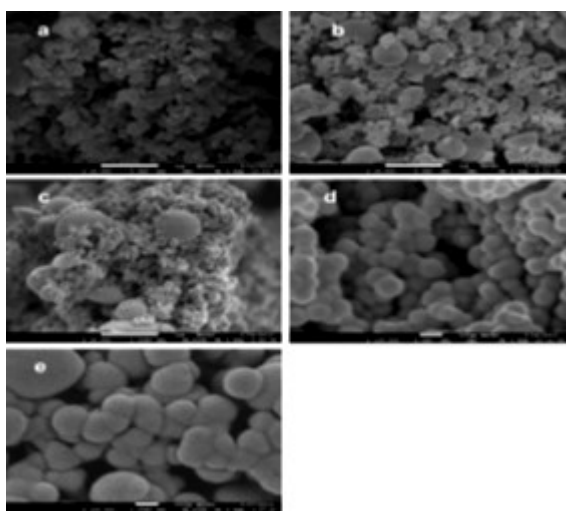
مواد تغییر فازی برای ذخیره انرژی حرارتی در طی فرایند گرم شدن محیط، به صورت موازی با محیط گرم می‌شوند تا زمانی که به دمای ذوب خود برسند. پس از رسیدن به این دما، علی‌رغم اینکه دمای محیط همچنان به روند افزایشی خود ادامه می‌دهد، دمای این مواد و البته محیط اطراف آن، به دلیل این که در حال تغییر فاز است، ثابت می‌ماند و در برابر افزایش دما مقاومت می‌کنند. در واقع، طی این بازه زمانی که معمولاً چند ساعت به طول می‌انجامد، ماده تغییر فازی مقدار زیادی حرارت در خود جذب کرده ولی این حرارت را صرف افزایش دمای خود نمی‌کند، بلکه این گرما را صرف تغییر فاز خود از حالت جامد به مایع کرده، در خلال فرایند تغییر فاز، دمای خود و محیط اطراف خود را ثابت نگه می‌دارد.

۵ کپسوله کردن مواد تغییر فازی

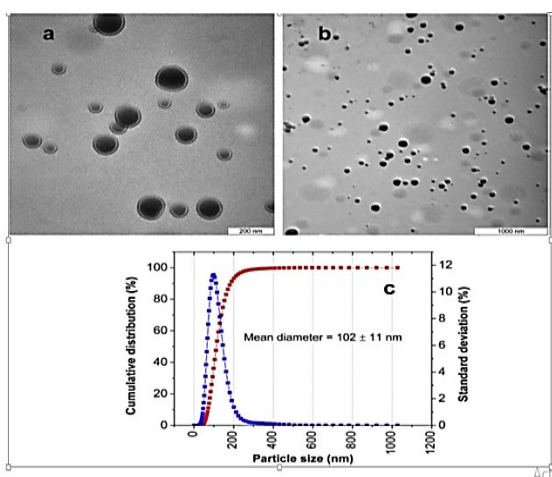
کپسول حاوی هسته و پوسته است (شکل ۳) که، مواد تغییر فازی به عنوان هسته، می‌توانند در حین تغییر حالت جامد-مایع، انرژی نهان حرارتی را جذب، ذخیره و آزاد کنند. پوسته می‌تواند از جنس مواد پلیمری باشد. فرایند کپسوله کردن در مقیاس ماکرو، میکرو و نانومتر انجام می‌شود و به منظور ایجاد پوشش در اطراف مواد تغییر فازی انجام می‌گیرد. هدف اصلی کپسوله کردن، نگه‌داشتن مذاب یا جامد ماده تغییر فازی در سامانه و عدم جاری شدن مایع به خارج از سامانه است. مهم‌ترین مزیت کپسوله کردن، عدم اختلاط یا واکنش با فضای اطراف، آسان و قابل انعطاف بودن،



شکل ۲ نحوه عملکرد مواد تغییر فازی [۳]



شکل ۴ تصاویر FESEM مربوط به نانوکپسول
(n-octadecane/استایرن-متیل متاکریلات)،
(a) نمونه ۱A، (b) نمونه ۲A، (c) نمونه ۳A، (d) نمونه ۴A [۱۲]



شکل ۵a و b تصاویر TEM
(c) توزیع اندازه ذرات نانوکپسول
n-octadecane/St-MMA با DLS [۱۲]

افزایش میزان استایرن به متیل متاکریلات و کاهش قطبیت سامانه بوده است. در این تصاویر، نانوکپسول‌ها کروی، با اندازه غیر یکنواخت و سطح خشن هستند. درحالی‌که در تصویر d، اندازه ذرات یکنواخت، با سطح نرم و کروی هستند.

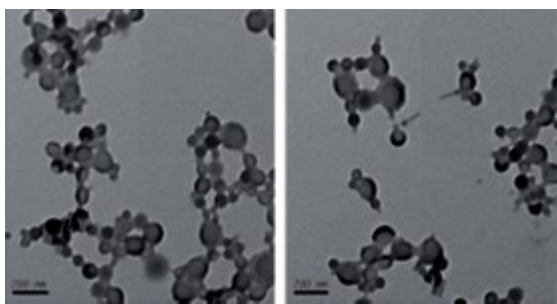
با تحلیل تصاویر (شکل ۵) حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، کپسوله شدن موفقیت‌آمیز n-octadecane (ماده تغییر فازی) توسط پوسته کوپلیمری اثبات شده است.

و مقداری محلول آبی ماده فعال در سطح (حاری بخش آب‌دوست و آب‌گریز) به همراه مقدار زیادی آب به عنوان فاز آبی به فاز غیر پیوسته اضافه کردند و تحت دور همزن بالا به مدت ۱۰ دقیقه قرار دادند. بعد از گذشت مدت زمانی امولسیون آب در روغن تشکیل شد و به منظور کوچک شدن ذرات، امولسیون را تحت امواج مافوق صوت قرار دادند. سپس، به منظور انجام فرایند پلیمری‌شدن، سامانه را تحت دمای مشخص به مدت ۵ ساعت قرار دادند و در نهایت نانوکپسول‌های سنتز شده را جداسازی کردند. مطالعات انجام شده روی تغییر نسبت جرمی مونومرهای تشکیل‌دهنده پوسته با توجه به جدول ۱ نسبت استایرن به متیل متاکریلات اثر آن بر بازده کپسوله کردن و متوسط قطر اصلی نانوذرات انجام شده است. افزایش این نسبت موجب افزایش بازده کپسوله کردن شده است. اما در نمونه ۲A و ۳A نسبت به نمونه ۱A، با توجه به بالاتر بودن این نسبت، بازده کپسوله کردن کمتر است. این پدیده ناشی از شکسته شدن پوسته نازک نانوکپسول و نشسته شدن ماده تغییر فازی به بیرون از کپسول بوده است.

همچنین تأثیر این تغییرات روی ریزساختار نانوکپسول‌ها با توجه به شکل ۴ به این صورت است که، در تصویر a، b و c، فرایند هسته‌گذاری ثانویه اتفاق افتاده است که علت آن

جدول ۱ ترکیبات تشکیل‌دهنده نانوکپسول
(n-octadecane/استایرن-متیل متاکریلات)
و توزیع اندازه ذرات و بازده کپسوله کردن [۱۲].

نمونه	متوسط قطر اصلی ذرات (nm)	نسبت جرمی استایرن به متیل متاکریلات	بازده کپسوله کردن
۱ A	۱۵۲	۲	۴۰/۹
۲ A	۲۳۶	۳	۳۱/۱
۳ A	۱۴۶	۳/۵	۳۵/۹
۴ A	۱۰۲	۴	۴۵/۱



شکل ۶ تصاویر TEM نانوکپسول PS/n-tetradecane [۱۵]

در کار تحقیقاتی دیگری [۱۳]، بررسی‌ها روی نانوکپسوله کردن (پلی استایرن کومتیل متااکریلات/ بوتیل پالمیتات) به روش پلیمری شدن تعلیقی انجام شده است. در این پژوهش، فاز آبی (آب مقطر و پایدارکننده) و فاز آلی (بوتیل پالمیتات، شروع کننده، استایرن و متیل متااکریلات) تهیه شده است. فاز آبی را به درون فلاسک سه دهانه، تحت اتمسفر نیتروژن و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد اضافه کردند. سپس فاز آلی را به آرامی به فلاسک سه دهانه اضافه کردند. پلیمری شدن بعد از گذشت ۴ ساعت انجام شد. اثر متغیر سرعت همزن روی توزیع اندازه ذرات نانوکپسول با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (شکل ۷) گزارش شده است. مشاهده شد با افزایش سرعت همزن، اندازه ذرات نانوکپسول کوچک تر شده که دلیل آن، جلوگیری از فرایند هسته گذاری ثانویه و کنترل فرایند تشکیل هسته در مرحله نخست هسته گذاری است. با توجه به شکل ۷، حالت بهینه در قسمت D با سرعت همزن ۱۲۰۰ (rpm) است که، شکل نانوکپسول‌ها کروی، با اندازه یکنواخت و با سطح تقریباً نرم هستند. درحالی که در قسمت‌های دیگر (c, b و d) اندازه نانوکپسول‌ها غیر یکنواخت و با سطحی خشن هستند.

همچنین، وجود عوامل تعلیق کننده هیبریدی (در دور همزن ۸۰۰ (rpm)) موجب کاهش اندازه ذرات نانوکپسول و تا حدودی باریک تر شدن توزیع اندازه ذرات نانوکپسول ماده تغییر فازی شده است. به طوری که توزیع اندازه ذرات نانوکپسول، با توجه به شکل ۸، بین ۵ تا ۱۲۰ (nm)، قطر متوسط نانوکپسول ۷۰ (nm) و توزیع تک اوجی شده است. در مطالعات انجام شده، روش پلیمری شدن بین سطحی، برای سنتز نانوکپسول‌ها و میکروکپسول‌ها استفاده شده است. چکیده‌ای از شرایط پلیمری شدن دیگر محققان، در

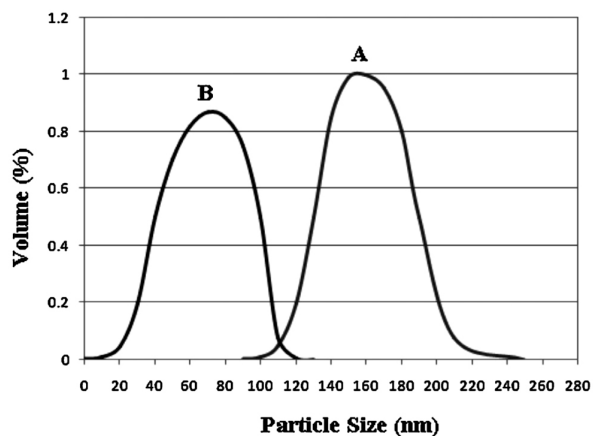
در شکل ۵ (a)، قسمت‌های تیره شامل هسته (ماده تغییر فازی) و قسمت‌های روشن شامل پوسته کوپلیمر است. شکل ۵ (b)، توزیع نانومتری ذرات نانوکپسول را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی توزیع اندازه ذرات (c)، اندازه ذرات نانوکپسول بین ۶۳ تا ۱۲۹ (nm) تغییر کرده است. توزیع ذرات باریک و متوسط قطر اصلی نانوکپسول‌ها ۱۰۲+۱۱ (nm) است.

در کار مشابهی [۱۵]، تأثیر سرعت و زمان همزن بر روی اندازه ذرات و درصد تبدیل مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این تحقیق (جدول ۲) نشان می‌دهد، با افزایش دور همزن، درصد تبدیل ابتدا افزایش و سپس کمی کاهش یافته است. زمانی که دور همزن ۶۰ (rpm) بوده درصد تبدیل به حداکثر مقدار خود (۹۵٪) رسیده است. می‌توان این گونه تحلیل کرد که افزایش دور همزن موجب شده تا ذرات اطراف همزن در اثر برخورد با هم و ایجاد اصطکاک، افزایش دما پیدا کنند و به دنبال آن حباب‌های موجود در نمونه نشت کرده، ذرات کوچک تری را ایجاد کرده‌اند. همچنین با افزایش زمان همزن از ۱۰ به ۵۰ دقیقه، کاهش در اندازه ذرات مشاهده شده که علت آن را می‌توان به شکست ذرات به اندازه‌های کوچک تر با گذشت زمان نسبت داد.

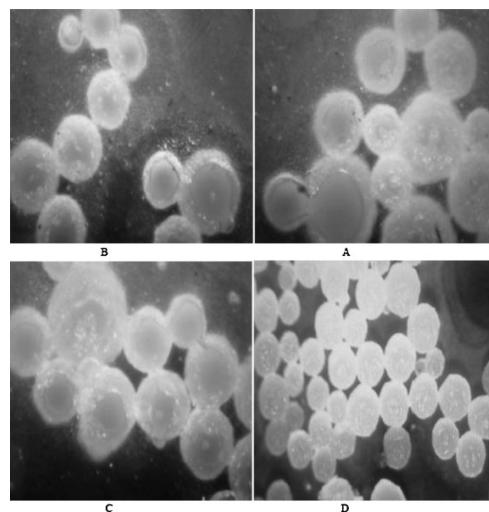
زمان هم زدن و دور همزن بر ریز ساختار نانوکپسول‌ها اثر دارد. با توجه به شکل ۶، در شرایط مطلوب (دور همزن ۵۰ rpm و زمان ۳۰ دقیقه) نانوکپسول‌ها تقریباً کروی هستند و فرایند کپسوله شدن با موفقیت انجام شده است. پوسته با خطوط تیره رنگ در اطراف هسته (ماده تغییر فازی) روشن دیده می‌شود.

جدول ۲ تأثیر دور و زمان همزن روی متوسط قطر ذرات و درصد تبدیل [۱۵]

دور همزن (rpm)	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰
زمان (min)	۱۰	۲۰	۳۰	۳۵	۴۰	۵۰
متوسط قطر ذرات (nm)	۲۱۲	۱۹۸	۱۷۰	۱۶۸	۱۷۳	۱۷۹
درصد تبدیل	۵۶	۷۰	۸۸	۹۵	۹۴	۹۴



شکل ۸ توزیع اندازه ذرات نانوکپسول تهیه شده با روش پلیمری شدن تعلیقی (A) بدون عوامل تعلیق‌کننده هیبریدی (B) در حضور عوامل تعلیق‌کننده هیبریدی (۸۰۰ rpm) [۱۳]



شکل ۷ تصاویر SEM مربوط به نانوکپسول (PScMMA/ButhylPalmitate) در سرعت‌های متفاوت همزن (۶۰۰: a, ۸۰۰: b, ۱۰۰۰: c و ۱۲۰۰: d) [۱۳]

جدول ۳ مقالات مروری سال‌های اخیر در رابطه با نانوکپسوله کردن مواد تغییر فازی

سال	۲۰۱۲	۲۰۱۲	۲۰۱۳	۲۰۱۴	۲۰۱۴	۲۰۱۵	۲۰۱۶
محقق	C.Y.zhao	Feiyi	Y.Fang	Y.Fang	Y.Fang	Y.Konoklu	B.Mohammadi
هسته	n-octadecane	n-dodecanol	n-tetradecane	n-doteriacetone	n-octadecane	Hexadecane	Buthyl Palmitate
پوسته	پلی اتیل - متااکریلات	پلی متیل - متااکریلات	پلی استایرن	پلی استایرن	پلی استایرن - متیل - متااکریلات	پلی استایرن - کو اتیل - آکریلات	پلی استایرن - کو متیل متااکریلات
دما (°C)	۷۰	۸۰	۶۰	۵۵	۸۵	۷۰-۸۰	۸۰
زمان (h)	۲۴	۴	۵	۳۵ (min)	۶	۴	۴
همزن (rpm)	۶۰۰	۳۰۰	۸۰۰۰	۶۰۰۰	۶۰۰		۸۰۰
آغازگر	آزوبیس ایزو- بوتیرونیتریل	آزوبیس ایزو- بوتیرونیتریل	آزوبیس ایزو- بوتیرونیتریل		آزوبیس ایزو- بوتیرونیتریل	آمونوم - پراکسودی- سولفات	آزوبیس ایزو- بوتیرونیتریل
روش پلیمری شدن	مینی امولسیون	مینی امولسیون	مینی امولسیون	مینی امولسیون	مینی امولسیون	امولسیون	محلول تعلیقی
گرمای نهان ذوب (J/g)	۱۸۹/۵	۱۰۷/۹	۹۸/۷۱	۱۷۴/۸	۱۷۰/۰۹	۱۹۶/۰۹	۷۰/۸
بازده کپسوله کردن (%)	۸۹/۵	۸۲/۲	۸۹	۶۱/۲۳	۴۵/۱	۸۷/۰۹	۶۵

به بازده گرمایی سامانه کمک کند، بدون جریان پذیری مواد تغییر فازی، پوسته هم نقش نگهدارنده و هم نقش ماده تغییر فازی را خواهد داشت.

۷ نتیجه گیری

در تمام تحقیقات انجام شده، وجود پوسته از منظر جلوگیری از نشت، مفید است، ولی از نظر این که جزئی به سامانه مواد تغییر فازی اضافه می شود و کسر جرمی ماده تغییر فازی را کاهش می دهد، کارایی حرارتی سامانه را کاهش می دهد. این گروه تحقیقاتی پیشنهاد می دهد برای رفع نسبی مشکل کاهش بازده حرارتی که به جرم ماده تغییر فازی در سامانه بستگی دارد، از پوسته گرمانرم الاستومر استفاده شود. در این صورت بخش گرمانرم پوسته نیز گرمای نهان ذوب نشان می دهد و به کارایی حرارتی سامانه (با حفظ ثبات و جلوگیری از نشت ماده تغییر فازی) کمک می کند.

جدول ۳ به صورت خلاصه جمع آوری شده است. با توجه به جدول ۳ می توان این گونه استنباط کرد که بازده کپسوله کردن مواد تغییر فازی و اندازه نانوکپسولها به عوامل مختلفی همچون، نوع پلیمری شدن، دمای واکنش و سرعت همزن وابسته است. براساس تحقیقات انجام شده تمامی پوسته ها به گونه ای انتخاب شدند که موجب کاهش زیاد گرمای نهان ذوب مواد تغییر فازی شدند. یکی از مشکلات اصلی کپسوله کردن مواد تغییر فازی این است که با حضور پوسته، میزان مواد تغییر فازی شدیداً کاهش می یابد. این امر باعث کاهش بازده عملکرد مواد تغییر فازی می شود. با بررسی های انجام شده و درک این موضوع به عنوان مشکل مشترک، پیشنهاد زیر می تواند بسیار سازنده و جذاب باشد. اگر بتوان پوسته را از جنس مواد گرمانرم الاستومر ساخت، که در محدوده دمای ذوب هسته (مواد تغییر فازی)، فاز گرمانرم آن ذوب شود و گرمای ذوب آن

مراجع

1. Zhang G.H., Bon S.A., Zhao C. Y., Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Novel Nanoencapsulated Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Solar Energy*, 86, 1149-1154, **2012**.
2. Latibari S.T., Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Nanoencapsulated Phase Change Materials Via Sol-gel Method, *Energy*, 61, 664-672, **2013**.
3. Shannaq Al., Farid M. M., Roencapsulation of Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage Systems, *Advances in Thermal Energy Storage Systems. Methods and Applications*, 247-284, **2014**.
4. Chen C., Guo H., Lio Y., Wang C., A New Kind of Phase Change Material (PCM) for Energy-storing Wallboard, *Energy and Buildings*, 40, 882-890, **2008**.
5. Huang M., Eames P., Ewitt N., The Application of a Validated Numerical Model to Predict the Energy Conservation Potential of Using Phase Change Materials in the Fabric of a Building, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 1951-1960, **2006**.
6. Sarı A., Alkane C., Bicer A., Altuntas A, Bihgin C, Micro/nanoencapsulated n-Nonadecane with Poly (Methyl methacrylate) Shell for Thermal Energy Storage, *Energy Conversion and Management*, 86, 614-621, **2014**.
7. Kwetta D. N., Haghghat F., Thermal Energy Storage with Phase Change Material a State of the Art Review, *Sustainable Cities and Society*, 10, 87-100, **2014**.
8. Yu F., Chen ZH., Zeng XR., Gao XN., Poly (Methyl Methacrylate) Copolymer Nanocapsules Containing Phase-change Material (N-dodecanol) Prepared Via Miniemulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 551-556, **2015**.
9. Do T., Ko YG., Chan Y., Choi US., Encapsulation of Phase Change Material with Water-absorbable Shell for Thermal Energy Storage, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 2874-2881, **2015**.
10. Cheng R., Pomiomowski M., Wang X., A New Method to Determine Thermophysical Properties of PCM-Concrete Brick, *Applied Energy*, 112, 988-998, **2013**.
11. Su W., Darkwa J., Kokogiannakis G., Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 373-391, **2015**.
12. Konuklu Y., Paksoy H.O., Unal M., Nanoencapsulation of N-alkanes with Poly (Styrene-co-ethylacrylate) Shells for Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 150, 335-340, **2015**.
13. Mohammadi B., Nagafi FS., Ranjbar H., Mohammadi J., Zakaryazadeh M., Nanoencapsulation of Butyl Palmitate in Polystyrene-co-methyl Methacrylate Shell for Thermal Energy Storage Application, *Energy and Buildings*, 118, 99-105, **2016**.
14. Fuensanta M., Paiphansiri U., Romero MO., Thermal Properties of a Novel Nanoencapsulated Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Thermochimica Acta*, 565, 95-101, **2013**.
15. Fang Y., Yu H., Wan W., Gao X., Preparation and Thermal Performance of Polystyrene/n-tetradecane Composite Nanoencapsulated Cold Energy Storage Phase Change Materials, *Energy Conversion and Management*, 76, 430-436, **2013**.

واژه‌های کلیدی:

فرایند اکستروژن واکنشی
پلی‌الفین
پیوندزنی مذاب
عامل دار کردن
آغازگر رادیکال آزاد

اصلاح شیمیایی پلی‌الفین‌ها به روش اکستروژن واکنشی

محمد رضا جوزق‌کار، یوسف جهانی*، حسن عربی، فرشید ضیائی

تهران پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی فرایند

چکیده ...

اکستروژن واکنشی، روشی جذاب در فراوری پلیمرها با رویکردی اقتصادی است که در کنار فرایند آمیزه‌سازی مذاب، واکنش‌های شیمیایی متعدد از جمله پلیمری شدن، پیوندزنی، ایجاد شاخه و ... نیز قابل انجام است. عدم استفاده یا کاهش میزان حلال، زمان کوتاه واکنش، پیوستگی فرایند و هزینه‌های نسبتاً پایین زیرساختی از دیگر مزایای این روش است که امروزه توجه فراوانی را در زمینه اصلاح شیمیایی اکثر پلیمرهای تجاری به ویژه پلی‌الفین‌ها به خود معطوف ساخته است. بنابراین در این تحقیق، اصلاح شیمیایی الفین‌ها که مرسوم‌ترین مواد تجاری مورد استفاده در دو حوزه صنعت و پژوهش‌های دانشگاهی هستند، مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش ابتدایی مقاله شرایط فرایندی مرسوم، سازوکارهای اصلاح رادیکال آزاد پلی‌الفین‌ها در حالت مذاب و همچنین دستورالعمل‌های عمومی به عنوان عوامل اساسی در کنترل ساختار محصول نهایی بیان شده است. در ادامه به نقد سنتز پلی‌الفین‌ها به روش عامل‌دار کردن واکنشی پرداخته شده است. این مواد که به عنوان پیش‌ماده در کوپلیمرسازی پیوندی دیگر پلی‌الفین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل پلی‌الفین‌های پیوند داده شده با متاکریلیک‌ها، اکسازلین، استایرن، فومارات و مالئیک انیدرید هستند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

y.jahani@ippi.ac.ir

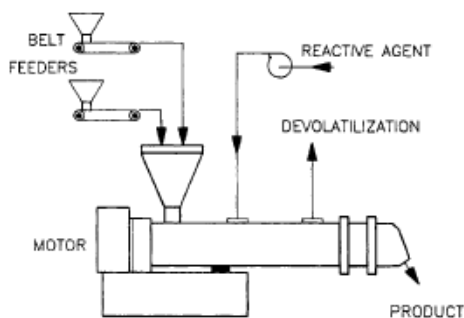
۱ مقدمه

اکسترودرها برای حل مسائل مربوط به انتقال جرم و حرارت ناشی از افزایش چشمگیر گرانشی در فرایندهای پلیمری شدن ناپیوسته، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در راکتور ناپیوسته، هنگامی که پلیمری شدن پیش می‌رود، گرانشی افزایش می‌یابد و پس از مرحله خاصی مواد در حوزه اختلاط و انتقال حرارت غیرقابل کنترل و مدیریت می‌شوند. در این مرحله، می‌توان برای تکمیل واکنش، مواد در حال واکنش را به اکسترودر (شکل ۱)، انتقال داد. عامل دیگری که می‌تواند از طریق شرایط عملیاتی و مشخصات هندسی اکسترودر کنترل شود، زمان اقامت در سامانه است. عموماً زمان اقامت برای واکنش یکسان در مقایسه با راکتور ناپیوسته به طور قابل ملاحظه‌ای کم‌تر است. بنابراین زمان قرارگیری مواد در دمای بالا که منجر به تخریب پلیمر می‌شود، به طور ویژه‌ای قابل تنظیم است. توانایی اکسترودر در فراوری مواد گرانشی بدون نیاز به استفاده از هرگونه حلالی، باعث کاهش چشمگیر هزینه‌ها در مواد خام و در حوزه بازیابی حلال می‌شود. در نهایت در خصوص واکنش‌های اصلاح، فرایند REX ابزارهای آسانی را برای اتصالات عرضی شیمیایی و پیوندزنی پیشنهاد می‌دهد.

۲ انواع واکنش‌ها

نتایج پژوهش‌های گروه‌های مختلف تحقیقاتی نشان داد که واکنش‌های زیر در اکسترودر قابل انجام است [۷، ۸]:

- ۱- پلیمری شدن رادیکال آزاد، آنیونی، کاتیونی، تراکمی و کوردینانسیونی مونومرها یا الیگومرها به پلیمرهای با وزن مولکولی بالا
- ۲- کنترل تخریب و شبکه‌شدن پلیمرها (به‌ویژه پلی‌الفین‌ها) به وسیله شروع‌کننده رادیکال آزاد به منظور تهیه محصول با توزیع وزن مولکولی کنترل شده و غلظت عوامل فعال برای پیوندزنی
- ۳- عامل دار کردن پلیمرهای تجاری به منظور تولید مواد



شکل ۱ کلی از فرایند اکستروژن واکنشی [۶]

عموماً، اکسترودرها برای ذوب، همگن کردن و پمپاژ پلیمرها از طریق حدیده (die) خاص، استفاده می‌شوند. در طول دهه‌های اخیر و به دلیل افزایش کاربرد مواد پلیمری با عملکرد بالا، مسیر تحقیق و توسعه پلیمر به تدریج تغییر یافت. سرعت معرفی پلیمرهای جدید به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرد. بنابراین محققان به جای یافتن مواد جدید، بر اصلاح، آمیزه‌سازی واکنشی، تقویت و دیگر روش‌های بهبود مواد پیشین به منظور پرکردن خلأ موجود در کاربردهای خاص، تمرکز کردند. در نتیجه، اکسترودرهای تک و دوماریچ به طور فزاینده به عنوان راکتورهای جریان پیوسته برای اصلاح پلیمر استفاده شد. اصلاح پلیمر، تغییرات شیمیایی خاصی است که منجر به ایجاد خواص مطلوب، از جمله پایداری حرارتی افزایش یافته، خواص مکانیکی، چسبندگی و بصری بهبود یافته، تخریب‌پذیری و ... در پلیمر می‌شود [۱]. اکستروژن واکنشی (reactive extrusion (REX)) ابزاری کارا برای پلیمری کردن پیوسته مونومر و همچنین اصلاح شیمیایی پلیمرهای موجود است و به عنوان روش مهندسی در ترکیب دو فرایند جداگانه مرسوم تعریف می‌شود: واکنش‌های شیمیایی برای تشکیل یا اصلاح درشت‌مولکول‌های پلیمری و فراوری پلیمر به منظور تنوع ساختار در محصول نهایی [۲]. فرایندهای REX علاوه بر مذاب کردن، شامل ایجاد واکنش، همگن‌سازی اجزا و امکان فراهم‌سازی زمان کافی برای تکمیل واکنش‌ها، است. در فرایند REX مرسوم، واکنش‌دهنده‌ها عموماً از طریق قیف تغذیه به درون اکسترودر، خوراک‌دهی می‌شوند. با این وجود، واکنش‌دهنده‌ها از جنس گاز یا مایع می‌توانند در نقاط خاص در بخش واکنش، به وسیله درگاه‌های تزریق در مسیر بدنه اکسترودر، وارد شوند. مخلوط واکنش، سرتاسر اکسترودر منتقل می‌شود و پس از درجه نهایی دلخواه واکنش و حذف هرگونه محصول جانبی فرار، محصول پلیمری مذاب به دهانه حدیده پمپاژ می‌شود و سپس تحت عملیات خنک‌سازی، جامدسازی و دانه‌سازی قرار می‌گیرد. بنابراین تولید و فرایند می‌تواند در یک مرحله انجام پذیرد. واکنش‌هایی که قبلاً نیازمند چندین بخش از ابزارهای مختلف، به‌ویژه با عملیات ناپیوسته، بودند؛ از طریق REX در روش پیوسته بسیار کارایی کامل می‌شوند. مزایای REX در چندین مقاله [۳-۵] و بر اساس عواملی از جمله بهبود کنترل فرایند، عوامل اقتصادی و افزایش خواص مواد، مورد بحث قرار گرفته است.

برای کاربردهای پیوندزنی

۴- اصلاح پلیمر به وسیله پیوندزنی مونومر یا مخلوط مونومرها درون زنجیره اصلی پلیمرهای موجود به منظور بهبود خواص مختلف مواد. شروع‌کننده‌های رادیکال آزاد و تابش یون‌کننده می‌تواند برای ایجاد واکنش‌های شروع، مورد استفاده قرار گیرد.

۵- تشکیل کوپلیمرهای درون زنجیری. عموماً این نوع واکنش شامل ترکیب گروه‌های فعال از چندین پلیمر برای تشکیل کوپلیمرهای پیوندی است.

واکنش‌های جفت‌شدن، شامل واکنش جورپلیمر با عامل جفت‌سازی چندعاملی یا عامل تراکم‌ساز به منظور ساخت وزن مولکولی به وسیله توسعه زنجیر یا شاخه‌دار کردن است.

۳ سنتز پلی‌الفین‌های اصلاح‌شده

در این بخش روش‌های تبدیل پلی‌الفین‌ها به مواد اصلاحی که شامل عامل‌دار کردن فعال از طریق اکستروژن واکنشی است؛ معرفی می‌شود.

۳-۱ پیوندزنی ناشی از رادیکال آزاد مونومرهای غیراشباع به پلی‌الفین‌ها

متداول‌ترین روش عامل‌دار کردن لایه‌های پلی‌الفینی از طریق REX، پیوندزنی از طریق ایجاد رادیکال آزاد است. این فرایند شامل ترکیب آغازگر رادیکال آزاد (غالباً پروکسیدها) و مونومر یا درشت‌مونومر با پلی‌الفین در طول اکستروژر است. طرح ۱ انواع پیوندزنی‌های رادیکالی مونومرهای غیراشباع پلی‌الفین‌ها را نشان می‌دهد.

۳-۲ شرایط فرایندی

به منظور حصول بیشترین پیوند، بهینه‌سازی متغیرهای بسیاری لازم است تا واکنش‌های جانبی به حداقل برسد و طبیعت محصول پیوندخورده کنترل شود. این متغیرها در ادامه معرفی شده است [۹، ۸، ۲]:

• بازدهی اختلاط: اختلاط کارای مونومر(ها) و آغازگر با

لایه‌های پلی‌الفین مسأله مهمی برای موفقیت در این حوزه است. بازدهی اختلاط، تابعی از طراحی ماردون، دمای مذاب، فشار، خواص رئولوژیکی پلی‌الفین و حلالیت مونومر و آغازگر در پلی‌الفین است.

• دما: دمای فرایندی بالا عموماً منجر به تخریب پلی‌الفین‌ها و کاهش زمان نیمه‌عمر آغازگر و همچنین اصلاح سرعت یا ویژگی واکنش‌ها می‌شود. علاوه بر این برانحلال‌پذیری و رئولوژی تأثیرگذار است.

• فشار: استفاده از فشارهای بالاتر می‌تواند انحلال‌پذیری بالاتر مونومر یا آغازگر را در لایه پلی‌الفین مهیا سازد که می‌تواند منجر به کاهش تخریب به وسیله شکست زنجیر شود. فرایندهایی که شامل شکست پیوندها برای مثال، تجزیه آغازگر، تخریب به وسیله شکست زنجیر هستند تمایل به حجم فعال‌سازی بیشتری نسبت به فرایندهایی که شامل تشکیل پیوندها هستند (مانند رشد، ترکیب رادیکال-رادیکال)، دارند.

• زمان اقامت: زمان اقامت به وسیله سرعت خروجی، سرعت ماردون، طراحی ماردون و نسبت طول به قطر اکستروژر تعیین می‌شود.

• گازگیری/ هواگیری: حذف مونومرهای بدون تغییر، حلال‌ها، و عوامل ثانویه اغلب با اعمال خلأ به مذاب پلیمری

• پلی‌الفین(ها): نوع پلی‌الفین (LDPE، LLDPE، EP، PP، HDPE) وزن مولکولی آن و توزیع وزن مولکولی (و متغیرهای رئولوژیکی مربوط) باید هنگام انتخاب مواد در نظر گرفته شوند. مقدار و نوع واکنش جانبی به پلی‌الفین انتخابی بستگی دارد.

• مونومر(ها): متغیرهای اصلی غلظت مونومر، انحلال‌پذیری آن در مذاب پلی‌الفینی، فراریت آن، فعالیت مونومر نسبت به آغازگر و رادیکال‌های ایجادشده و استعداد مونومر به جورپلیمر شدن است.

• آغازگر(ها): متغیرها شامل زمان نیمه‌عمر و غلظت آغازگر، انحلال‌پذیری و ضریب تقسیم آغازگر در پلی‌الفین

پیوندزنی رادیکالی مونومرهای غیراشباع به پلی‌الفین‌ها



طرح ۱ انواع پیوندزنی‌های رادیکالی مونومرهای غیر اشباع به پلی‌الفین‌ها

جدول ۱ اثر شرایط فرایندی روی واکنش‌های جانبی و بازده پیوندزنی [۵،۱۲-۱۴]

شرایط	حداقل سازی			حداکثر سازی
	اتصالات عرضی	شکست زنجیر	جور پلیمر شدن	
بازده اختلاط	افزایش	افزایش	افزایش	افزایش
دما	افزایش	کاهش	---	افزایش
فشار	افزایش	کاهش	افزایش	افزایش
غلظت مونومر	---	افزایش	افزایش	افزایش
غلظت رادیکال	کاهش	کاهش	کاهش	افزایش
غلظت عامل ثانویه	---	افزایش	---	افزایش

(ب) شکست زنجیر ناشی از رادیکال در پلی‌الفین‌ها (به ویژه در پلی‌پروپیلن و پلی‌آلفا‌الفین‌ها)
 (ج) تخریب ناشی از برش لایه‌های پلی‌الفین
 (د) جور پلیمر شدن (homopolymerization) مونومر
 مهم‌ترین چالش محققان در بهینه‌سازی شرایط فرایندی برای رسیدن به بیشترین بازده و کمینه‌سازی واکنش‌های جانبی است [۵،۱۲،۱۳،۱۴]. جدول ۱ اثر شرایط فرایندی را بر واکنش‌های جانبی و بازده پیوندزنی نشان می‌دهد. به دلیل گسترده بودن جوانب مختلف این حوزه، در این مقاله تنها به بررسی اجمالی پلی‌الفین‌های اصلاح شده با عوامل مختلف پرداخته شده است و جوانب دیگر در کارهای بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۳-۴ پلی‌الفین‌های اصلاح شده با مالئیک‌انیدرید

پیوندزنی رادیکالی مالئیک‌انیدرید به لایه‌های پلی‌الفینی، سابقه بیش از ۴۰ سال دارد. تعداد زیادی از مقاله‌ها و اختراعات، شرایط مختلف فرایندی و پیوندزنی را در این حوزه مورد بررسی قرار داده‌اند.

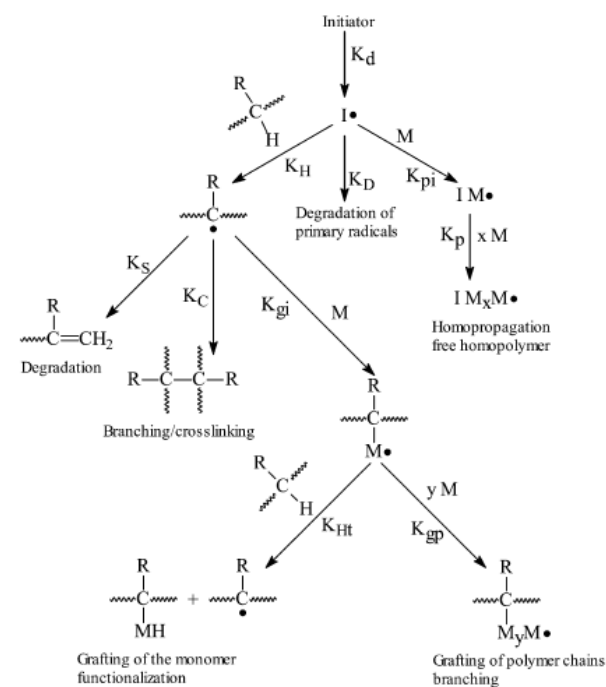
۳-۵ پلی‌پروپیلن

پیوندزنی مالئیک‌انیدرید به پروپیلن اغلب به منظور ایجاد سازگاری بین پلیمرهای قطبی و غیرقطبی، اتصال بین پروپیلن و پرکننده‌های آلی و چسبندگی به فلزات، انجام می‌شود. این واکنش‌ها اغلب در حضور پروکسیدهای معدنی انجام می‌گیرد و می‌تواند در حالت جامد، مذاب یا در حلال انجام پذیرد. واکنش‌های پیوندزنی مالئیک‌انیدرید به پلی‌پروپیلن در حضور پروکسید هم در رئومترهای گشتاور

و مونومر، فعالیت رادیکال تشکیل شده توسط آغازگر، واکنش‌های جانبی و طبیعت هرگونه محصول جانبی مشتق شده از آغازگر، فراریت و سمیت آغازگر هستند.
 • طراحی ماردون/اکسترودر: اکسترودرهای واکنشی اغلب ساختار مدولار دارند که اجازه تنظیم اجزای ماردون و بخش‌های بدنه را می‌دهد. این قدرت انتخاب و جای‌گذاری برای بهبود متغیرهایی از قبیل بازدهی اختلاط، زمان اقامت، میزان گرمادهی برشی، فشار و بازدهی تبخیر مواد، مفید است.
 زانتوس و همکارانش به طور مفصل هر یک از متغیرهای فوق را بررسی کرده‌اند [۲].

۳-۳ واکنش‌های جانبی در طول پیوندزنی

به‌طور خلاصه می‌توان واکنش‌های رخ داده در فرایند پسااصلاحی رادیکالی پلی‌الفین‌ها را به صورت زیر خلاصه کرد (طرح ۲).
 فرایند فاز مذاب پلی‌الفین‌ها همان‌طور که در طرح ۲ نیز قابل مشاهده است اغلب همراه با واکنش‌های جانبی زیر است [۲، ۱۱، ۱۲]:
 الف) اتصالات عرضی ناشی از رادیکال در پلی‌الفین‌ها (به ویژه در پلی‌اتیلن)



طرح ۲ کلی پسا-اصلاح رادیکالی پلی‌الفین‌ها [۱۰]

مالتیک‌انیدرید واکنش داده شده ندارد ولی MFI را کاهش می‌دهد و این به دلیل ممانعت از واکنش هر چه بیشتر پروکسید با زنجیرهای پلیمری است. این کاهش در ترکیب درصدی بالاتر پروکسید چشمگیرتر است. پروپیلن پیوندزده شده با مالتیک‌انیدرید همچنین به‌عنوان سازگارکننده در آلیاژهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶].

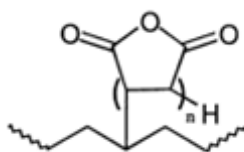
۳-۶ پلی اتیلن

همانند پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن نیز به دلایل ذکر شده با مالتیک‌انیدرید پیوند زده می‌شود. برخلاف پروپیلن واکنش‌های جانبی در این نوع پیوندزنی از نوع شبکه‌ای شدن است [۲]. محققان همواره سعی در بررسی متغیرهای مختلف فرایندی برای کاهش این دسته از واکنش‌های جانبی بوده‌اند.

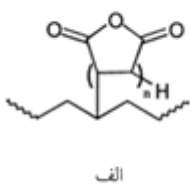
در پیوندزنی پلی‌اتیلن سنگین (HDPE) هینن و همکارانش [۱۷] نشان دادند که مالتیک‌انیدرید واکنش داده اغلب به صورت قطعه‌های الیگومالتیک‌انیدرید ظاهر می‌شوند. (شکل ۴)

در پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) و اتیلن‌پروپیلن شواهدی بر حضور پیوندهای الیگومالتیک‌انیدرید در عوامل متیلنی (شکل ۵-الف) و واحدهای سوکسینیک‌انیدرید در عوامل متیلن (شکل ۵-ب) وجود دارد [۱۸].

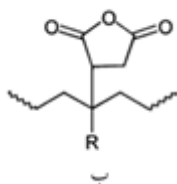
اخیراً جانتاناساکولونگ و همکارانش [۱۹] آمیزه واکنشی گرمانرم نشاسته و پلی‌اتیلن پیوندزده شده با مالتیک‌انیدرید به عنوان سازگار کننده را با کیتوسان تهیه کردند. همچنین



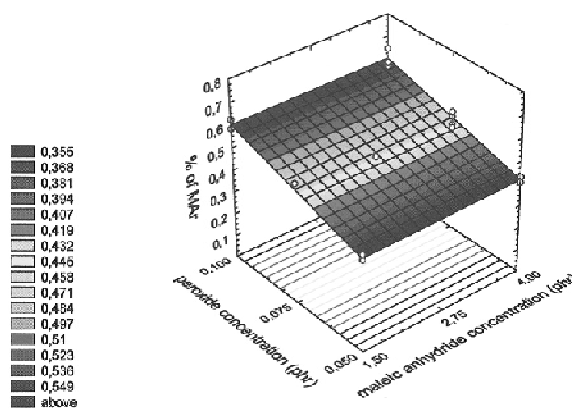
شکل ۴ الیگومالتیک‌انیدرید تشکیل شده در فرایند پیوندزنی آن با HDPE [۱۷]



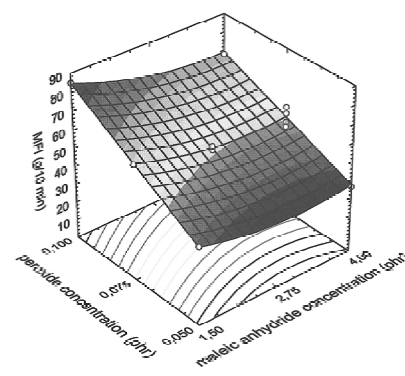
شکل ۵ پیوندزنی انیدرید با LLDPE [۱۸]



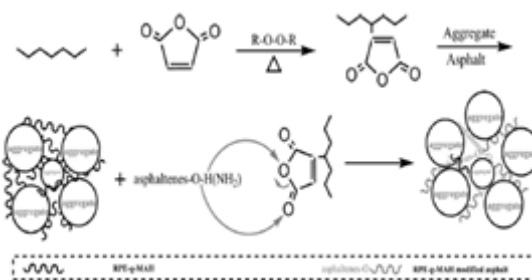
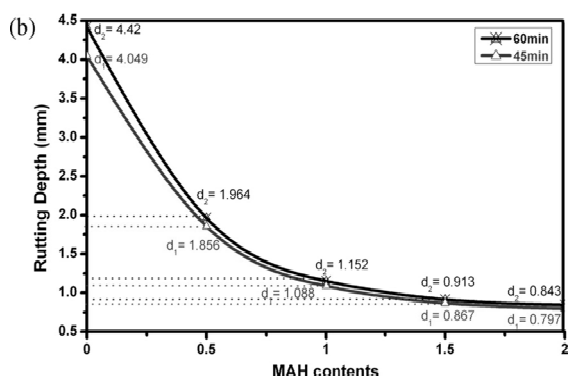
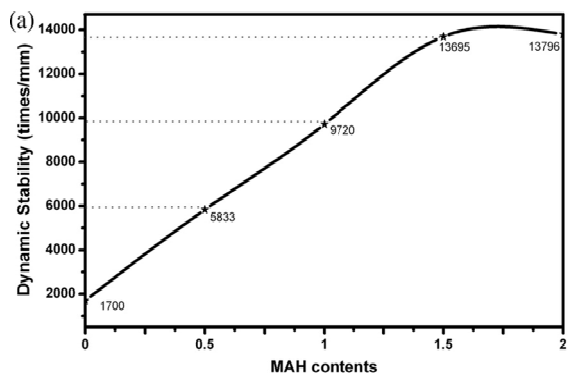
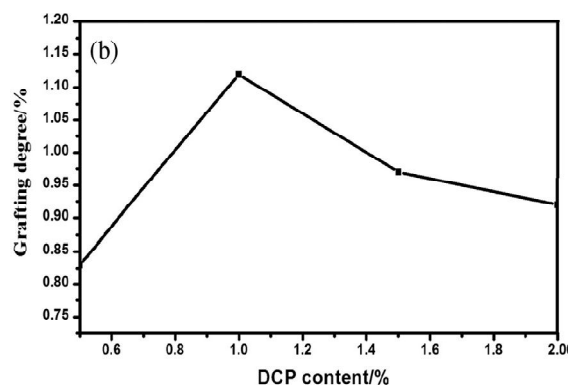
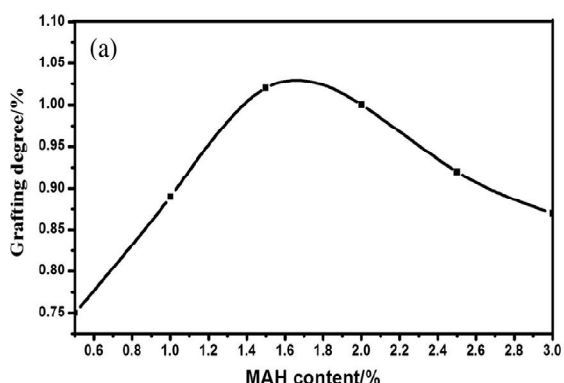
و هم در اکسترودرهای تک و دو مارپیچه بررسی شده است. انجام این فرایندها همواره همراه با واکنش‌های جانبی اجتناب‌ناپذیر (شکست زنجیر در پلی‌پروپیلن) همراه است. بتینی و همکارانش [۱۵] اثر غلظت‌های مختلف پروکسید و مالتیک‌انیدرید را روی درصد پیوندزنی و خواص پلیمر نهایی بررسی کردند. شکل‌های ۲ و ۳ اثر متغیرهای مختلف را بر درصد مالتیک‌انیدرید واکنش داده شده، نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که افزایش میزان پروکسید منجر به افزایش درصد مالتیک‌انیدرید واکنش داده و MFI می‌شود. افزایش میزان مالتیک‌انیدرید پیوندزده شده با افزایش پروکسید به دلیل مواجهه هر چه بیشتر درشت‌رادیکال‌ها با مالتیک‌انیدرید است و افزایش در MFI، با افزایش درصد پروکسید هنگامی که مالتیک‌انیدرید برای پیوند وجود نداشته باشد به دلیل پدیده شکست زنجیر است. این در حالی است که افزایش در غلظت اولیه مالتیک‌انیدرید تأثیر چندانی در درصد



شکل ۲ اثر ترکیب درصدی مختلف پروکسید و مالتیک‌انیدرید بر درصد مالتیک‌انیدرید واکنش داده شده [۱۵]



شکل ۳ اثر ترکیب درصدی مختلف پروکسید و مالتیک‌انیدرید بر شاخص جریان مذاب (MFI) [۱۵]



طرح ۳ تهیه پلی اتیلن پیوند زده شده با مالئیک انیدرید برای بهبود خواص آسفالت [۲۰]

این سازگار کننده برای بهبود خواص مکانیکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت پلی استایرن و هیبرید سلولزرس مورد استفاده قرار گرفته است.

دکونگ ما و همکارانش [۲۰] روش جدیدی برای بهبود پایداری دمایی آسفالت با بهره گیری از پیوندزنی مالئیک انیدرید به پلی اتیلن بازیافته (reclaimed) معرفی کردند. طرح کلی پژوهش آن‌ها در ادامه آمده است (طرح ۳). در این کار نشان داده شد که افزایش دمای فرایند موجب افزایش درجه پیوندزنی و همچنین شاخص جریان مذاب می شود. این در حالی است که افزایش بیش از حد دما درجه پیوندزنی را کاهش می دهد. آن‌ها دمای فرایندی را در بازه ۱۶۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی گراد انتخاب کردند. همچنین نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که درجه پیوند با افزایش میزان مالئیک انیدرید افزایش یافته و به میزان بیشینه آن که ۱/۵ درصد وزنی بود، رسید و بعد از این مقدار، درجه پیوندزنی کاهش یافت (شکل ۶). همانطور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، علاوه بر این، پروکسید نیز میزان بهینه ای برای حصول بیشترین درصد پیوند از خود نشان داد (۱ درصد وزنی). نتایج به دست آمده از آسفالت ترکیب شده با پلی اتیلن بازیافته پیوند زده شده با مالئیک انیدرید نشان داد که پایداری در دمای بالا و همچنین مقاومت به چرخش و حرکت این آمیزه نسبت به آسفالت خالص بهبود یافته است (شکل ۷ و ۸).

۳-۷ پلی الفین اصلاح شده با مالئیت / فومارات / مالئیمید

پیوندزنی فاز مذاب مالئیت های دی آلکیل (شکل ۹- الف) و فومارات های مختلف (شکل ۹- ب) به PP [۲۱]، LLDPE [۲۲] و EP [۲۳] به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته

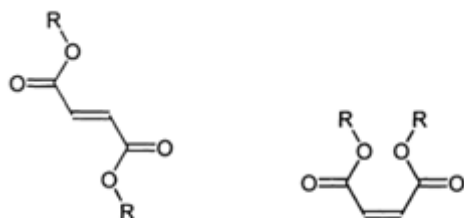
شکل ۷ پایداری دینامیکی و عمق چرخش مخلوط آسفالت اصلاح شده با ریکلیم-پلی اتیلن پیوند زده شده با مالئیک انیدرید (اثر میزان مالئیک انیدرید) [۲۰]

(Tert-Butylaminoethyl (TBAEMA) methacrylate) (۱ درصد وزنی)، گلیسیسیدیل متاکریلات (Glycidyl methacrylate) (۰/۸ درصد وزنی)، هیدروکسی ایتل متاکریلات (Hydroxyethyl methacrylate) (۰/۴ درصد وزنی)، ۲- (دی‌متیل‌آمینو) اتیل متاکریلات (Dimethylamino) ethyl methacrylate (TBAEMA)-۲ (۰/۳ درصد وزنی) اخیراً الملیکا و ادیان‌تو [۲۵] به بررسی اصلاح واکنشی پروپیلن با گلیسیسیدیل متاکریلات در حضور کومونومرهای واکنشی پرداختند. نتایج نشان داد که در غیاب کومونومر واکنشی، به منظور بهبود میزان پیوند، نیاز به افزایش میزان آغازگر پروکسیدی است؛ اما افزایش آن موجب بالارفتن میزان واکنش‌های جانبی شد. این در حالیست که افزایش کومونومرهای واکنشی حتی در میزان کم باعث بهبود میزان پیوندزنی و کاهش واکنش‌های جانبی شد. طرح ۴ واکنش‌های رخ داده در حضور و عدم حضور کومونومر واکنشی در پیوندزنی گلیسیسیدیل متاکریلات با پروپیلن را نشان می‌دهند.

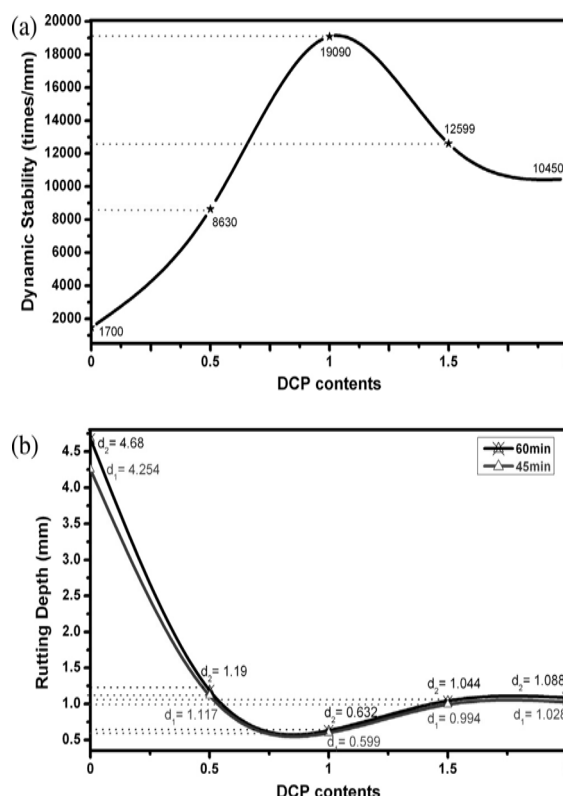
۳-۹ پلی‌الفین‌های اصلاح‌شده با اکسازولین

در دهه‌های اخیر استفاده از اکسازولین در اصلاح واکنشی پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های مختلفی برای الحاق عامل‌های اکسازولین به پلی‌الفین‌ها از طریق پیوندزنی رادیکال آزاد پیشنهاد شده است. پیوندزنی القایی رادیکال آزاد ۲-ایزوپروپنیل-۲-اکسازولین (IPO) به PP در حضور DHBPY به وسیله لیو و باکر [۲۶] گزارش شده است.

واینیو و همکاران [۲۷] از مشتقات مالئیت (شکل ۱۰) برای تولید PP با عاملیت اکسازولین با اکستروژن دو مرحله‌ای، استفاده کردند. بازده پیوندزنی وابسته به متغیرهای فرایندی، بین ۵ تا ۵۰ درصد بود.



شکل ۹ الف) مالئیت‌دی‌آلکیل، ب) فومارات [۲۱، ۲۲]



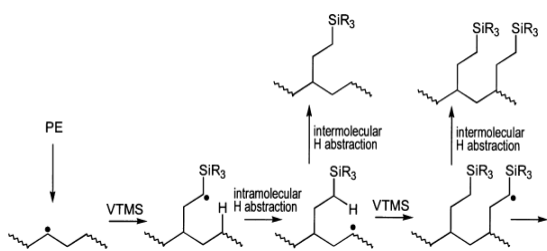
شکل ۸ پایداری دینامیکی و عمق چرخش مخلوط آسفالت اصلاح شده با ریکلیم-پلی‌اتیلن پیوند زده شده با مالئیک‌انیدرید (اثر میزان پروکسید) [۲۰]

است. استفاده از استرهای مالئیت به دلیل تبخیر شدن و سمیت کمتر نسبت به مالئیک‌انیدرید مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود واکنش‌پذیری کمتری نسبت به رادیکال آزاد و در نتیجه کاهش بازده پیوند دارد. اغلب مطالعات در این زمینه درون راکتور صورت گرفته است و مطالعات کمی روی پیوندزنی به وسیله REX انجام گرفته است.

۳-۸ پلی‌الفین‌های اصلاح‌شده با (متا)اکریلات

مونومرهای (متا)اکریلات مختلف با موفقیت به پلی‌الفین‌ها، پیوندزده شده است. بازده پیوندزنی به دست آمده با PP اغلب کم‌تر از ۲۰ درصد گزارش شده که وابسته به نوع مونومر است. لیو و همکارانش [۲۴] مطالعات مقایسه‌ای برای بررسی اثر استرهای متاکریلات عاملی مختلف را بر PP انجام دادند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که بازده پیوند زنی (درصد وزنی) به شرح ذیل است:

ان- (۲-هیدروکسی-پروپیل) متاکریلامید (Hydroxypropyl) methacrylamide (HPMA-۲)-N (۱ درصد وزنی)، ترت-بیوتیل-آمینواتیل متاکریلات



طرح ۵ واکنش پلی اتیلن با وینیل تری متوکسی سیلان (VTMS) [۲۹]

دودکان به عنوان مدلی برای پلی اتیلن کشف شد [۲۹]. آن‌ها پیشنهاد دادند که پیوندزنی همانند طرح ۵ رخ می‌دهد و شامل یک مرحله انتقال اتم هیدروژن درون مولکولی است (R=OMe).

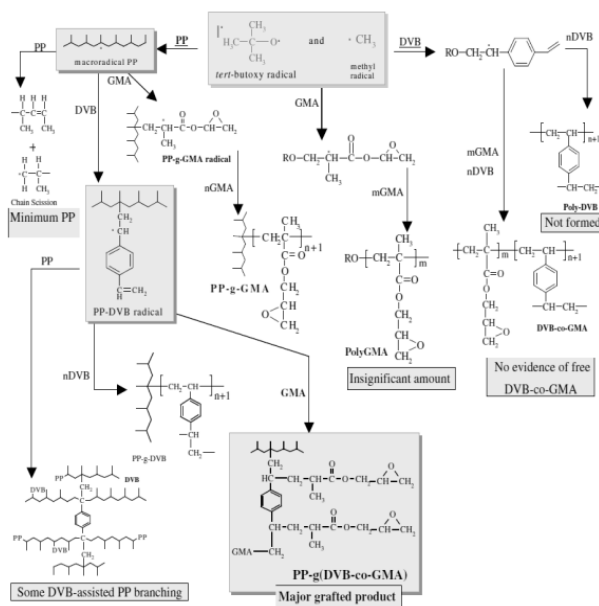
۳-۱۱ پلی الفین‌های اصلاح شده با استایرن

گرچه پیوندزنی استایرن به پلی الفین‌ها به وسیله چندین گروه گزارش شده است، اما استایرن و آلفا-متیل استایرن اغلب به عنوان عامل ثانویه هنگامی که پیوندزنی مالئیک انیدرید و متاکریلیک مد نظر باشد مورد استفاده قرار می‌گیرند. مطالعاتی در مورد استفاده از استایرن برای بهبود پیوندزنی واکنشی گلیسیدیل متاکریلات به PP و مشتقات آلفا-متیل استایرن برای الحاق ایزوسیانات به PP، گزارش شده است [۳۰].

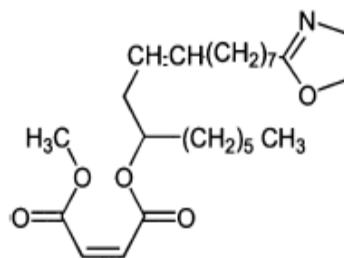
۴ نتیجه گیری

اکستروژن واکنشی ابزاری مفید و تطبیق پذیر با شرایط مختلف برای فراوری پلیمرها با هزینه کم است که موجب افزایش ارزش اقتصادی این مواد می‌شود و از هزینه فرایندی قابل مقایسه‌ای برای واکنش‌های شیمیایی مختلف از قبیل پلیمری شدن، پیوندزنی، شاخه دار کردن و عامل دار کردن... برخوردار است. برخی مزایای مشهود فرایند پلیمری شدن به وسیله اکستروژن واکنشی شامل موارد زیر می‌شود:

- فرایند مذاب بدون حلال
- فرایند پیوسته با شروع از کوچکترین واحد (مونومر) تا حصول پلیمر با کاربرد ویژه
- کنترل زمان اقامت و توزیع زمان اقامت
- ادغام جریان‌های اکستروژنی دیگر همراه با فرایند پلیمری شدن
- قابلیت تطبیق پذیری با اکثر مونومرها در فرایند پیوندزنی از جمله: مالئیک انیدرید، مالئیت، فومارات، متاکریلات، اکسازلین، وینیل سیلان و استایرن.



طرح ۵ سازوکار واکنش گلیسیدیل متاکریلات به PP در حضور دی وینیل بنزن (DVB) [۲۵]



شکل ۱۰ ساختار مالئیت استفاده شده به منظور ایجاد عامل اکسازولین در PP [۲۷]

۳-۱۰ پلی الفین‌های اصلاح شده با وینیل سیلان

اصلاح پلی الفین‌ها با وینیل سیلان‌ها (به عنوان مثال وینیل تری متوکسی سیلان (VTMS)، وینیل تری اتوکسی سیلان (VTES) یا سیلان‌های کم تر رایج همانند ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات) به طور گسترده مطالعه شده است. کاربرد گسترده این مواد در تولید پلی الفین‌های شبکه‌ای قابل پخت با رطوبت است که در صنعت کابل سازی استفاده می‌شود. پلی الفین‌های پیوند خورده با سیلان می‌تواند به عنوان پیش ماده در کوپلیمرهای پیوندی مورد استفاده قرار گیرد [۲۸]. وینیل سیلان‌ها به راحتی جوړپلیمر نمی‌شوند. سازوکار پیوندزنی به وسیله فورسیث و همکارانش با استفاده از

مراجع

1. Biesenberger J. A. and Gogos C. G., Reactive Polymer Processing,” *Polym. Eng. Sci.*, 20, 838–846, **1980**.
2. Xanthos M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Publishers, Germany, **1992**.
3. Kamal M. R. and Ryan M. E., Reactive Polymer Processing: Techniques and Trends,” *Adv. Polym. Technol.*, 4, 323–348, **1984**.
4. Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 5 th Edition, Germany, **2014**.
5. Saldivar-Guerra E. and Vivaldo-Lima E., *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, United States, **2013**.
6. Tzoganakis C., Reactive Extrusion of Polymers : A Review. *Adv. Polym. Tech.*, 9, 321-330, **1989**.
7. Raquez J., Narayan R., and Dubois P., Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions, *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 447–470, **2008**.
8. Al-Malaika S., *Reactive Modifiers for Polymers*. Springer Science & Business Media, **2012**.
9. Dean Shi Q. S. and Yin J., *Preparation of Functional and Reactive Polyolefin as Well as Their Application*, 1st Edition, Novapublisher React. Funct. Polym. Res. Adv., **2008**.
10. Passaglia E., Coiai S., and Augier S., Control of Macromolecular Architecture During the Reactive Functionalization in the Melt of Olefin Polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, 34, 911–947, **2009**.
11. Barroso M. *Reactive and Functional Polymers Research Advances*., Nova publishers, New York **2007**.
12. G. Beyer and C. Hopmann, *Reactive Extrusion: Principles and Applications*. Wiley, United States, **2017**.
13. Ortiz Rodríguez E., *Numerical Simulations of Reactive Extrusion in Twin Screw Extruders*, University of Waterloo, **2010**.
14. Fink J. K., *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: a Concise Guide to Industrial Polymers*, William Andrew, United States, **2013**.
15. Bettini S. H. P. and Agnelli J. A. M., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2706–2717, **2002**.
16. Bettini S. H. P., de Mello L. C., Muñoz P. A., and Ruvolo Filho A., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene, in the Presence and Absence of Styrene, for Compatibilization of Poly (Ethylene Terephthalate)/(Ethylene–Propylene) Blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 1001–1009, **2013**.
17. Wenzel C. B., De Groot H. J. M., and Lugtenburg J., 13 CNMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene , Polypropene , and Ethene- Propene Copolymers, *Macromolecules*, 29, 1151–1157, **1996**.
18. Bray T., Damiris S, Grace A., Moad G, O’Shea M., Ezio Rizzardo, and Gary Van Diepen “Developments in the Synthesis of Maleated Polyolefins by Reactive Extrusion,” *Macromol. Symp.*, 129, 109–118, **1998**.
19. Jantanasakulwong K., Leksawasdi N., Seesuriyachan P., Wongsuriyasak S., Techapun C., and Ougizawa T., Reactive Blending of Thermoplastic Starch and Polyethylene-graft-Maleic Anhydride with Chitosan as Compatibilizer,” *Carbohydr. Polym.*, 153, 89–95, **2016**.
20. Ma, D., Zhao D., Zhao J., Du S., Pang J., Wang W., and Fan C., Functionalization of Reclaimed Polyethylene with Maleic Anhydride and its Application in Improving the High Temperature Stability of Asphalt Mixtures, *Constr. Build. Mater.*, 113, 596–602, **2016**.
21. Kim T. H. and Lee N. G., Melt-Grafting of Maleimides Having Hindered Phenol Group onto Polypropylene,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, 1809–1813, **2003**.
22. Rosales C., Perera R., Ichazo M., Gonzalez J., Rojas H., Sanchez A., and Diaz Barrios A., Grafting of Polyethylenes by Reactive Extrusion. Influence on the Molecular Structure,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 161–176, **1998**.

23. Zhang M., Duhamel J., Van Duin M., and Meessen P., Characterization by Fluorescence of the Distribution of Maleic Anhydride Grafted onto Ethylene- Propylene Copolymers, *Macromolecules*, 37, 1877-1890, **2004**.
24. Liu N. C., Xie H. Q., and Baker W. E., Comparison of the Effectiveness of Different Basic Functional Groups for the Reactive Compatibilization of Polymer Blends," *Polymer*, 34, 4680-4687, **1993**.
25. Al-Malaika S. and Eddiyanto E., Reactive Processing of Polymers: Effect of Bifunctional and Tri-Functional Comonomers on Melt Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, 95, 353-362, **2010**.
26. Liu N. C. and Baker W. E., Basic Functionalization of Polypropylene and the Role of Interfacial Chemical Bonding in its Toughening," *Polymer*, 35, 988-994, **1994**.
27. Vainio T., Hu G., Lambla M., and Seppälä J., Functionalization of Polypropylene with Oxazoline and Reactive Blending of PP with PBT in a Corotating twin Screw Extruder," *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 883-894, **1997**.
28. Matsumura A. and Nishiguchi M., Heat-resistant Silane Crosslinked Resin Molded Body and Method of Producing the Same, Heat-resistant Silane Crosslinkable Resin Composition and Method of Producing the Same, Silane Master Batch, and Heat-resistant Product Using Heat-resistant Silane Crosslinked Resin Molded Body., *US Pat. 20160208060*, **2016**.
29. Forsyth J. C., Baker W. E., Russell K. E., and Whitney R. A., Peroxide-Initiated Vinylsilane Grafting: Structural Studies on a Hydrocarbon Substrate," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 35, 3517-3525, **1997**.
30. Burton E., Woodhead M., Coates P., and Gough T., Reactive Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene," *J. App. Polym. Sci.*, 117, 2707-2714, **2010**.

واژه‌های کلیدی:

دارورسانی
کیتوسان
نانوذرات
نانوکامپوزیت
روش‌های سنتز

مروری بر روش‌های ساخت نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان در دارورسانی

سحر گونه فراهانی^۱، محمد رضا نعیمی جمال^۱، سید مرتضی نقیب^{۲*}

۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت، گروه شیمی

۲ تهران، دانشگاه علم و صنعت، گروه نانوفناوری

چکیده ...

سامانه‌های دارورسانی، فناوری انتقال هدفمند یا کنترل انتشار عوامل درمانی هستند. توسعه حامل مناسب دارو در کاربردهای زیست‌پزشکی به دلیل کاهش آثار مضر جانبی ناخواسته و بهبود اثرات درمانی سودمند هستند. نانوذرات به عنوان حامل دارو به دلیل توانایی حمل انواع دارو به قسمت‌های مختلف بدن در زمان مناسب بسیار با اهمیت هستند. کیتوسان پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار و زیست‌چسبنده است که توجه زیادی را در دارورسانی به خود جلب کرده است. سامانه‌های دارورسانی تهیه‌شده از نانوذرات، مزایای متعددی از جمله بهبود کارایی و کاهش سمیت از خود نشان می‌دهند. نانوذرات کیتوسان، با توجه به اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بزرگی که دارند خواص فیزیکی-شیمیایی، ضدباکتری و زیستی بهتری نسبت به حالت توده متناظر را دارند. نانوکامپوزیت‌های بر پایه کیتوسان به عنوان حامل دارورسانی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند؛ زیرا خواص مناسب بهتری نسبت به پلیمر خالص ارائه می‌دهند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

naghib@iust.ac.ir

۱ مقدمه

ارائه می‌دهد، برای کاربردهای زیست‌پزشکی به ویژه به عنوان حامل دارو بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

۲ سنتز کیتوسان

کیتوسان پلی‌ساکاریدی طبیعی مشابه ساختار سلولز است و از استیل‌زدایی کیتین به دست می‌آید. برای جداسازی کیتوسان از پوسته سخت‌پوستان، پوسته‌ها در تماس با محلول اسیدکلرید و محلول قلیایی همچون هیدروکسیدسدیم یا هیدروکسیدپتاسیم قرار می‌گیرند. سپس با استیل‌زدایی کیتین استخراج شده تحت عملیات حرارتی در مجاورت محلول قلیایی مانند هیدروکسیدسدیم، کیتوسان حاصل می‌شود. استیل‌زدایی کیتین می‌تواند به وسیله خیساندن کیتین در محلول هیدروکسیدسدیم قوی قبل از حرارت دادن آسان‌تر شود [۶].

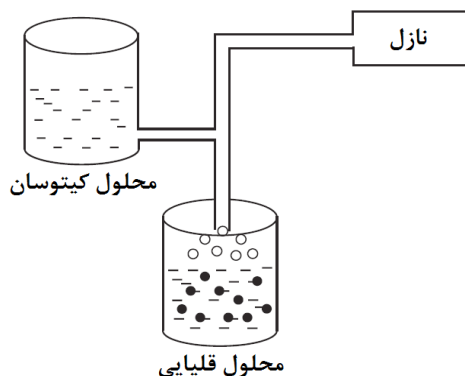
۳ نانوذرات کیتوسان

نانوذرات کیتوسان اولین بار در سال ۱۹۹۴ توسط Ohya به منظور رهایش داروی ضد سرطانی ۵-فلوروراسیل (fluorouracil) تهیه شد [۷]. نانوذرات کیتوسان به طور گسترده‌ای برای اهداف دارورسانی مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد نانوذرات کیتوسان می‌تواند به راحتی اصلاح شود و نیز به دلیل زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری، حامل مناسبی برای انواع داروها شامل داروهای ژنی، داروهای پروتئینی، داروهای شیمیایی ضدسرطانی و آنتی‌بیوتیک‌ها است [۸]. روش‌های مختلفی برای تهیه سامانه‌های حاوی ذرات کیتوسان به کار برده می‌شود. انتخاب هر یک از این روش‌ها به عواملی مانند اندازه ذرات مورد نیاز، پایداری حرارتی و شیمیایی عامل، تکرارپذیری سینتیک انتشار، پایداری محصول نهایی و سمیت پسمانده در ارتباط با محصول نهایی و همچنین به ماهیت فعالیت مولکول و نوع سامانه رهایش بستگی دارد [۹].

۳-۱ اتصال عرضی امولسیون

در این روش از اتصال عرضی آمین‌های فعال واکنش‌پذیر گروه کیتوسان با گروه‌های آلدهید به عنوان عامل اتصال عرضی استفاده می‌شود. در این روش، به وسیله امولسیون‌سازی محلول آبی کیتوسان در فاز روغن، امولسیون آب در روغن (w/o) تهیه می‌شود. قطره‌های آبی با استفاده از ماده فعال در سطح مناسب پایدار می‌شوند.

کیتوسان، پلی‌ساکاریدی طبیعی، مشابه ساختار سلولز است و از استیل‌زدایی کیتین به دست می‌آید. کیتین از مهم‌ترین پلی‌ساکاریدهای طبیعی است که اولین بار در سال ۱۸۸۴ شناخته شد. کیتین، دومین زیست‌پلیمر از نظر فراوانی در طبیعت پس از سلولز است که به وسیله بسیاری از موجودات زنده ساخته می‌شود. این ماده، سازنده اصلی دیواره سلولی قارچ‌ها، اسکلت خارجی بندپایانی چون خرچنگ، میگو و حشرات است [۱]. از اوایل دهه ۱۹۹۰ که کیتوسان وارد عرصه‌های دارویی شده است، تیم‌های تحقیقاتی علمی و صنعتی برای ایجاد سامانه جدید درمانی مؤثرتر بر پایه آن‌ها شکل گرفته است. کیتوسان ویژگی امیدوارکننده‌ای به عنوان حامل دارورسانی نشان می‌دهد. در مقایسه با تمام پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر دیگر، تنها کیتوسان ویژگی کاتیونی دارد که آن را منحصر به فرد می‌کند. این خاصیت کاتیونی از حضور گروه آمین نوع اول در پیکره پلیمر کیتوسان ناشی می‌شود که باعث ایجاد خواص مختلفی در سامانه‌های دارورسانی می‌شود [۲]. از جمله خواص کیتوسان، غیرسمیت، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، قابلیت جذب سطحی روی سطوح باردار منفی به دلیل ماهیت پلی‌الکترولیتی کیتوسان در محیط‌های اسیدی، قابلیت تشکیل ژل، خون‌سازگاری، سازگاری با سلول و بافت، پایداری حرارتی و شیمیایی و اثرات ضدقارچی و ضدباکتریایی و همچنین هزینه کم است که آن را برای انواع فرایندهای علمی و مهندسی مناسب می‌سازد [۳]. وزن مولکولی و درجه استیل‌دار شدن از ویژگی‌های اصلی کیتوسان هستند که بر سایر خواص آن مانند انحلال‌پذیری، گرانروی، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و خواص زیست‌شناختی مانند زیست‌چسبندگی و ویژگی‌های ضدباکتری، اثر می‌گذارند [۴]. حضور گروه‌های هیدروکسیل و آمین نوع اول در پیکره کیتوسان، اجازه اصلاح شیمیایی آن را به منظور کنترل خواص فیزیکی می‌دهد. وقتی جزء آب‌گریز با مولکول کیتوسان مزدوج شود، ترکیب دوگانه‌دوست ایجاد شده ممکن است نانوذرات خودتجمعی تشکیل دهد که قادر به کپسوله کردن دارو و تحویل آن به ناحیه هدف هستند [۵]. نانوکامپوزیت کیتوسان با مواد کربنی شامل نانو لوله کربن، گرافیت، گرافن یا ترکیب پلیمر با مواد معدنی مانند روی، نقره، مس و فریت‌ها به دلیل این‌که خواص مناسب‌تری نسبت به پلیمر خالص



شکل ۲ طرح‌واره روش انباشت/رسوب [۹]

سولفات سدیم (sodium sulfate) به صورت قطره‌ای به محلول اسیدی کیتوسان حاوی ماده فعال در سطح تحت هم‌زدن و فراصوت اضافه می‌شود. ذرات با گلو تار آلدهید اتصال عرضی می‌دهند. ذرات تولید شده توسط این روش نسبت به سایر روش‌ها پایداری اسیدی بهتری نشان می‌دهند [۹]. شکل ۲ طرح‌واره این روش سنتز را نشان می‌دهد.

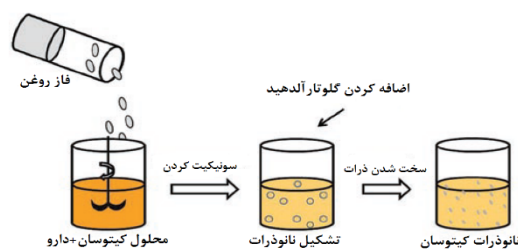
۳-۳ خشک کردن پاششی

خشک کردن پاششی به عنوان روش تهیه تک‌مرحله‌ای نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس این روش بر پایه خشک شدن قطرات در جریانی از هوای داغ است. در این روش ابتدا کیتوسان در محلول اسیداستیک حل می‌شود، پس از آن دارو در این محلول حل یا پراکنده می‌شود و سپس، عامل اتصال عرضی مناسب اضافه می‌شود. این محلول به شکل تعلیق یا امولسیون در جریان هوای داغ به قطرات کوچکی تبدیل می‌شود. تبخیر سریع حلال منجر به تشکیل ذرات جریان آزاد می‌شود. خشک کردن پاششی روشی نسبتاً ارزان قیمت، ساده، سریع، تکرارپذیر و دارای تغییر مقیاس آسان است. یکی از محدودیت‌های این روش، نوع عامل کپسوله‌کننده است که باید در سطح قابل قبولی محلول در آب باشد. از محدودیت‌های دیگر این روش می‌توان به ویژگی‌های حلال اشاره کرد که باید از اشتعال‌پذیری کم و فراریت زیاد برخوردار باشد. متغیرهای مختلف فرایند برای رسیدن به اندازه ذرات مورد نظر باید کنترل شوند. اندازه ذرات به اندازه افشانک، سرعت جریان گاز، سرعت جریان مایع، دمای هوای ورودی و خروجی، میزان اتصال عرضی و نیز خواص کیتوسان مانند وزن

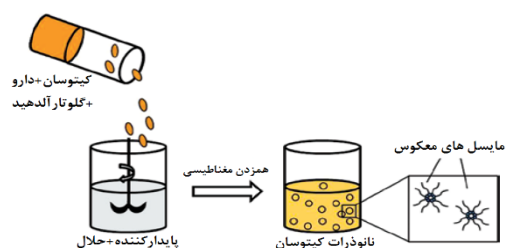
این امولسیون پایدار با اتصال عرضی به وسیله عامل اتصال عرضی مناسب مانند گلو تار آلدهید (glutaraldehyde) به قطرات کوچک جامد تبدیل می‌شوند. اندازه نهایی ذرات محصول علاوه بر سرعت تکان دادن در طول تشکیل امولسیون به میزان عامل اتصال عرضی مورد استفاده در جامد شدن بستگی دارد. از اشکالات این روش این است که روشی خسته‌کننده و پیچیده است و همچنین استفاده از عامل اتصال عرضی درشت، ممکن است واکنش‌های شیمیایی با عامل فعال ایجاد کند. حذف کامل عامل اتصال عرضی واکنش داده نشده در این فرایند دشوار است. در حقیقت مشخص شده است که گلو تار آلدهید سبب ایجاد سمیت می‌شود. بنابراین کاربرد این روش برای به دست آوردن نانوذرات کیتوسان کمی محدود می‌شود [۱۰]. شکل ۱ طرح‌واره این روش سنتز را نشان می‌دهد.

۳-۲ انباشت/رسوب

در این روش از ویژگی فیزیکی-شیمیایی کیتوسان استفاده می‌شود چون کیتوسان در محیط قلیایی نامحلول است، بنابراین وقتی در تماس با محلول قلیایی باشد انباشتگی/رسوب اتفاق می‌افتد. این روش اولین بار برای تهیه میکروکره‌های کیتوسان توسط Berthold به کار رفت [۱۱]. بهبود این روش تولید نانوذرات کیتوسان را قادر می‌سازد. در این روش ذرات توسط افشاندن محلول کیتوسان به محلول قلیایی مانند هیدروکسید سدیم (sodium hydroxide) یا اتان-دی‌آمین (ethane diamine) با استفاده از افشانک هوای فشرده برای ایجاد قطرات توده شده تولید می‌شوند. با تغییر فشار هوای فشرده شده یا قطر اسپری افشانک، اندازه ذرات کنترل می‌شود. با استفاده از عامل اتصال عرضی برای سخت شدن ذرات می‌توان انتشار دارو را کنترل کرد. از مزیت‌های روش انباشت می‌توان به استفاده نکردن از حلال‌های سمی و آلی اشاره کرد. در روش دیگری، محلول

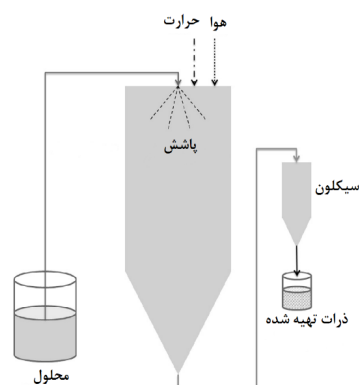


شکل ۱ طرح‌واره روش اتصال عرضی امولسیون [۱۰]



شکل ۴ طرح‌واره روش میسل معکوس [۱۰]

گروه‌های عاملی آمینی است، در محیط اسیدی با دریافت یون هیدروژن، به حالت کاتیونی در آب حل می‌شود. بنابراین، وجود آنیون چندظرفیتی در محیط، بر اساس جاذبه الکتروستاتیکی میان بارهای مثبت و منفی، تشکیل هیدروژل را به وسیله این پلیمر امکان‌پذیر می‌سازد. روش ژل شدن یونی بر اساس تعاملات یونی بین بار مثبت گروه‌های آمین نوع اول کیتوسان و بار منفی گروه‌های پلی‌آنیونی است. سدیم‌تری‌پلی‌فسفات (TPP) پلی‌آنیونی است که به دلیل غیرسمی و چندظرفیتی بودن به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. صمغ عربی (arabic gum) نیز پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار با محل‌های تعاملی زیاد با بار منفی است که برای تعامل با پلیمرهای کاتیونی مانند کیتوسان استفاده می‌شود. در اتصال عرضی فیزیکی نه تنها از عامل اتصال عرضی شیمیایی و عامل امولسیون‌کننده که اغلب سمی هستند استفاده نمی‌شود بلکه مانع صدمه احتمالی به دارو و به ویژه عوامل زیستی می‌شود. در روش ژل شدن یونی برای به دست آوردن کاتیون کیتوسان، کیتوسان در محلول اسیدی حل می‌شود. سپس این محلول به محلول پلی‌آنیونی تحت هم‌زدن ثابت اضافه می‌شود. به دلیل ایجاد کمپلکس بین گونه‌های با بار مخالف، کیتوسان دستخوش ژل شدن یونی شده، به شکل ذرات کروی رسوب می‌کند. از آنجا که ژل شدن، گروه‌های آمین پروتون‌دار شده کیتوسان را شامل می‌شود، کارایی روش به میزان استیل‌زدایی کیتوسان بستگی دارد. به دلیل استفاده از حلال‌های مبتنی بر آب و بدون نیاز به حلال‌های آلی، شرایط ملایم واکنش، ساده و مقرون به صرفه بودن و پایداری بالای ذرات سنتز شده، روش ژل شدن یونی به طور گسترده‌ای برای ساخت نانوذرات کیتوسان استفاده می‌شود. پایداری بالای نانوذرات در روش ژل شدن یونی تا



شکل ۳ طرح‌واره روش خشک کردن پاششی [۱۲]

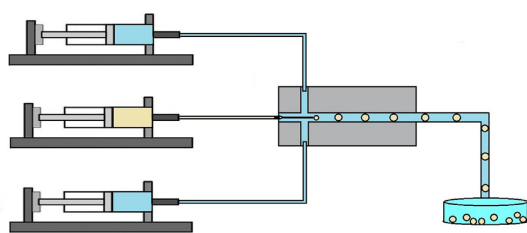
مولکولی و درجه استیل‌زدایی بستگی دارد [۱۲]. شکل ۳ طرح‌واره این روش سنتز را نشان می‌دهد.

۳-۴ میسل معکوس

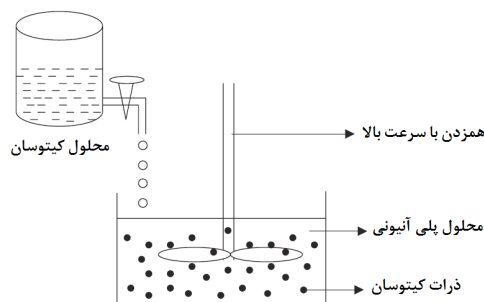
اولین بار Mitra و همکارانش تولید نانوذرات کیتوسان به روش میسل معکوس را گزارش کردند [۱۳]. میسل معکوس مخلوط پایدار ترمودینامیکی از آب، روغن و ماده فعال در سطح است. در این روش، برای تهیه میسل معکوس ماده فعال در سطح در حلال آلی مناسب مانند n-hexane حل می‌شود و بعد به آن محلول آبی حاوی کیتوسان، دارو و گلو تار آلدهید با چرخش ثابت برای جلوگیری از هر گونه کدوری اضافه می‌شود. از مزیت روش میسل معکوس تولید نانوذرات فوق‌العاده کوچک حدود ۱۰۰ nm یا حتی کم‌تر با توزیع اندازه باریک است. از معایب این روش می‌توان جداسازی دشوار نانوذرات و احتیاج به مقادیر زیاد حلال را ذکر کرد [۱۰]. شکل ۴ طرح‌واره این روش سنتز را نشان می‌دهد.

۳-۵ ژل شدن یونی

در میان روش‌های مختلف موجود برای تهیه نانوذرات کیتوسان، روش ژل شدن یونی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با توجه به اینکه روشی غیر سمی است و در آن از حلال آلی استفاده نمی‌شود و همچنین روشی راحت و قابل کنترل است. اولین بار Calvo و همکارانش از روش ژل شدن یونی از طریق تعامل با بار مثبت کیتوسان و بار منفی تری‌پلی‌فسفات (TPP) برای تهیه نانوذرات کیتوسان استفاده کردند [۱۴]. از آنجاکه کیتوسان دارای



شکل ۶ طرح‌واره روش میکروفلوئیدیک [۱۷]



شکل ۵ طرح‌واره روش زل شدن یونی [۹]

۴ نانو کامپوزیت بر پایه کیتوسان

۴-۱ نانو مواد معدنی مغناطیسی

نظریه دارورسانی مغناطیسی توسط Widder برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ معرفی شد [۲۰]. با کاربرد نانوذرات مغناطیسی در دارورسانی می‌توان مسیر دارو را تحت میدان مغناطیسی خارجی برای رهایش در محل‌های مشخص شده کنترل کرد. با توجه به بی‌ثباتی نانوذرات مغناطیسی در محلول‌های آبی، نمی‌توان آن‌ها را به عنوان حامل دارو به تنهایی استفاده کرد. روش مؤثر برای حذف یا به حداقل رساندن این مشکل، استفاده از برخی پوشش‌ها است. نانوذرات کیتوسان با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردشان، یکی از امیدوارکننده‌ترین پوشش‌های محافظتی برای نانوذرات مغناطیسی هستند. نانوذرات مغناطیسی کیتوسان دارای هسته مغناطیسی و پوسته کیتوسان زیست‌تخریب‌پذیر است. هسته مغناطیسی برای رهایش دارو به محل مشخص و پلیمر برای بارگذاری، انتقال و انتشار دارو استفاده می‌شود. به طور کلی نانوذرات مغناطیسی فعالیت شیمیایی بالایی دارند و به راحتی در حضور هوا اکسید می‌شوند، در نتیجه خاصیت مغناطیسی آن‌ها از بین می‌رود. هنگامی که این ذرات مغناطیسی با کیتوسان پوشش داده می‌شوند، نه تنها از اکسید شدن محافظت می‌شوند بلکه منجر به کاهش سمیت، کاهش تجمع و افزایش پایداری می‌شود. جالب توجه است که پوشش کیتوسان علاوه بر محافظت و پایداری ذرات مغناطیسی، به عنوان سطحی برای عامل‌دار کردن بیشتر، با توجه به حضور فراوان گروه‌های آمین، هیدروکسیل و کربوکسیل مورد استفاده قرار می‌گیرد. کیتوسان می‌تواند به آسانی با فرایندهای شیمیایی و فیزیکی به منظور تهیه مشتقات کیتوسان اصلاح شود [۲۱].

حدی به اتصال عرضی یونی بار مثبت کیتوسان با بار منفی پلی‌آنیون مرتبط است [۱۵]. شکل ۵ طرح‌واره این روش سنتز را نشان می‌دهد.

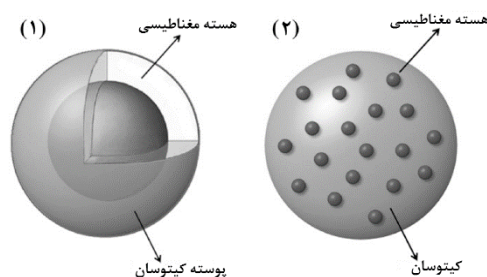
۳-۶ روش میکروفلوئیدیک

کنترل اندازه و توزیع اندازه ذرات کیتوسان برای استفاده به عنوان حامل دارو بسیار مهم است و سرعت انتشار و دوز دارو را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اندازه ایده‌آل، سرعت انتشار بهینه را فراهم می‌کند. توسعه روشی با تکرارپذیری فرایند و تولید ذرات با اندازه یکنواخت و کنترل شده در صنایع دارویی ضروری است. روش میکروفلوئیدیک کنترل اندازه ذرات را فراهم می‌کند و دارای مزایای توزیع اندازه باریک، شکل کروی خوب، فراینده ساده و کم هزینه با توانایی بالا است [۱۶]. با توسعه سریع روش میکروفلوئیدیک تهیه مواد با اندازه، ریزساختار و ترکیب کنترل شده امکان‌پذیر شده است. در سال‌های اخیر محققان کره‌های کیتوسان را با روش میکروفلوئیدیک با موفقیت تهیه کردند [۱۷]. Yang و همکارانش از این روش برای تهیه میکروکره‌های کیتوسان استفاده کردند. آن‌ها میکروکره‌های کیتوسان را با روش اتصال عرضی شیمیایی تهیه کردند [۱۸]. در حالیکه Xu و همکارانش کره‌های کیتوسان بسیار کروی با توزیع اندازه یکنواخت را با روش استخراج حلال تهیه کردند [۱۶]. همچنین Xu میکروکره‌های کیتوسان با ساختار و اندازه کنترل شده را در دستگاه میکروفلوئیدیک به وسیله ترکیب اتصال عرضی شیمیایی و روش استخراج حلال تهیه کردند [۱۹]. آن‌ها همچنین دریافتند که با طولانی شدن زمان جامد شدن، کره‌های کیتوسان کوچکتر و فشرده‌تر می‌شوند. شکل ۶ طرح‌واره این روش سنتز را نشان می‌دهد.

کیتوسان-فلز کاملاً ساده، با اضافه کردن پیش ماده فلز به محلول پلیمر و با کاهش پیش ماده فلزی به دست می آید. نانوذرات فلز به وسیله کاهش شیمیایی نمک فلز با عوامل کاهش دهنده مانند NaBH_4 به دست می آیند. برای اطمینان از کاهش تمام پیش ماده فلزی، مقدار NaBH_4 ده برابر نمک فلز اضافه می شود [۲۵]. به عنوان مثال نانوذرات نقره دارای خاصیت ضدباکتریایی هستند و این ویژگی اساس کاربرد گسترده آن‌ها را تشکیل می دهد. آمیختن نانو ذرات نقره با پلیمر و ساخت نانوکامپوزیت یکی از پرکاربردترین روش های استفاده از آن‌ها به شمار می رود. نانوذرات نقره افزون بر خواص ضدباکتریایی، ویژگی هایی از قبیل اثرهای ضدقارچی و ضدالتهابی، سازگاری با محیط زیست، غیرمحرک و غیرحساسیت‌زا بودن، عدم ایجاد مقاومت در برابر ریزموجودات، مقاومت در برابر گرما و پایداری زیاد دارند. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۵ دانه های هیدروژل نانوکامپوزیت کیتوسان/ نقره با تشکیل درجا نانوذرات نقره با عامل کاهش دهنده NaBH_4 در طی تشکیل اتصال عرضی دانه های هیدروژل کیتوسان با سدیم تری پلی فسفات به عنوان اتصال دهنده تهیه شدند [۲۶].

نانو مواد طلا توجه گسترده ای را به دلیل زیست سازگاری بالا، سمیت کم و واکنش پذیری نسبتاً کم در کاربردهای زیست پزشکی به خود جلب کرده است. نانوذرات طلا در طی سنتز، تمایل به تجمع در شکل های مختلف گل، میله و منشور دارند. نانوگل های طلا کاربرد فوق العاده ای به عنوان حسگر، سلول های خورشیدی و در زمینه دارورسانی و مهندسی بافت دارند. در گزارشی نانوکامپوزیت نانوگل های طلا و کیتوسان متصل شده به گلیکولیک اسید (glycolic acid) را برای کاربردهای دارورسانی و مهندسی بافت، سنتز کردند [۲۷]. طرح واره نانوکامپوزیت گلیکولیک-اسید-g-کیتوسان-نانوگل طلا ترکیب شده با داروی ضدسرطانی سیکلوفسفامید در شکل ۸ نشان داده شده است.

این واقعیت که مس و ترکیبات آن دارای خاصیت ضدباکتریایی است از گذشته تا به امروز امری شناخته شده است. از طرف دیگر، مس در مقایسه با سایر فلزات در حالی که سمیت کمتری برای سلول های زیستی دارد، قدرت بیشتری در از بین بردن ریزموجودات دارد. با این حال، نانوذرات مس با وجود شناخته شده بودن، به میزان کافی مورد بررسی قرار نگرفته اند. فعالیت ضدسرطانی فلزهای مختلفی مانند Ag ، Zn ، Se ، Si ، Cu گزارش شده است. در این میان مس به علت آرایش الکترونی منحصربه فرد و



شکل ۷ ساختار (۱) هسته مغناطیسی پوسته کیتوسان (۲) چند هسته ای مغناطیسی پراکنده به صورت یکنواخت در کیتوسان [۲۲]

همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است روش تهیه منجر به تشکیل نانوذرات مغناطیسی کیتوسان با دو ساختار متفاوت می شود [۲۲]:

(۱) هسته مغناطیسی-پوسته کیتوسان
(۲) چند هسته ای مغناطیسی پراکنده به صورت یکنواخت در کیتوسان

یکی از بزرگترین مزایای تهیه کامپوزیت مغناطیسی با کیتوسان تهیه آسان آن است. گروه های عاملی در سطح ذرات اکسید آهن به آسانی با کیتوسان یا مشتقات آن واکنش می دهند و منجر به ایجاد نانوساختارهای آب دوست می شوند. از لحاظ تاریخی مگنتیت (Fe_3O_4) اولین هسته مغناطیسی استفاده شده در زیست فناوری و پزشکی به عنوان ابزاری برای تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، حامل دارو و درمان تومور است. در کنار آهن انواع دیگر عناصر مانند Mn ، Ni ، Co ، Zn برای تولید فریت با فرمول عمومی MnFe_2O_4 استفاده می شود. در میان فریت های مغناطیسی، فریت Mn کاربردهای فراوانی در پزشکی دارد. مهم ترین ویژگی فریت Mn نفوذپذیری بالا، مضرات کم، پایداری خوب و نفوذپذیری با دما و زمان است. به عنوان مثال در گزارشی در سال ۲۰۱۷ نانوذرات فریت منگنز پوشیده شده با کیتوسان PEG دار شده را برای رهایش داروی ضدسرطانی حساس به pH متوتروکسات (MTX) تهیه و بررسی کردند [۲۳]. به عنوان مثالی دیگر در سال ۲۰۱۶ نانوذرات (Mn ، Zn) Fe_2O_4 پایدار شده با کیتوسان و بارگذاری شده با داروی ضد سرطان دکسوروبیسیکسین (DOX) را تهیه کردند [۲۴].

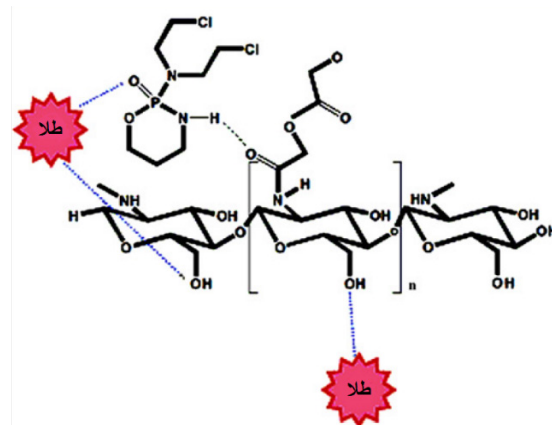
۴-۲ نانو مواد معدنی غیر مغناطیسی

نانو کامپوزیت های مختلف کیتوسان-فلز از جمله نقره، طلا، پلاتین، پالادیم و... تهیه شده اند. تهیه نانو کامپوزیت

عالی، گسترش یافته است. تغییرات سطح اکسیدگرافن برای ساخت سامانه رهایش مؤثر به منظور بهبود بارگذاری دارو و زیست‌سازگاری بسیار مهم است. در این میان پلیمر کیتوسان، پلی ساکاریدی کاتیونی و طبیعی با خواص زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری بهتر در مقایسه با سایر پلیمرهای کاتیونی است. در مقایسه با اکسیدگرافن، کامپوزیت اکسیدگرافن-کیتوسان اندازه کوچک‌تر، بارسطحی مثبت و سمیت کم‌تری دارد. به عنوان مثال در مطالعه‌ای دیگر در سال ۲۰۱۷ سامانه رهایش جدید CpG ODN_s (cytosin phosphate Gunin oligodeoxynucleotides) بر پایه کامپوزیت اکسیدگرافن-کیتوسان را توسعه دادند.

CpG ODN_s پاسخ ایمنی ذاتی را فعال می‌کند و توانایی قوی به عنوان عامل ایمنی درمانی در برابر بیماری‌های مختلف نشان می‌دهد. بنابراین CpG ODN_s به عامل ایمنی درمانی امیدوارکننده‌ای در برابر بیماری‌های مختلف از جمله سرطان، حساسیت و انواع بیماری‌های عفونی تبدیل شده است [۲۹]. طرح‌واره اکسیدگرافن-کیتوسان برای رهایش CpG ODN_s در شکل ۹ نشان داده شده است.

نانولوله کربنی (CNT) با توجه به خواص فیزیکی، شیمیایی و الکتریکی منحصربه‌فرد مانند وزن خیلی سبک، فضای داخلی توخالی، مساحت سطح بالا، توانایی کپسوله کردن بالای دارو و قابلیت بالای نفوذ به سلول به عنوان حامل دارورسانی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال کاربرد نانولوله کربنی اصلاح نشده به دلیل پراکندگی ضعیف در اکثر حلال‌های آبی و واکنش‌های نامطلوب محدود می‌شود. بنابراین اصلاح نانولوله کربنی برای بهبود حلالیت و زیست‌سازگاری آن‌ها مورد بهره‌برداری قرار گرفته است. در میان رویکردهای متداول، اصلاح نانولوله کربنی با کیتوسان از طریق تبادل الکتروستاتیکی انجام شده است. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۷ گزارشی ارائه شد که در آن

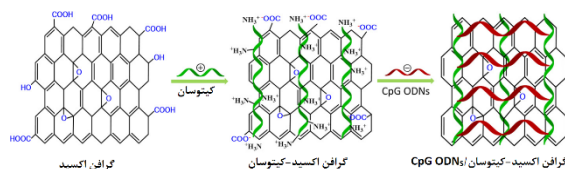


شکل ۸ نانوکامپوزیت گلیکولیک‌اسید-g-کیتوسان-نانوگل طلا ترکیب شده با داروی ضدسرطانی سیکلوفسفامید [۲۷]

مشارکت به عنوان عاملی مؤثر در چرخه اکسایش-کاهش آنزیم‌ها یکی از عناصر جالب است. نقش ضدسرطانی ترکیبات مس مانند CuO و CuS و ... بررسی شده است. اما تحقیقات کمی روی کمپلکس فلزی-آلی برای ارزیابی کارایی آن به عنوان عوامل ضدسرطانی انجام شده است. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۶ کمپلکس بیس (پنتان ۲،۴،۶ دی اون) مس (Cu acac) (II) کپسوله شده در نانوذرات کیتوسان را تهیه کردند. Cu(acac) شباهت ساختاری بسیاری به ترکیب ۳،۱ دی کتوکومین (1,3 di-keto curcumin) دارد. ترکیب ۳،۱ دی کتوکورکومین به عنوان عامل ضدسرطان خوب شناخته شده است [۲۸].

۴-۳ نانو مواد کربنی

تحقیقات روی نانومواد کربنی شامل نانولوله کربنی، گرافیت، گرافن و ... به دلیل خواص مکانیکی منحصربه‌فرد آن‌ها مورد توجه است. بنابراین با ایجاد مواد کامپوزیت از کربن و پلیمر طبیعی می‌توان از مزایای هر دو ماده بهره برد. به عنوان مثال اکسیدگرافن (GO) نانو ماده دو بعدی تهیه شده از گرافیت طبیعی است. این ماده مساحت سطح زیاد، خواص مکانیکی قابل قبول و چگالی کمی دارد و همچنین دارای هدایت الکتریکی بسیار عالی و استحکام خوبی است. در سال‌های اخیر کاربرد اکسیدگرافن در زمینه‌های زیست‌پزشکی به ویژه دارورسانی به دلیل خواص جذابی مانند مساحت سطح بزرگ و پایداری آبی



شکل ۹ تهیه نانوکامپوزیت گرافن اکسید-کیتوسان برای رهایش CpG ODN_s [۲۹]

۵ نتیجه گیری

سامانه‌های دارورسانی و رهایش هدفمند دارو به منظور کاهش عوارض جانبی و انتشار کنترل شده دارو، رو به توسعه است. نانوذرات کیتوسان حامل مناسبی برای عمده داروها هستند. در این زمینه نانو کامپوزیت‌های بر مبنای کیتوسان در طی سال‌های اخیر به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال مطالعات بیشتری در محیط طبیعی و بدن بیمار لازم است؛ زیرا بیشتر مطالعات انجام شده در محیط‌های برون تنی انجام شده‌اند. امید است این سامانه‌ها نسبت به گذشته وضعیت تجاری بهتری پیدا کنند.

کیتوسان-فولات (CS-FA) را به عنوان پلیمری برای ترکیب با نانولوله کربنی به عنوان حامل دارورسانی مناسب برای داروی ضد سرطانی DTX انتخاب کرده‌اند. گیرنده‌ی FA در سطح اپیتلیال انواع سلول سرطانی مانند ریه، روده و کلیه و... بیان می‌شود. ترکیب دارو با FA توانایی جذب و هدف‌گیری آن‌ها را افزایش می‌دهد. مسیر اصلی وارد شدن ترکیب در سلول‌های سرطانی عمدتاً از طریق لیگاندهای FA هستند زیرا این گیرنده‌ها روی سلول‌های سرطانی در مقایسه با سلول‌های سالم افزایش می‌یابد. بنابراین CS-FA را بر اساس عدم سمیت و زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری برای ترکیب با نانولوله کربنی انتخاب کرده‌اند [۳۰].

مراجع

1. Bajaj M., Winter J., and Gallert C., Effect of Deproteination and Deacetylation Conditions on Viscosity of Chitin and Chitosan Extracted from Crangon Crangon Shrimp Waste, *Biochemical Engineering Journal*, 56, 51-62, **2011**.
2. Bernkop-Schnürch A., and Dünnhaupt S., Chitosan-based Drug Delivery Systems, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 81, 463-469, **2012**.
3. Vaghari H., Jafarizadeh-Malmiri H., Berenjjan A., and Anarjan, N., Recent Advances in Application of Chitosan in Fuel Cells, *Sustainable Chemical Processes*, 1, 16, **2013**.
4. Pillai C. K. S., Paul W., and Sharma C. P., Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation, *Progress in Polymer Science*, 34, 641-678, **2009**.
5. Prabakaran M., Chitosan Derivatives as Promising Materials for Controlled Drug Delivery, *Journal of Biomaterials Applications*, 23, 5-36, **2008**.
6. Al Sagheer F. A., Al-Sughayer M. A., Muslim S., and Elsabee M. Z., Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from Marine Sources in Arabian Gulf, *Carbohydrate Polymers*, 77, 410-419, **2009**.
7. Ohya Y., Shiratani M., Kobayashi H., and Ouchi T., Release Behavior of 5-fluorouracil from Chitosan-gel Nanospheres Immobilizing 5-fluorouracil Coated with Polysaccharides and their Cell Specific Cytotoxicity, *Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry*, 31, 629-642, **1994**.
8. Wang J. J., Zeng Z. W., Xiao R. Z., Xie T., Zhou G. L., Zhan X. R., and Wang S. L., Recent Advances of Chitosan Nanoparticles as Drug Carriers, *International Journal of Nanomedicine*, 6, 765, **2011**.
9. Agnihotri S. A., Mallikarjuna N. N., and Aminabhavi T. M., Recent Advances on Chitosan-based Micro-and Nanoparticles in Drug Delivery, *Journal of Controlled Release*, 100, 5-28, **2004**.
10. Grenha A., Chitosan Nanoparticles: a Survey of Preparation Methods, *Journal of drug targeting*, 20, 291-300, **2012**.
11. Berthold A., Cremer K., and Kreuter J. S. T. P., Preparation and Characterization of Chitosan Microspheres as Drug Carrier for Prednisolone Sodium Phosphate as Model for Anti-inflammatory Drugs, *Journal of Controlled Release*, 39, 17-25, **1996**.
12. Estevinho B. N., Rocha F., Santos L., and Alves A., Microencapsulation with Chitosan by Spray Drying for Industry Applications—A review, *Trends in Food Science & Technology*, 31, 138-155, **2013**.
13. Mitra S., Gaur U., Ghosh P. C., and Maitra A. N., Tumour Targeted Delivery of Encapsulated Dextran–Doxorubicin Conjugate Using Chitosan Nanoparticles as Carrier, *Journal of Controlled Release*, 74, 317-323, **2001**.
14. Calvo P., Remunan-Lopez C., Vila-Jato J. L., and Alonso M. J., Novel Hydrophilic Chitosan-Polyethylene Oxide Nanoparticles as Protein Carriers, *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 125-132, **1997**.
15. Anandhakumar S., Krishnamoorthy G., Ramkumar K. M., and Raichur A. M., Preparation of Collagen Peptide Functionalized Chitosan Nanoparticles by Ionic Gelation Method: An Effective Carrier System for Encapsulation and Release of Doxorubicin for Cancer Drug Delivery, *Materials Science and Engineering: C*, 70, 378-385, **2017**.
16. Xu J. H., Li S. W., Tostado C., Lan W. J., and Luo G. S., Preparation of Monodispersed Chitosan Microspheres and in Situ Encapsulation of BSA in a co-axial Microfluidic Device, *Biomedical Microdevices*, 11, 243-249, **2009**.
17. Xu J., Xu X., Zhao H., and Luo G., Microfluidic Preparation of Chitosan Microspheres with Enhanced Adsorption Performance of Copper (II), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 183, 201-210, **2013**.

18. Yang C. H., Huang K. S., Lin P. W., and Lin Y. C. Using a Cross-flow Microfluidic Chip and External Crosslinking Reaction for Monodisperse TPP-Chitosan Microparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124, 510-516, **2007**.
19. Xu J. H., Zhao H., Lan W. J., and Luo G. S. A novel Microfluidic Approach for Monodispersed Chitosan Microspheres with Controllable Structures, *Advanced Healthcare Materials*, 1, 106-111, **2012**.
20. Widder K. J., Senyei A. E., and Scarpelli D. G., Magnetic Microspheres: A Model System for Site Specific Drug Delivery in Vivo, *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 158, 141-146, **1978**.
21. Elmizadeh H., Khanmohammadi M., Ghasemi K., Hassanzadeh G., Nassiri-Asl, M., and Garmarudi A. B., Preparation and Optimization of Chitosan Nanoparticles and Magnetic Chitosan Nanoparticles as Delivery Systems Using Box-Behnken Statistical Design, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 80, 141-146, **2013**.
22. Reddy D. H. K., and Lee S. M., Application of Magnetic Chitosan Composites for the Removal of Toxic Metal and Dyes from Aqueous Solutions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 201, 68-93, **2013**.
23. Karimi Z., Abbasi S., Shokrollahi H., Yousefi G., Fahham M., Karimi L., and Firuzi O., Pegylated and Amphiphilic Chitosan Coated Manganese Ferrite Nanoparticles for pH-sensitive Delivery of Methotrexate: Synthesis and Characterization, *Materials Science and Engineering: C*, 71, 504-511, **2017**.
24. Montha W., Maneeprakorn W., Buatong N., Tang I. M., and Pon-On W., Synthesis of Doxorubicin-PLGA Loaded Chitosan Stabilized (Mn, Zn) Fe₂O₄ Nanoparticles: Biological Activity and pH-Responsive Drug Release, *Materials Science and Engineering: C*, 59, 235-240, **2016**.
25. Huang H., Yuan Q., and Yang X., Preparation and Characterization of Metal-Chitosan Nanocomposites, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 39, 31-37, **2004**.
26. Yadollahi M., Farhoudian S., and Namazi H., One-pot Synthesis of Antibacterial Chitosan/Silver Bio-Nanocomposite Hydrogel Beads as Drug Delivery systems, *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 37-43, **2015**.
27. Kumari S., and Singh R. P., Glycolic Acid-g-Chitosan-Gold Nanoflower Nanocomposite Scaffolds for Drug Delivery and Tissue Engineering, *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 878-883, **2012**.
28. Pramanik A., Laha D., Dash S. K., Chattopadhyay S., Roy S., Das D. K., ... and Karmakar P., An in-vivo Study for Targeted Delivery of Copper-Organic Complex to Breast Cancer Using Chitosan Polymer Nanoparticles, *Materials Science and Engineering: C*, 68, 327-337, **2016**.
29. Zhang H., Yan T., Xu S., Feng S., Huang D., Fujita M., and Gao X. D., Graphene Oxide-Chitosan Nanocomposites for Intracellular Delivery of Immunostimulatory CpG Oligodeoxynucleotides, *Materials Science and Engineering: C*, 73, 144-151, **2017**.
30. Singh R. P., Sharma G., Singh S., Bharti S., Pandey B. L., Koch B., and Muthu M. S., Chitosan-Folate Decorated Carbon Nanotubes for Site Specific Lung Cancer Delivery, *Materials Science and Engineering: C*, 77, 446-458, **2017**.

انجمن چسبندگی

The Society of Adhesion

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

تاریخچه انجمن

شکل‌گیری سازمانی انجمنی که بر مباحث مختلف چسبندگی تمرکز داشته باشد اولین بار توسط چند دانشمند نامی آن زمان در کنفرانس پژوهش گوردون سال ۱۹۷۷ در ایالات متحده صورت گرفت. در سال ۱۹۷۸، نتیجه این تلاش منجر به حذف عنوان «گروه علوم چسبندگی» شد که تا آن زمان در جذب نیروی‌های علاقه‌مند و متخصص موفقیت چندانی به دست نیاورده بود. تا آن تاریخ علوم چسبندگی منحصر به شیمی و مکانیک شکست بود و شرایط جدید ضرورت ایجاد انجمنی، چند بعدی و چند نظامه که «پدیده چسبندگی» را از کلیه جهات علمی و فناوری بیان کند، ایجاد می‌نمود.

مؤسس اصلی آن پروفسور آلن گنت (Alen Gent) از دانشگاه آکرون آمریکا بود که سازمان‌دهی تشکیلاتی انجمن را صورت داد و با جذب اعضای فعال و گسترش فعالیت‌های علمی و اجرایی انجمن در چهارچوب اساسنامه آن موجبات شکوفایی بیش از پیش آن شد. این انجمن از بدو فعالیتش مبادرت به چاپ مقالات سمینارها و خبرنامه‌های تخصصی کرد. در سال‌های آغازین تمرکز انجمن بر نهادینه کردن روش‌های کاری و عملیات اجرایی متمرکز بود که بتواند هویت قانونی آن و موجودیت انجمن را در کشور ایالات متحده از ابعاد گوناگون بشناساند. تشکیل جلسات مرتب سالیانه و نیز جلسات متعدد غیر رسمی فرصت‌های خوبی در جذب اعضای علمی، صنعتی و دانشجویان جوان به وجود آورد. در بین اعضای موثر آن زمان تا سال ۲۰۱۲ تعداد ۱۷ نفر متخصص مشهور به چشم می‌خوردند. سمینارهای سالیانه گاهی تا ۵ روز به طول می‌انجامید و شرکت دانشمندان و متخصصان بین‌المللی از کشورهای فرانسه، ژاپن، بریتانیا، آلمان غربی و سوئیس هویت جهانی را به آن بخشید، تا جایی که تعداد مقالات ارائه شده از ۴۰ مقاله به ۲۰۰ مقاله رسید. حق عضویت دانشجویی کاهش

یافت و جوایز خاص برای بهترین مقاله‌های ارائه شده در نظر گرفته می‌شد. این فعالیت‌ها همچنان با شرکت کشورهای بیشتری در داخل و خارج آمریکا ادامه دارد.

شاخه‌های علمی انجمن

اولین شاخه علمی شکل گرفته داخلی انجمن بنام «چسبندگی ذره» بود. سپس دو شاخه دیگر که از شاخه‌های اصلی علمی انجمن بود تا سال ۲۰۰۷ تشکیل شد. این سه شاخه اصلی همچنان باقی است.

۱ شاخه چسبندگی ذره

بحث چسبندگی ذرات روی سطوح از ابتدای امر تا بحال از موارد بسیار مهم علمی و فناوری محسوب می‌شود، که در صنعت چاپ و تکثیر و الکترونیک کاربرد دارد. از ۱۹۹۴ تا بحال عمده مباحث ارائه شده چسبندگی ذرات عبارتند از:

- طراحی محل اتصال
از ۲۰۰۷ شاخه‌های یاد شده به بخش‌های ذیل در اساسنامه انجمن تبدیل شد:
- بخش چسب‌های نرم
- بخش چسب‌های ساختاری
- بخش زیست چسبندگی

در بخش چسب‌های نرم موضوعاتی شامل سنتز، کاربردها، ارتباط ساختار-خواص، رئولوژی، پوشش‌دهی، آزمون، پیش‌بینی عملکرد، فرمول‌بندی، نظریه‌های چسب‌های فشار حساس مطرح است که این موارد فاصله بین مطالعات دانشگاهی و صنعت را کم کرده است.

در بخش چسب‌های ساختاری علاوه بر سنتز و توسعه چسب‌های ساختاری، به بحث فصل مشترک سطوح چسب ساختاری، رفتار مکانیکی چسب‌های ساختاری، خواص بین سطحی در دراز مدت و پایداری خواص چسب‌های ساختاری، پیش‌بینی طول عمر و خواص چسب ساختاری و مدل‌سازی چسب‌های ساختاری و خواص و طراحی چسب ساختاری اتصالات و مفصل‌ها پرداخته می‌شود.

در بخش زیست چسبندگی به مباحث چسب‌های زیست پزشکی، بافت، سلول یا چسبندگی زیست مولکولی، تشخیص و تشریح پدیده چسب طبیعی و زیست شبیه‌سازی یا طراحی زیست‌الگویی، شناسایی زیست چسبندگی، روش‌های توسعه آزمون تمرکز دارد.

انتخاب بهترین مقاله و اعطای جوایز

جوایز انجمن چسبندگی مقالات ارائه شده در سمینارها و کنفرانس‌ها به کارهایی اختصاص می‌یابد که از کیفیت خوب علمی و ارائه قوی برخوردارند سهم قابل توجهی در پیشرفت و فهم عمیق تر این رشته داشته باشند.

معیارهای مهم کسب امتیاز برتری به شرح زیر است:
- سهم علمی که فهم و درک ما را نسبت به پدیده چسبندگی و یا فناوری آن و صنعت چسب داشته باشد.
- تشخیص دستاورد مقاله در مقیاس جهانی.

امر مسلم اینکه همه مقالات می‌توانند در تصمیم‌گیری مقالات برجسته وارد شوند و برای ارائه دهنده اجباری نیست که عضو انجمن باشد.

از سال ۱۹۸۵ انجمن چسبندگی اقدام به تامین حمایت مالی دانشجویان برای شرکت در سمینارهای سالیانه کرده است که شرکت و علاقه‌مندی بسیاری از دانشجویان در

- چسبندگی ذرات - ذرات
- رسوب ذرات و برطرف‌سازی آن‌ها
- پاک کردن سطوح
- برهم‌کنش‌های تریبو الکترونیک (Triboelectronics)
- جذب الکتروستاتیکی و الکترومغناطیسی ذرات به سطوح
- نظریه چسبندگی ذرات و اندازه‌گیری‌ها
- کلوئیدها و انبوه‌ها
- سایش و فرسایش

۲ شاخه چسب‌های فشار حساس

چسب‌های فشار حساس مواد نرم چکش‌خواری هستند که کاربردهای فراوانی در زندگی روزمره دارند. این شاخه انجمن در سال ۱۹۹۵ شکل گرفت و در سمینار و نشست‌های ۱۹۹۶ تعداد قابل توجهی مقاله به جنبه‌های مختلف این مبحث پرداختند. این شاخه رابطه بین ساختار-خواص، مواد جدید، سنتز و شناسایی آن‌ها را پوشش می‌دهد.

از مباحث اصلی این شاخه به موارد زیر می‌توان اشاره کرد:
- پیشرفت در سنتز (مونومرها، افزودنی‌ها و پلیمرهای جدید)

- رابطه بین ساختار و خواص / مواد و شناسایی بین سطحی
- پیشرفت در فناوری (پوشش‌دهی، پخت و آستردهی)

- روش‌های آزمون جدید / پیش‌بینی عملکردها
- رهایش مواد و سازوکارها (آستردهی، چسبندگی ضعیف - پشت چسب)

- کاربردهای جدید
- نظریه‌ها و عملکرد چسب‌های فشار حساس

۳ شاخه چسب‌های ساختاری

اگرچه از سال ۱۹۷۸ ارائه مقالات روی موضوع چسب‌های ساختاری ادامه داشت ولی این شاخه در سال ۲۰۰۳ رسماً اعلام موجودیت کرد. از مباحث این شاخه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- سنتز / توسعه
- بین سطوح و چسب
- رفتار مکانیکی
- روابط بین ساختار و خواص
- ماهیت بین سطحی در دراز مدت و پایداری خواص
- پیش‌بینی خواص دائمی (دراز مدت)
- مدل‌سازی

رشته‌های کلیدی این انجمن را افزایش داده است.

انتخابات هیئت مدیره

انجمن چسبندگی از بدو فعالیتش از سال ۱۹۷۸ تا کنون هر دو سال یکبار انتخابات هیئت مدیره و رئیس آن را اجرایی کرده است. رئیس فعلی انجمن دکتر آناند ژاگوتا

(Anand Jagota) است که از سال ۲۰۱۶ فعالیت خود را آغاز کرده است. در تارنمای انجمن چسبندگی فعالیت‌های برجسته اعضای انجمن و صنایع مرتبط و دستاوردهای آنان تشریح شده است و برنامه‌های کلان انجمن در جذب اعضا و تخفیف حق عضویت دانشجویان و سایر فعالیت‌ها با هدف ارتقای هرچه بیشتر کیفی و کمی انجمن آمده است.



لیاكا
 تامین کننده کامپاندهای تخصصی
 جهت صنایع سیم و کابل
 انواع کامپاندهای:
PVC, XLPE, HFFR



Head office : NO , 18 , hasti alley, after parkway bridge, vali-asr ave,
 Tel : (+9821) 22669500 - 510 - 511 Fax : (+9821) 22028427
 Tehran - Iran P.O BOX : 19656-13311
 Factory Tel : (+9886) 42347098 & 7013 Fax : (+9886) 42347099
 Email : Liaka @ kei .co.ir



نیرومند پلیمر پارس

ما پلاستیک ها

را تقویت می کنیم

تولید کننده انواع کامپاندهای مهندسی و تقویت شده

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

تولید کننده انواع پلیمرهای مهندسی
 بر اساس نیاز مشتری

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



برنا باتری

محصولی با کیفیت عالی شایسته هر ایرانی



شرکت مشاور فنی و مهندسی رویان پلیمر آریا

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



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



ZR
ROYAN POLYMER ARIA Co



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

کفپوش، ممبران صنعتی، لایه های
رنگ پلاستیک و نیمه پلاستیک
کمیته های پایه آب
رنگ نمای پایه آب ساختمان
عایق سفید مام
پوشش کرومیت نما
آمار موکت و فرش
منسوجات دیفانگه و لایه
چسب چوب
چسب کارتن

رزین های استایرن اکریلیک پایه آب
رزین های اکریلیک خاص پایه آب
رزین های کوپلیمر وینیل استات
رزین های هموپلیمر وینیل استات

RS
رزین سازان
تولید کننده هر آنچه شما بخواهید می توانیم

دفتر فروش: تهران، پونک، سردار جنگل، پلاک ۳ از چهارراه
گلستان، خیابان غروی شرقی، کوچه نسترن، پلاک ۳
تلفن: ۴۴۸۹۲۳۵-۴۵ فکس: ۴۴۴۱۱۳۱
www.resinsazan.com sales@resinsazan.com

شرکت
گسترش
انرژی
پاسارگاد

BEC
شرکت بین انرژی سرآمد (بهین بهین)
www.behin.co

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

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

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

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

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

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

تلفن: ۴-۲۰۵۷۷۲-۲۶ (۰۲۱) دورنگار: ۰۸۵۳-۲۲۰۱ (۰۲۱)
رایانامه: info@behin.co
نشانی: خیابان ولیعصر، روبروی پارک ملت، برج ملت، طبقه ۴، واحد ۶