



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال چهارم، شماره ۱
شماره پیاپی ۱۳، بهار ۱۳۹۸، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه |

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوکبی

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

فهرست مطالب |

... سخن نخست « ۳

... مقالات علمی «

مروری کوتاه بر تأثیر نوع و غلظت کاتالیزور پخت ۵

محسن آذرگون، عباس کبریت‌چی، موسی نظری

تعیین پارامترهای جریان‌یابی در سیالات دارای ۱۷

حسین مهدوی، علی اکبر طرلانی، مهدی گل‌ریز

چاپگرهای سه بعدی با فناوری ساخت رشته‌های ۲۷

امیر شمس، حامد قمی

مروری بر قالب‌گیری درشت‌مولکول‌ها ۳۵

سید محمدرضا میلانی حسینی، بیتا یاراحمدی، نصیبه سعیدزاده امیری

پوشش نوین بدنه خودروها ۴۳

احمد ربیعی، طاهره طاهرزاده لاری

لاستیک سبز؛ استایرن-بوتادین محلولی ۵۷

محمدرضا جوزق کار، فرشید ضیائی، مهرداد جلیلیان

... معرفی انجمن‌ها «

آموزش پلیمر در دانشگاه‌های دولتی مالزی ۶۹

هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

..... ۷۵

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مجید غیاث

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

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

امروزه، بیش از ۳۹ درصد وزنی پلاستیک‌های تولیدی در صنایع بسته‌بندی استفاده می‌شوند و جهت گیری بازار مصرف نشان دهنده این امر است که بسته‌بندی محصولات به ویژه محصولات غذایی از بسته‌بندی‌های سستی به سمت بسته‌بندی‌های نوین با رویکرد افزایش ایمنی، طول عمر، حفظ عطر و طعم مواد غذایی میل کرده است. از طرف دیگر، استانداردهای اجباری جدید استفاده از پلاستیک‌ها را در بسته‌بندی‌های متداول محدود کرده، حساسیت بسیار بیشتری نسبت به ایمنی بسته‌بندی‌ها، حفظ محیط زیست و امکان بازیافت آن‌ها به وجود آورده است. با این تفصیلات، پلیمرهای مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن و یا افزودنی‌های مورد استفاده در این صنعت مانند پایدارکننده‌های حرارتی، کمک‌فرایندها و رنگ‌دانه‌ها با اعمال استانداردها و دستورالعمل‌های جدید که منتهی به تغییر نگرش بازار مصرف شده است، تحت تاثیر و تهدید مضاعف قرار خواهند گرفت.

ایجاد قابلیت‌های جدید در بسته‌بندی‌ها نظیر گذردهی کنترل شده گازها، بهبود کارایی و کاهش مهاجرت افزودنی‌های مورد استفاده در پلیمرها مانند رنگدانه‌ها، پایدارکننده‌های حرارتی، ترکیبات ضد مه و پایدارکننده‌ای نوری از الزامات آینده صنعت بسته‌بندی است. از آنجا که تولید پلی‌الفین‌ها مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، مهم‌ترین تولیدات پتروشیمیایی ایران را شامل می‌شوند، این بخش از صنعت و زنجیره ارزش افزوده متصل به آن بیشترین تاثیر را از این تغییرات پذیرا خواهد شد و نیاز بازار به این خانواده از محصولات تحت تاثیر عمده قرار خواهد گرفت و لذا آینده امید بخش این صنعت در گرو تلاش‌های کاربردی و ملموس پژوهشگران در دانشگاه‌ها و مراکز پژوهشی کشور و ارتباط تنگاتنگ آنان با صنایع پتروشیمی و مخصوصاً با صنایع پایین دستی است.

دکتر شروین احمدی

عضو هیئت تحریریه

واژه‌های کلیدی:

عمر کاربری
کاتالیزور پخت
مقدار R
گرانروی
کامپوزیت

مروری کوتاه بر تأثیر نوع و غلظت کاتالیزور پخت و نسبت NCO/OH بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل

محسن آذرگون^۱، عباس کبریت‌چی^{۲*}، موسی نظری^۳

۱ کارشناس ارشد پیش‌رانه جامد

۲ دکتری مهندسی پلیمر، استادیار گروه مهندسی شیمی

۳ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی

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

چکیده ...

عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی، نقش تعیین‌کننده‌ای در سهولت فرایند تولید و کیفیت خواص نهایی محصول دارد. دو مولفه موثر در تعیین عمر کاربری، غلظت عامل پخت (نسبت NCO/OH) و مقدار کاتالیزور پخت است. در این مقاله اثر مقادیر مختلف کاتالیزور پخت و مقادیر مختلف R (نسبت NCO/OH) بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB از مراجع علمی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. بررسی‌های انجام شده در این کار نشان داده با افزایش مقدار کاتالیزور پخت؛ سرعت افزایش گرانروی کامپوزیت پرانرژی بیش‌تر می‌شود. همچنین با افزایش مقدار R از ۰/۸ تا ۱ سرعت افزایش گرانروی کامپوزیت پرانرژی زیاد می‌شود و مقدار عمر کاربری کاهش می‌یابد. نکته جالب اینکه با افزایش بیشتر R، از ۱ تا ۱/۱ سرعت افزایش گرانروی نسبت به R=۱ برخلاف انتظار کاهش و عمر کاربری افزایش می‌یابد. کامپوزیت پرانرژی بر پایه عامل پخت IPDI دارای دو مرحله مجزای افزایش گرانروی و با دو ثابت سرعت متفاوت است. این امر به حضور دو نوع گروه ایزوسیانات با واکنش‌پذیری متفاوت در ساختار مولکولی این عامل پخت نسبت داده می‌شود. در این مطالعه اثر کاتالیزورهای پخت TECH و DBTDL، FeAA، TEB بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی بر پایه HTPB بررسی و با یکدیگر مقایسه شده است. همچنین از طریق معادلات کسینجر و اوزاوا، مقدار انرژی فعال‌سازی در سامانه‌های با انواع کاتالیزور پخت قابل ارزیابی و مقایسه است. بر این اساس، در بین کاتالیزورهای پخت مورد بررسی، DBTDL دارای کم‌ترین میزان انرژی فعال‌سازی است و در نتیجه سرعت پخت پلی‌یورتان را به میزان بیش‌تری افزایش می‌دهد و عمر کاربری آن کم‌تر است. همچنین با توجه به مطالعات صورت گرفته، برای دستیابی به پخت مناسب سامانه‌های پلی‌یورتان داشتن عمر کاربری مناسب، مقدار R برابر با پیشنهاد می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

کامپوزیت پرانرژی بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB (Hydroxylterminated Polybutadiene شامل سامانه پیونددهنده (Binder) پلیمری، مواد افزودنی، پودر (Aluminum) به‌عنوان سوخت فلزی و پودر AP (Ammonium Perchlorate) به‌عنوان اکسیدکننده به‌صورت گسترده در سامانه‌های مختلف به کار می‌روند [۱]. فرایند اختلاط کامپوزیت‌های پرانرژی در دو مرحله انجام می‌شود؛ در فاز پیش اختلاط تمام مواد تشکیل‌دهنده به‌جز عامل پخت در زمان مشخص مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم، عامل پخت افزوده می‌شود. از آنجا که واکنش پخت پس از افزودن عامل پخت آغاز می‌شود، زمان بهینه فرایند ریخته‌گری پس از این مرحله محدود می‌شود [۲]. دوغاب کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب بر پایه HTPB باید در پایان اختلاط، گرانیروی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به سهولت انجام گیرد. مدت‌زمان موجود برای ریخته‌گری مناسب کامپوزیت پرانرژی پس از افزودن عامل پخت را عمر کاربری (Pot life) گویند [۳]. گرانیروی پایین دوغاب کامپوزیت پرانرژی جامد باعث همگن شدن مواد تشکیل‌دهنده در دوغاب کامپوزیت پرانرژی می‌شود. عمر کاربری طولانی برای سامانه پیونددهنده HTPB به‌منظور سهولت فرایند پذیری و تولید دانه (Grain) بدون نقص به خصوص در مقیاس‌های بزرگ ضروری است [۴]. شبکه پلی‌یورتانی از طریق ایجاد واکنش اتصالات عرضی و پلیمر شدن مرحله‌ای HTPB با ایزوسیانات در سامانه پیونددهنده، ساختار کامل برای کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب را فراهم می‌کند. لذا بررسی عوامل مؤثر بر عمر کاربری سامانه پیونددهنده، می‌تواند به درک زمان رسیدن به عمر کاربری بهینه کامپوزیت پرانرژی کمک کند [۵].

عوامل مؤثر بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب بر پایه HTPB به‌طور جدی از سال ۱۹۷۶ مورد مطالعه قرار گرفت [۶]. عوامل مؤثر بر عمر کاربری، نظیر کاتالیزور پخت، دما، عامل پخت، مقادیر R، کاتالیزور، اثر سیس و ترانس و گروه وینیلی رزین، سرعت و زمان هم‌زدن، اندازه ذرات بار جامد، توزیع اندازه ذرات آمونیوم پرکلرات (AP)، آلومینیوم (Al)، نرخ بارپذیری جامد، نوع یا مقدار نرم‌کننده و ... توسط محققان و پژوهشگران مورد مطالعه قرار گرفته است

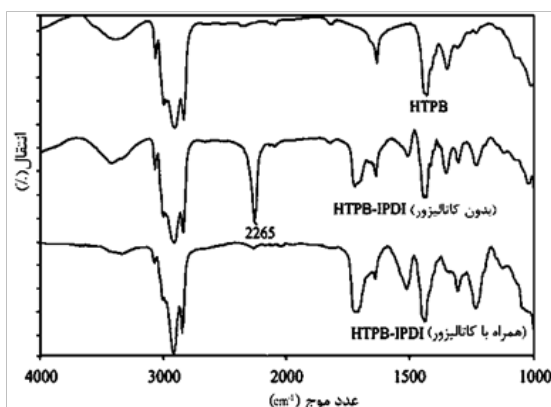
[۷-۱۰]. در میان این عوامل مؤثر بر عمر کاربری، نسبت NCO/OH، نوع و مقدار کاتالیزور پخت به دلیل اهمیت و تأثیر به‌سزایی که در پخت شدن و سرعت سینتیکی فرایند پخت دارد، مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است.

۲ تأثیر نوع کاتالیزور پخت بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب بر پایه

HTPB

تأثیر دو کاتالیزور پخت (Dibutyl tin diluarate) (DBTDL) و (Feric acetyl acetate) (FeAA) در واکنش پخت توسط کورابینا (Korah Bina) و همکاران مطالعه شده است. شکل ۱ طیف فرسرخ (Infrared Spectroscopy) را برای HTPB و تشکیل یورتان، پس از حرارت دادن نمونه، در حضور و عدم حضور کاتالیزور FeAA نشان می‌دهد. جذب در 2265 cm^{-1} از ویژگی‌های ایزوسیانات در نمونه است که نشان می‌دهد واکنش پخت ناقص انجام گرفته است. در واقع در مقایسه دو نمونه به این نتیجه می‌توان رسید که در بازه زمانی مشخص، سامانه‌ای که دارای کاتالیزور پخت است، سرعت سینتیک واکنش پخت آن بیش تر بوده، تمام ایزوسیانات موجود در آن واکنش می‌دهد و عمل پخت به صورت کامل انجام شده است. در نتیجه قله ایزوسیانات در آن نمونه دیده نمی‌شود [۱۱].

غلظت کاتالیزور به میزان ۰/۱ درصد وزن رزین است [۱۱]. جدول ۱ مقادیر انرژی فعال‌سازی و ثابت



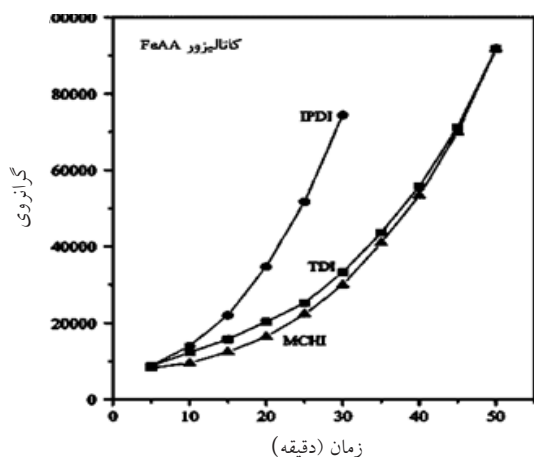
شکل ۱ نمودار IR برای تشکیل شبکه یورتان در حضور و عدم حضور کاتالیزور [۱۱].

جدول ۱ مولفه های سنتیکی واکنش های پخت کاتالیز شده [۱۲]

کاتالیزور	HTPB-IPDI	E/kj mol ⁻¹	A/s ⁻¹	k(at 60°C)/s ⁻¹
FeAA	HTPB-MCHI	۶۱/۱	۷ ۵۵/ ۵۷۸	-۲ ۵۱/ ۴۴۴
FeAA	HTPB-IPDI	۵۳/۰	۶ ۵۱/ ۱۳۲	-۳ ۵۵/ ۴۶۲
DBTDL	HTPB-IPDI	۳۵/۱	۳ ۵۱/ ۶۵۴	-۳ ۵۳/ ۳۹۱
DBTDL	HTPB-MCHI	۴۷/۹	۵ ۵۲/ ۲۳۲	-۳ ۵۴/ ۴۱۸

کاتالیزور پخت DBTDL به منظور بالا بردن سرعت پخت استفاده می شود. بنابراین با استفاده از کاتالیزور DBTDL، عمر کاربری دوغاب کامپوزیت پرانرژی کاهش می یابد. برای مثال در نمونه کامپوزیت پرانرژی بر پایه سامانه پیونددهنده HTPB، کاتالیزور DBTDL وجود نداشت، عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی در دمای ۴۵ °C به زمانی حدود ۳۱ ساعت نیاز داشت و در نمونه کامپوزیت پرانرژی دیگری با اضافه کردن ۰/۰۳ phr کاتالیزور DBTDL عمر کاربری در دمای ۴۵ °C به ۹ ساعت کاهش می یابد و در نمونه کامپوزیت پرانرژی دیگر با اضافه کردن ۰/۰۵ phr کاتالیزور، عمر کاربری در دمای ۴۵ °C به ۵ ساعت کاهش می یابد. براساس بررسی های صورت گرفته، مناسب ترین مقدار کاتالیزور برای عمر کاربری این کامپوزیت پرانرژی ۰/۰۳ phr است [۱۳].

براساس تحقیق های صورت گرفته در سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB همراه با ۰/۱ درصد کاتالیزور پخت FeAA این سامانه در دمای اتاق ۲۵ °C پخت شده و میزان عمر کاربری آن ۲۴ ساعت است [۱۴].



شکل ۲ نمودار افزایش گرانروی انواع سامانه عامل پخت در حضور کاتالیزور FeAA [۱۳].

سرعت در ۶۰ °C (دمای پخت کامپوزیت پرانرژی) برای واکنش های کاتالیزوری را نشان می دهد که مقادیر Ea در دامنه ۶۱-۵۳ kJ/mol، برای کاتالیزور FeAA و ۵۳-۳۵ kJ/mol برای کاتالیزور DBTDL در واکنش های پخت HTPB قرار دارد.

میزان کاهش واکنش پخت برای ایزوسیانات های آلیفاتیک IPDI و MCHI بیشتر از ایزوسیانات آروماتیک TDI است. بین دو کاتالیزور، FeAA باعث کاهش بیش تر در دمای واکنش و فاصله دمایی و افزایش بیش تر در مقادیر آنتالپی نسبت به DBTDL می شود و این نشان می دهد که کاتالیزور FeAA، کاتالیزور بهتری در واکنش های پخت HTPB با واکنش پذیری MCHI > IPDI است [۱۲].

همان طوری که مشاهده می شود، انرژی فعال سازی سرعت واکنش پخت HTPB با کاتالیزور FeAA بیشتر از کاتالیزور DBTDL است. در واقع کاتالیزور پخت DBTDL سرعت واکنش پخت را به میزان بیش تری افزایش می دهد و پخت، سریع تر صورت می گیرد. واکنش پذیری در حضور کاتالیزور پخت FeAA به صورت IPDI > MCHI و برای کاتالیزور DBTDL به صورت MCHI > IPDI است. افزایش گرانروی، بیش ترین سرعت را در مورد واکنش TDI دارد و به دنبال آن، IPDI و MCHI رفتار تقریباً مشابهی در سامانه کاتالیزوری نشان می دهد. افزایش گرانروی در واکنش های کاتالیزوری غیر کاتالیزوری متفاوت است [۱۲].

شکل (۲ و ۳) الگوی افزایش گرانروی در حضور عدم حضور کاتالیزور های پخت DBTDL و FeAA را نشان می دهد. در حضور کاتالیزور پخت FeAA واکنش پخت به صورت IPDI > TDI = HMDI است؛ در حالی که برای کاتالیزور DBTDL به صورت HMDI > IPDI < TDI است [۱۳].

در ترکیب دوغاب کامپوزیت پرانرژی جامد از

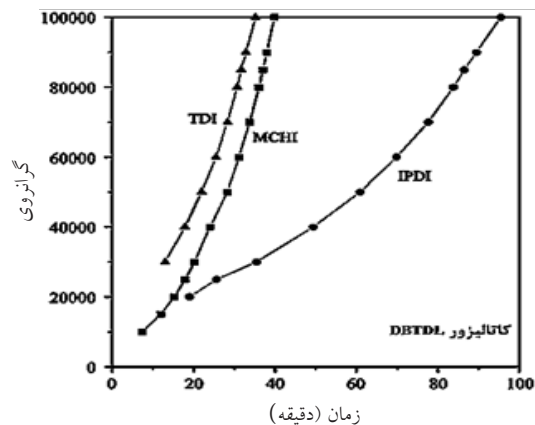
DBTDL تقریباً ۱۶ دقیقه بوده، در حالی که عمر کاربری سامانه بر پایه HTPB-IPDI-TECH تقریباً ۱۱۴ دقیقه است. در مقایسه با کاتالیزور DBTDL، واضح است که عمر کاربری سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI در حضور کاتالیزور پخت TECH طولانی تر است [۱۵-۱۶]. به طور کلی برای تهیه الاستومر پلی یورتان پخت شده، از (Triphenylbismuth) TPB و FeAA و DBTDL استفاده می شود. انتخاب کاتالیزورهای واکنش و آگاهی از اثرات آن ها بر سرعت واکنش ها، مهم و پراهمیت است. گروه هیدروکسیل در هر ۲ انتهای ۱ زنجیره HTPB تحت واکنش یورتان با ایزوسیانات قرار می گیرد و الاسترومر پلی یورتان را تشکیل می دهد که در نتیجه آن، محصولی با خواص مکانیکی خوب به وجود می آید. خواص مکانیکی خوب عمدتاً به وسیله درجه ای از واکنش پلی یورتان معین می شود؛ بنابراین دانش سنتیک پخت در برآورد و تخمین عمر کاربری بسیار پراهمیت است. نمودار کسینجر و نمودار اوزاوا برای بررسی تأثیر کاتالیزورهای مختلف بر روی انرژی فعال سازی مورداستفاده قرار گرفته، برای ارتقای دقت، مدل جنبشی خودکار کاتالیزوری اصلاح شده و روش چانگ مورداستفاده قرار گرفته است. همچنین درجه پخت به صورت تحلیلی تابعی از زمان و دمای پخت، پیش بینی می شود. طرحواره کلی واکنش HTPB با IPDI در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۷-۱۹]. رزین HTPB دو مسیر را با توجه به ساختار مولکولی عامل پخت IPDI می تواند برای انجام واکنش طی کند. یکی از این مسیرها واکنش رزین HTPB با عامل پخت IPDI با سرعت بیش تری انجام می شود که دلیل آن عدم ممانعت فضایی است و در دیگر مسیر به علت وجود مانع ساختاری، واکنش کندتر صورت می گیرد.

در میان روش های محاسبه انرژی فعال سازی، نمودار کسینجر، روشی ساده است که به دانش دقیق سازوکار واکنش، نیازی ندارد. معادله کسینجر به صورت زیر است [۲۰].

(۱)

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{k_0 R}{E_a} + \ln [n(1 - \alpha_p)^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_p}$$

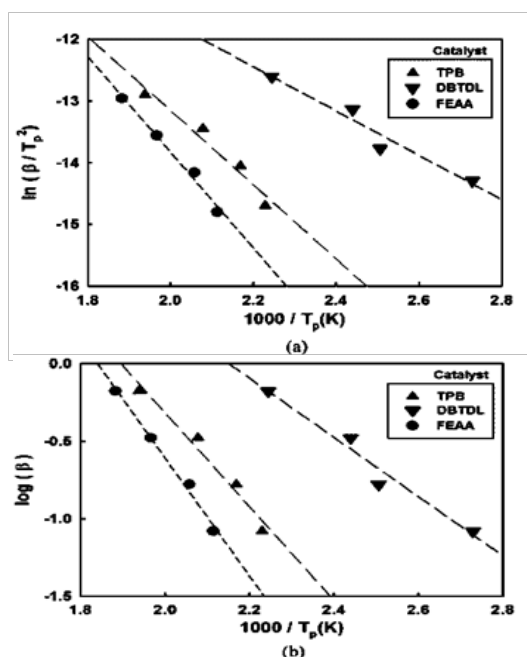
TP و α_p به ترتیب دما و درجه پخت قله است.



شکل ۳ نمودار افزایش گرانروی انواع سامانه عامل پخت در حضور کاتالیزور DBTDL [۱۳].

۳ مقایسه دو کاتالیزور پخت DBTDL و TECH

تأثیر کاتالیزور پخت DBTDL در سامانه بر پایه HTPB-IPDI بر واکنش پخت پلی یورتان بیش تر از TECH (stannous octanoate) کاتالیزور پخت است و پلی یورتان، زودتر پخت می شود. سامانه پیونددهنده در حضور کاتالیزور TECH در مقایسه با کاتالیزور DBTDL، مقدار عمر کاربری آن بیش تر و میزان سمیت آن کم تر است و با محیط زیست سازگاری بیش تری دارد [۱۵]. کاتالیزور DBTDL دارای اثرات کاتالیزوری قوی تری بر روی واکنش بین ایزوسیانات و الکل است. کاتالیزور DBTDL برای انسان ها و زیست بوم ها مضر است. عمر کاربری سامانه های پیونددهنده ای که در حضور کاتالیزور پخت FeAA انجام می شود، نسبتاً کوتاه است. تاکنون تأثیر کاتالیزور TECH بر روی سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI به خوبی مورد بررسی قرار نگرفته است. کاتالیزور TECH در مقایسه با کاتالیزور DBTDL با محیط زیست، سازگاری بیش تر و سمیت کم تری دارد. در افزایش گرانروی در سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI در حضور دو کاتالیزور DBTDL و TECH در دمای پخت ۳۵°C را نشان می دهد. افزایش گرانروی در حین پخت در حضور کاتالیزور DBTDL، رشد سریع تر و بیش تری نسبت به کاتالیزور TECH دارد. برای سامانه بر پایه HTPB-IPDI واکنش پذیری کاتالیزور DBTDL بیش تر از کاتالیزور TECH است. تحت دمای پخت ۳۵°C عمر کاربری سامانه پیونددهنده بر پایه HTPB-IPDI-



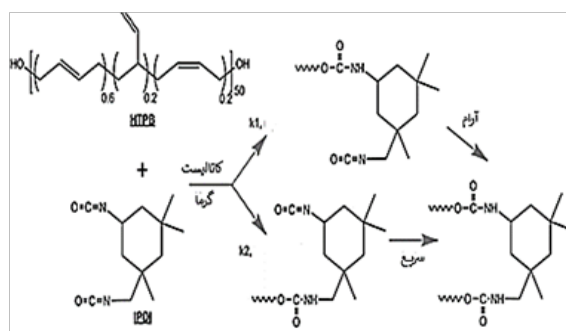
شکل ۵ نمودار کسینجر (a) نمودار اوزاوا برای واکنش HTPB/IPDI با کاتالیزورهای مختلف [۲۰]

است. توزیع عملکرد پیش پلیمر و واکنش پذیری گروه‌های کاربری، نقش بسیار مهمی در سنتیک تشکیل شبکه ایفا می‌کند؛ بنابراین درک سنتیک یورتان تشکیل شبکه، می‌تواند کمک به درک عمر کاربری دوغاب کامپوزیت پرانرژی‌ها کند [۲۱].

گرانروی مخلوط در حال پخت با گذشت زمان و تشکیل یورتان، افزایش می‌یابد. افزایش گرانروی در طول فرایند پخت می‌تواند به‌طور عمده به دو عامل تقسیم شود: (۱) افزایش در وزن مولکولی به‌عنوان نتیجه‌ای از رشد زنجیره‌ی پلیمری (۲) شاخه‌دار شدن زنجیره به‌علت حضور قسمت‌هایی با عملکرد بالا در پیش پلیمر یا در

جدول ۲ انرژی‌های فعال‌سازی با روش‌های اوزاوا و کسینجر تعیین می‌شود [۲۰]

کاتالیزورها	انرژی فعال‌سازی Ea(kJ/mol)	
	روش کسینجر	روش اوزاوا
TPB	۴۹	۵۵
FeAA	۶۴	۶۹
DBTDL	۳۰	۳۵



شکل ۴ طرحواره واکنش HTPB با IPDI [۱۵]

به‌وسیله‌ی رسم نمودار $\ln(\beta/T_p^2)$ در برابر $1/T_p$ و تعیین شیب نمودار، انرژی فعال‌سازی به دست می‌آید. انرژی فعال‌سازی را می‌توان از معادله ۲ و نمودار $\log \beta$ در برابر $1/T$ که برای درجه پخت داده‌شده، به دست آورد [۲۰].

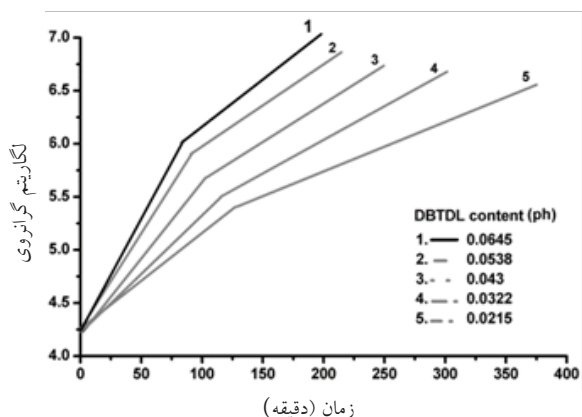
$$\text{Log} \beta = \text{const} - \frac{0/457E_a}{RT_p}$$

از نمودارهای کسینجر و اوزاوا برای محاسبه انرژی فعال‌سازی سامانه HTPB/IPDI استفاده می‌شود که در شکل ۴ مشاهده می‌شود. با استفاده از نمودار کسینجر در شکل ۵ a مقادیر انرژی فعال‌سازی از شیب $\ln(\beta/T_p^2)$ در برابر نمودار $1000/T_p$ به دست می‌آید. انرژی فعال‌سازی را همچنین می‌توان از نمودار اوزاوا $\ln \beta$ در برابر $1000/T_p$ نشان داده‌شده در شکل ۵ b به دست آورد. انرژی فعال‌سازی به دست آمده از دو روش فوق در جدول ۲ به‌طور خلاصه بیان شده است. مقادیر انرژی فعال‌سازی حاصل از نمودار اوزاوا کمی بالاتر از مقدار تعیین شده با نمودار کسینجر است [۲۰].

مطابق معادله ۳، درجه پخت به‌عنوان تابعی از زمان و دما محاسبه می‌شود. با گذشت زمان، درجه پخت سامانه HTPB-IPDI افزایش می‌یابد. عمر کاربری برای کاتالیزور TPB به ترتیب، ۲ روز در 60°C ، ۴ روز در 50°C و ۸ روز در 40°C است [۲۰].

$$\alpha = \frac{1}{1 + [kt(n-1)]^{1/(1-n)}} \quad \text{معادله (۳)}$$

ویژگی‌های پردازشی کامپوزیت پرانرژی جامد به‌شدت وابسته به سینتیک پیونددهنده تشکیل شبکه



شکل ۵ نمودارهای \ln گرانی در برابر زمان برای سامانه‌های HTPB-IPDI-DBTDL در $r=1$ و دمای 25°C [۲۱].

یعنی *cis* و *trans* وجود دارد. ساختار *cis* و *trans*، ساختار تجاری IPDI است که به نسبت ۷۲:۲۸ برآورد می‌شود. گروه‌های ایزوسیانات در ساختار *cis* و *trans* واکنش‌پذیری متفاوتی دارند. به‌خوبی شناخته‌شده است که گروه ایزوسیانات در موقعیت اورتو در مولکول TDI کم‌ترین واکنش‌پذیری نسبت به دیگر موقعیت‌ها را دارا است. این امر به علت مانع استریک در موقعیت اورتو است که توسط گروه متیل ایجاد می‌شود. دو گروه NCO اورتو و پارا هرکدام توسط اثر خارج شدن الکترون مزومریک، فعال می‌شوند؛ بنابراین تخلیه گروه‌های پارا NCO در فاز اولیه واکنش پخت ممکن است بیش‌تر باعث غیرفعال شدن گروه‌های اورتو NCO علاوه بر مانع استریک، شود. در HTPB، تمام گروه‌های OH آلیلی هستند و در آن‌ها واکنش‌پذیری مشابه است و احتمالاً در نمودارهای سینتیکی، باعث ایجاد شکستگی نمی‌شود. از این‌رو کاملاً واضح است که شکست در نمودارهای سینتیکی عمدتاً به دلیل واکنش‌پذیری دیفرانسیلی گروه‌های IPDI و TDI است. واکنش ایزوسیانات، بیش‌تر در مرحله ۱ و واکنش کم‌تری در مرحله ۲ دارد. ثابت سرعت برای مرحله اول (k_1) و مرحله دوم (k_2) از شیب نمودارهای سامانه HTPB-TDI و HTPB-IPDI در $r=1$ و دمای 25°C با غلظت‌های مختلف DBTDL محاسبه می‌شود که در جدول ۳ نشان داده‌شده است [۲۲].

جنبه بسیار مهم در ارتباط با ثابت‌های سرعت که از طریق روش رئوسنتیک به دست می‌آید؛ این است که مقادیر ثابت‌های سرعت نه تنها به واکنش‌پذیری

مواد افزودنی.

میزان گرانیروی سامانه در حال پخت در هر زمان (t) را می‌توان از طریق معادله ۴ به صورت تابع نمایش نشان داد: [۲۱]

$$\eta_t = \eta_0 e^{kt} \quad (۴)$$

اگر از رابطه‌ی بالا لگاریتم طبیعی (\ln) بگیریم، معادله حاصل می‌شود: [۲۱]

$$\ln \eta_t = \ln \eta_0 + kt \quad (۵)$$

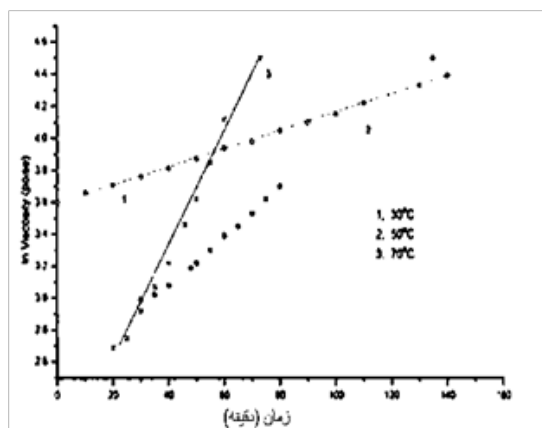
بنابراین نمودار بر اساس لگاریتم گرانیروی در مقابل زمان باید به صورت خط راستی رسم شود که شیب آن، ثابت سرعت (k) برای افزایش گرانیروی است. نمودارهای بر اساس لگاریتم گرانیروی در برابر زمان برای سامانه HTPB-IPDI در $r=1$ و دمای 25°C با مقادیر مختلف کاتالیزور، رسم شده که آن را در شکل ۶ مشاهده می‌کنید. در نمودار، خط مستقیم در ادامه به صورت واضح شکسته می‌شود. همچنین HTPB-TDI در $r=1$ و دمای 25°C در مقادیر مختلف کاتالیزور نیز نمودار به صورت واضح شکسته می‌شود [۲۱].

چنین اختلافی ممکن است به دو دلیل رخ دهد: (۱) تفاوت در واکنش‌پذیری گروه‌های عملکردی (کنترل سینتیکی فرایند) (۲) گرانیروی، افزایش یافته و باعث تأخیر در نرخ واکنش می‌شود و دلیل آن کاهش آزادی در تحرک زنجیره است. (کنترل فرایند پخش) [۲۲].

کوئین یو (Koutinue) امکان کنترل پخش را بر اساس این واقعیت که نمودارهای سینتیکی، شامل دی ایزوسیانات‌ها با واکنش‌پذیری مشابه، ناپوستگی را نشان می‌دهند، رد کرد. برای مثال DDI که در آن دو ایزوسیانات، واکنش‌پذیری مشابهی دارند، هیچ شکستی را در نمودارهای سینتیکی در واکنش پلیمر شدن با HTPB نشان نمی‌دهد. نمودار لگاریتم گرانیروی-زمان برای سامانه HTPB-HMDI هیچ شکستی را نشان نمی‌دهد (شکل ۶) [۲۲].

قابل ذکر است که در ساختار HMDI دو ایزوسیانات با واکنش‌پذیری یکسان وجود دارد. اما در ساختار عامل پخت IPDI، یکی از دو گروه NCO از IPDI اولیه و دیگری ثانویه است. NCO اولیه، واکنش‌پذیری بیش‌تری نسبت به NCO ثانویه دارد. علاوه بر این، با توجه به ملاحظات استریک مولی اکی‌والان IPDI، دو پیکربندی

که در جدول ۳ نشان داده شده است. در جدول ۳ مشاهده می شود که ثابت های سرعت k_1 و k_2 برای دو سامانه HTPB-TDI و HTPB-IPDI با غلظت کاتالیزور افزایش می یابد. نسبت بین دو ثابت سرعت k_1/k_2 نشان دهنده روند افزایش با غلظت کاتالیزور برای سامانه HTPB-IPDI است؛ در حالی که برای سامانه پخت در حضور TDI تقریباً یکسان باقی می ماند. داده های افزایش گرانی (جدول ۳) نشان می دهد در حالی که t_i (زمان) از ۱۲۱/۱ دقیقه به ۸۴/۵ دقیقه تغییر می کند، گرانی از ۱۹۴/۴ پویز به ۴۰۳/۴ پویز تغییر پیدا می کند. مقادیر مختلف گرانی نشان می دهد که نقطه انحراف در نمودارهای لگاریتم گرانی-زمان در مراحل مختلف تغییر می کند. در حقیقت، میزان واکنش در نقطه شکست (x_i)، از داده های FT-IR محاسبه می شود، همچنین این مقدار از ۰/۲۴ به ۰/۴۲ افزایش می یابد و محتوای کاتالیزور از ۰/۲۱۵ به ۰/۶۴۵ phr افزایش یافته است. این نشان می دهد که ناپیوستگی در نمودارهای سنتیکی نه به دلیل سازوکار کنترل پخش بلکه اساساً بر اساس ملاحظات سنتیکی اتفاق می افتد. سازوکار مبتنی بر کنترل انتشار، دلیلی برای ناپیوستگی بوده، شکست باید در مقادیر تقریباً یکسان x_i اتفاق افتد. راهبرد این است که کل واکنش را به عنوان دو واکنش متوالی در نظر بگیریم؛ بنابراین فرض می شود، در حالی که تبدیل با گروه های



شکل ۷ نمودارهای زمان در برابر \ln گرانی در دماهای مختلف برای سامانه HTPB-HMDI در $r=1$ و بدون کاتالیزور پخت [۲۲]

نسبی گروه های عملکردی، بلکه احتمالاً به شاخه های زنجیر نیز بستگی دارد. لازم به ذکر است که اساساً احتمال شاخه دار شدن، مطابق با طیف عملکردی سامانه پیش پلیمر است. افزایش گرانی در طول واکنش پخت را می توان به وسیله تحلیل روند در مولفه های مرتبط با نقطه انحراف در نمودارهای لگاریتم گرانی-زمان مانند گرانی، زمان و میزان واکنش (x_i) به دست آورد [۲۳]. مقادیر x_i از داده های FT-IR محاسبه می شود

جدول ۳ مولفه های رئوستیک برای سامانه HTPB-IPDI در $r=1$ و دمای ۲۵°C [۲۲].

سامانه	محتوای DBTDL (گرم) در ۱۰۰ گرم HTPB	$k_1 \cdot 10^{+2}$ min ⁻¹	$k_2 \cdot 10^{+2}$ min ⁻¹	k_1/k_2	گرانی (Poise)	t (دقیقه)	x
HTPB-IPDI	۰/۰۲۱۵	۰/۸۴	۰/۴۸	۱/۷۴	۱۹۴/۴	۱۲۱/۱	۰/۲۴۳
HTPB-IPDI	۰/۰۳۲۲	۱/۰۶	۰/۶۱	۱/۷۳	۲۳۴/۹	۱۱۲/۸	۰/۳۰۴
HTPB-IPDI	۰/۰۴۳	۱/۴۵	۰/۷۴	۱/۹۴	۲۸۷/۱	۹۶/۹	۰/۳۴۸
HTPB-IPDI	۰/۰۵۳۸	۱/۷۱	۰/۸۶	۲/۰۱	۳۴۲/۷	۹۲/۲	۰/۴۰۴
HTPB-IPDI	۰/۰۶۴۵	۲/۰۷	۱/۰۸	۱/۹۲	۴۰۳/۴	۸۴/۵	۰/۴۱۵
HTPB-TDI	۰/۰۱۰۸	۱/۲۸	۰/۷۲	۱/۷۸	۲۷۷/۳	۱۱۱/۵	۰/۳۴۰
HTPB-TDI	۰/۰۲۱۵	۱/۷۴	۱/۰۱	۱/۷۲	۲۸۷/۱	۸۱/۰	۰/۳۴۸
HTPB-TDI	۰/۰۳۲۲	۲/۱۴	۱/۲۸	۱/۶۷	۲۹۹/۶	۶۸/۰	۰/۳۵۸
HTPB-TDI	۰/۰۶۴۵	۴/۳۳	۲/۵۴	۱/۷۰	-	-	-

اورتو NCO شروع به شرکت در واکنش احتمالی می‌کند. این می‌تواند به علت تفاوت عددی بزرگ‌تر در واکنش پذیری بین گروه‌های پارا NCO و ارتو NCO تحت شرایط واکنش فعلی باشد [۲۴].

۴ تأثیر نسبت NCO/OH (r) بر عمر کاربری کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب بر پایه HTPB

افزایش گرانیروی برای واکنش پلیمر شدن غیر کاتالیزوری بین HTPB و TDI در دمای ۲۵ °C و در چهار مقدار مختلف r، یعنی ۰/۷، ۰/۸، ۰/۹ و ۱ مورد بررسی قرار گرفته است. جداسازی مرحله در تمام مقادیر r قابل مشاهده است. ثابت‌های سرعت برای هر دو مرحله (k_1 و k_2)، x_i ، k_2 (نقطه جدایش مرحله)، t_i ، گرانیروی، k_1/k_2 در جدول ۴ ارائه شده است [۲۵].

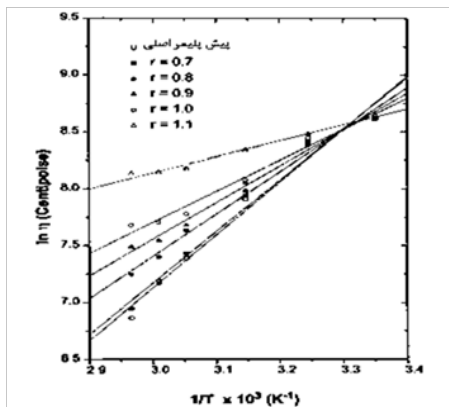
از جدول ۴ می‌توان دید که k_1 و k_2 با مقدار r افزایش می‌یابند که به وضوح مطابق با قانون عمل جرمی است و همچنین به دلیل کاهش فعالیت شاخه‌دار شدن در مقدار r پایین است. همچنین می‌توان اشاره کرد که اثر مقدار r بر k_1 بیش‌تر از k_2 است. مرحله دو با مقدار کم شده گروه‌های NCO مشخص می‌شود و عمدتاً در کم‌تر واکنشی گروه‌های اورتو NCO قرار دارد. از این‌رو انتظار می‌رود که احتمال شاخه‌دار شدن در مرحله دو در مقادیر پایین‌تر r کم‌تر باشد. با توجه به این دلایل، نسبت k_2/k_1 با مقدار r افزایش می‌یابد. مقادیر گرانیروی و x_i نیز با مقدار r افزایش می‌یابد. مقادیر پایین x_i در مقادیر کوچک r به دلیل تقلیل واکنش پذیری پارا NCO در مراحل اولیه واکنش است [۲۵].

گرانیروی پلی‌پورتان در حال پخت، با گذشت زمان افزایش پیدا می‌کند. رابطه ریاضی بین گرانیروی و زمان

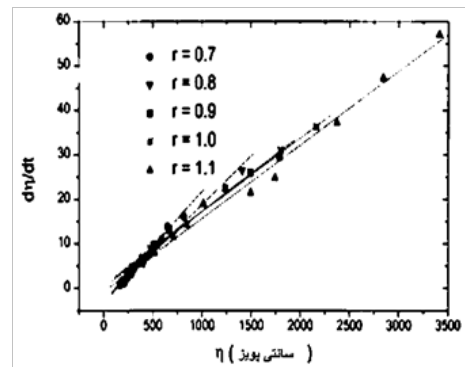
واکنشی فعال‌تر پیشرفت می‌کند، عملاً هیچ واکنشی از گروه‌های واکنشی با فعالیت کمتر، رخ نمی‌دهد؛ اما رویکرد مناسب و قابل قبول می‌تواند با توجه به مجموعه‌ای هم‌زمان و واکنش‌های رقابتی، یکی سریع‌تر و دیگری آرام‌تر در نظر گرفته شود. استفاده از کاتالیزور و افزایش در دمای واکنش، باعث محدود شدن تفاوت در ثابت‌های سرعت دو واکنش می‌شود. اثر واکنش آهسته‌تر بر نرخ کلی ممکن است به تفاوت عددی بین ثابت‌های سرعت دو مجموعه واکنش و مقدار نسبی آن بستگی داشته باشد [۲۳]. تفاوت کوچک‌تر در نرخ‌های واکنش، بیش‌تر بر مرحله دو تأثیر خواهد گذاشت. با افزایش غلظت کاتالیزور تفاوت در واکنش پذیری بین دو گروه ایزوسیانات کاهش می‌یابد و نقطه انحراف را به x افزایش می‌دهد. تفاوت بسیار زیاد در مقادیر عددی مجموعه‌ای از دو واکنش متوالی را ارائه می‌دهد. علاوه بر این، با افزایش مقدار کاتالیزور پخت DBTDL، دامنه واکنش تحت پوشش در مرحله دو کاهش می‌یابد؛ زیرا شکست در واکنش به مقدار بالاتری از واکنش تغییر می‌یابد. به این معنی که تعداد وقایع شاخه‌دار شدن در مرحله دو با غلظت کاتالیزور کاهش می‌یابد. از این‌رو، انتظار می‌رود در مرحله دوم، سهم شاخه‌ای شدن زنجیر در افزایش میزان گرانیروی با غلظت کاتالیزور کاهش یابد. در مورد عامل پخت TDI، مقادیر x_i ، گرانیروی و k_1/k_2 به‌طور قابل توجهی با مقدار کاتالیزور تغییری نمی‌کند، در حالی که t_i اساساً تغییر می‌کند. سازوکار کنترل انتشار در هنگام استفاده از عامل پخت TDI عمل می‌کند، با این حال، واکنش پذیری بالای گروه‌های آروماتیک NCO ممکن است، دلیل احتمالی برای رفتار بیان شده، باشد. به نظر می‌رسد که پس از نزدیک شدن به مصرف کامل گروه‌های پارا NCO، گروه‌های

جدول ۴ اثر مقدار r بر مولفه‌های رئوسنتیک برای سامانه HTPB-TDI در دمای ۲۵ °C [۲۵]

مقدار r	$k_1 \cdot 10^{+2} \text{ min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{+2} \text{ min}^{-1}$	k_1/k_2	گرانیروی (بویز)	t (دقیقه)	x
۰/۷	۰/۴۱	۰/۲۷	۱/۵۲	۱۳۸/۴	۱۶۶/۶	۰/۱۷۶
۰/۸	۰/۵۶	۰/۳۲	۱/۷۵	۱۶۰/۸	۱۴۹/۵	۰/۲۰۷
۰/۹	۰/۷۹	۰/۳۴	۲/۳۲	۲۰۲/۴	۱۳۳/۹	۰/۲۵۶
۱/۰	۰/۹۴	۰/۴۰	۲/۳۵	۲۶۱/۱	۱۳۹/۳	۰/۳۲۴



شکل ۹ اثر دما بر گرانیوی پیش پلیمر و شبکه‌های پلی یورتان در مقادیر r مختلف [۲۷]



شکل ۸ اثر گرانیوی شبکه‌های در حال پخت بر نرخ افزایش گرانیوی در دمای 70°C و مقادیر r مختلف [۲۶]

به صورت معادله ۶ است [۲۶].

$$\eta = ae^{bt} \quad (6)$$

در r بزرگ‌تر از $0/9$ افزایش گرانیوی بسیار زیاد می‌شود که در نتیجه، واکنش بیشتری به صورت قابل ملاحظه اتفاق نمی‌افتد؛ بنابراین نشان می‌دهد که روند ثابت سرعت، شبیه مطالعه‌ای که توسط ابراهام و همکارانش گزارش شد، تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. مشخص شده است که وابستگی دما و گرانیوی به صورت معادله ۷ است [۲۶].

(۷)

$$\eta = Ae^{E/RT}$$

$$\ln \eta = \ln A + E/RT$$

E = انرژی فعال سازی مخلوط واکنش، A = ثابت تجربی، T = دمای مخلوط واکنش، R = ثابت جهانی گاز است. تعیین ثابت سرعت و انرژی فعال سازی شبکه‌های پلی یورتان در مقادیر مختلف r ، در فهمیدن سازوکار واکنش کمک می‌کند می‌تواند در کاربرد فرایند ریخته‌گری کامپوزیت پرانرژی به کار آید. شکل ۹، نمودارهای $\ln \eta$ در برابر $1/T$ برای پیش پلیمر HTPB و مخلوط واکنش در حال پخت در مقادیر مختلف r را نشان می‌دهد [۲۷]. شیب هر نمودار اندازه‌گیری شده برابر E/R است. برای مثال، مقدار E/R برای پیش پلیمر HTPB، $4/64$ است. با قرار دادن $R = 8/31447 \text{ kJ/kgmolK}$ ، مقدار E ، حدوداً 39 kJ به دست می‌آید که شبیه مقدار گزارش شده به وسیله دیسچرز و همکارانش و ابراهام و همکارانش است. مقادیر $\ln \eta$ بر اساس مقدار انرژی فعال سازی (E) برای تنها پیش پلیمر HTPB و مخلوط واکنش (شبکه پلی

a و b ثابت‌های تجربی هستند. از این رابطه، نرخ رشد گرانیوی (مشتق گرانیوی به زمان) در فواصل زمانی مختلف برای تمامی مقادیر r محاسبه می‌شود. در شکل ۸ مقادیر r و مقادیر گرانیوی متناسب با آن رسم شده است [۲۶].

خطی بودن نمودار نشان می‌دهد که افزایش گرانیوی برابر واحد است. از آنجا که نرخ افزایش گرانیوی به مقدار واکنش پخت، در زمان t وابسته است، می‌توان آن را به عنوان اندازه‌گیری غلظت گونه‌های مسئول واکنش پخت در زمان مربوط در نظر گرفت؛ بنابراین، شیب نرخ افزایش گرانیوی در مقابل گرانیوی می‌تواند به عنوان اندازه‌گیری ثابت نرخ افزایش گرانیوی (k) در نظر گرفته شود. روش مشابهی به وسیله ابراهام (Abraham) و همکاران در نظر گرفته شد. ثابت نرخ به شدت در مقادیر کم‌تر r افت می‌کند [۲۶].

(به عنوان مثال در $0/7$ ، $0/8$ و $0/9$) و پس از آن، تقریباً ثابت باقی می‌ماند؛ زیرا در $r = 0/7$ ، مقادیر اضافه OH بدون واکنش باقی می‌ماند. به دلیل تبدیل کمتر، شاخه و اتصالات عرضی کمتر و در نتیجه افزایش گرانیوی کمتر است. با این حال، با افزایش r (تا $0/9$)، افزایش تبدیل، در نتیجه شاخه و اتصالات عرضی بیشتر و افزایش گرانیوی بیشتر می‌شود. این افزایش در گرانیوی تعامل بین مولکول‌های واکنش دهنده را کاهش می‌دهد به این ترتیب، ثابت سرعت تشکیل شبکه کاهش می‌یابد.

جدول ۵ مقایسه میزان عمر کاربری در سه فرمول بندی متفاوت در میزان R [۲۸]

مقدار عمر کاربری دقیقه	میزان r	دمای پخت شدن	درصد رزین HTPB (M ۴۵R) (HT۴۵or R)	درصد کاتالیزور پخت FeAA	درصد عامل پخت کننده TDI	نرم کننده DEHA	درصد عامل اکسنده RDX	شماره فرمول بندی
۳۰۰	۱/۱	۶۰°C	۰,۰۰۰۳	۰/۰۰۱۷	۱۰/۷۵	۵/۹۴۸	۸۳	۱
۲۵۰	۱/۰۰	۶۰°C	۰,۰۰۰۳	۰/۰۰۱۷	۱۰/۷۵	۵/۹۴۸	۸۳	۲
۴۱۵	۰/۹	۶۰°C	۰,۰۰۰۳	۰/۰۰۱۷	۱۰/۷۵	۵/۹۴۸	۸۳	۳

این گونه بیان کرد که با افزایش مقدار R مقدار گروه ایزوسیانات عامل پخت IPDI نسبت به عامل OH رزین HTPB بیش تر شده، طبق انتظار می بایست با افزایش مقدار واکنش دهنده، واکنش سریع تر انجام شود؛ ولی به دلیل این که گروه ایزوسیانات اضافی به صورت مانع مولکولی و واکنشی اثر خود را اعمال می کند باعث کندتر شدن واکنش نسبت به نمونه با R به مقدار ۱/۰ می شود و مقدار عمر کاربری آن بیش تر از نمونه با R=۱/۰ می شود. طبق قانون حالت گذار که قانونی برای عملکرد مواد در معادله واکنش است، برای این که مواد واکنش دهنده با یک دیگر واکنش دهند و فرآورده تشکیل شود باید ابتدا مواد واکنش دهنده در کنار یکدیگر قرار گیرند و بعد از تأمین انرژی فعال سازی و عبور از حالت گذار تبدیل به فرآورده شوند؛ اما اگر عاملی به عنوان مانع از قرار گرفتن مواد واکنش دهنده در کنار یکدیگر جلوگیری کند؛ نتیجه آن کند شدن واکنش و زیاد شدن عمر کاربری است.

مقادیر عمر کاربری در چهار سامانه پیونددهنده برپایه HTPB در حضور کاتالیزور پخت DBTDL کم تر از کاتالیزور پخت TPB است. دلیل این امر، واکنش پذیری و فعالیت بیش تر کاتالیزور پخت DBTDL نسبت به TPB است. کاتالیزور پخت DBTDL انرژی فعال سازی کم تری نسبت به TPB دارد و در نتیجه، سرعت واکنش تشکیل یورتان و عمل پخت در حضور کاتالیزور DBTDL بیش تر می شود و مقدار عمر کاربری آن کم تر می شود.

یورتان) در مقادیر مختلف r رسم شده که آن را در شکل ۹ مشاهده می کنید. در اینجا مشاهده می کنید که نرخ انرژی فعال سازی (E) برای شبکه های در حال پخت، در $r < ۱$ کاهش پیدا می کند و پس از آن بسیار قابل توجه می شود [۲۷].

مقایسه میزان عمر کاربری در سه فرمول بندی کامپوزیت پرانرژی که تنها تفاوتشان در میزان R آن ها است در جدول ۵ ارائه شده است [۲۸].

۵ نتیجه گیری

با توجه به بررسی اثر کاتالیزور پخت و مقدار R روی عمر کاربری و خواص مکانیکی سامانه پیونددهنده، نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

۱ با اعمال تغییرات در مقدار کاتالیزور پخت، عمر کاربری هم تغییر می کند. با افزایش درصد میزان کاتالیزور پخت به واکنش، عمر کاربری کاهش می یابد و برعکس.

۲ با افزایش یا کاهش مقدار کاتالیزور پخت، واکنش پخت شدن یا نشدن سامانه پیونددهنده به وقوع می پیوندد.

۳ با افزایش مقدار R در نمونه های سامانه پیونددهنده برپایه HTPB روند کاهش میزان عمر کاربری نیز مشاهده می شود. برای مثال با افزایش R از مقدار ۰/۸ تا ۱/۰ میزان عمر کاربری کاهش می یابد؛ اما نکته قابل توجه آن است که با افزایش مقدار R از ۱/۰ به ۱/۱ عمر کاربری نیز کاهش می یابد، که می توان دلیل آن را

مراجع

- Cucksee M.T., Allen H. C., Extension of Pot Life of HTPB Composite Propellants by Phosphine Oxides, *U.S. Patent No. 3,974,004.*, **1976**.
- Cucksee M.T., and Allen H. C., ,Pot life Extension of Isocyanate Cured Propellants by Aziridine Compounds, *U.S. Patent No. 4,019, 933*, **1977**.
- Sanden, Roland., Method for Extension of Pot Life in Curing Reactions, U.S. Patent No. 4,493,916, **1985**.
- Tokui H., Iwama A., Pot Life Problem And Its Measure With a Reduced Smoke Propellant Production, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 16, 105-109, **1991**..
- Muthaiah R., Manjari R., Krishnamurthy V.N., Rheology of HTPB Propellant: Effect of Mixing Speed and Mixing Time, *Defence Science Journal*, 43, 167-172, **1993**.
- Govindan G., Athithan S., Studies on Curing of Polyurethane Propellant Binder System, Propellants, *Explosives, Pyrotechnics*, 19, 240-244, **1994**.
- Rodić V., Petrić M., The Effect of Additives on Solid Rocket Propellant Characteristics, *Scientific Technical Review*, 54, 9-14, **2004**.
- Mahanta, A. I., Dharmasaktu, and P. Pattnayak, Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate, *Defence Science Journal*, 57, 435, **2007**.
- Vesna R. , Petric M., The Effect of Curing Agents on Solid Composite Rocket Propellant Characteristics. *Scientific-Technical Review*, 1, 46-50, **2005**.
- Jawalkar S. N., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant, *Defence Science Journal*, 57, 669-675, **2007**.
- Bina K., Kannan C. K., Ninan K., DSC Study on the Effect of Isocyanates and Catalysts on the HTPB Cure Reaction, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78, 753-760, **2004**.
- Catherine K.B., Krishnan K., Ninan K. N., DSC Study on Cure Kinetics of HTPB-IPDI Urethane Reaction, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59, 93-100, **2000**.
- Flon J.D., Andreasson S., Liljedahl M., Oscarson C., Wanhatalo M., Wingborg N., Solid Propellants based on ADN and HTPB, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, **2011**.
- Jangid S. Kumar, Talawar M., Singh M.K., Nath T., Experimental Studies on Advanced Sheet Explosive Formulations Based on 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexaazaisowurtzitan (CL-20) and Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB), and Comparison with a RDX-Based System, *Central European Journal of Energetic Materials*, 13, 135-147, **2016**.
- Hui M. Yu-Cun L., Tao C., Tuo-Ping H., Jia-Hu G., Yan-Wu Y., Jun-Ming Y., Jian-Hua W., Ning Q., Liang Z., Kinetic Studies on the Cure Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane With Variable Catalysts by Differential Scanning Calorimetry, *E-Polymers.*, 17, 89-94, **2017**.
- Jiahu G., Chai T., Liu Y., Cui J., Kinetic Research on the Curing Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane Binder System via FT-IR Measurements, *Coatings*, 8, 175-185, **2018**.
- Yapeng O., Qingjie J., Shi Y., Yanli Z., Influence of Bismuth Complex Catalysts on the Cure Reaction of Hydroxyl-terminated Polyether-based Polymer Bonded Explosives, 15, 131-149, **2018**.
- Lee S., J. H. Choi., I. Hong., J. W. Lee., "Curing Behavior of Polyurethane as a Binder for Polymer-Bonded Explosives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 980-985, **2015**.
- Ya-Peng O., Chang S.J., Bai-lei Zhang B.L., Effect of Bismuth-Containing Catalysts on HTPB Curing Kinetics, *Chinese Journal of Energetic Materials*, 6 , 017, **2015**.
- Lee S., J. H. Choi., I. Hong., J. W. Lee., Polyurethane Curing Kinetics for Polymer Bonded Explosives: HTPB/IPDI Binder, *Korean Journal of Chemical Engineering.*, 32, 1701-1706, **2015**.
- Sekkar V. K. , Devi A., and Ninan K., Rheo Kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene, *Journal of Applied Polymer Science.*, 79, 1869-1876, **2001**.
- Manohar S., Kanungo B. K., Bansal T. K., Kinetic Studies on Curing of Hydroxy Terminated Polybutadiene Prepolymer Based Polyurethane Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 842-846, **2002**.
- Mahanta A.K., Goyal M., Pathak D.D., Rheokinetic Analysis of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry, *Journal of Chemistry*, 7, 171-179, **2010**.
- Chai T. , Liu Y .C., Ma H., Rheokinetic Analysis on the Curing Process of HTPB-DOA-MDI Binder System, in IOP-conference Series: Materials Science and Engineering, *IOP Publishing*, 137, 1-7, **2016**.
- Manohar S., Kanungo B. K., and Bansal T. K., Kinetic Studies on Curing of Hydroxy Terminated Polybutadiene Prepolymer Based Polyurethane Networks, *Journal of Applied*

Polymer Science, 85, 842-846, **2002**.

26. Sekkar V., Raunija T.S.K., Issues Related with Pot Life Extension for Hydroxyl Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Binder System. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.*, 40, 267-274, **2015**.

27. Sekkar V., Raunija T.S.K., Hydroxyl-Terminated Poly-

butadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art, *Journal of Propulsion and Power.*, 31, 16-35, **2014**.

28. Perrault, Guy, Roger Lavertu, and Jean-Francois Drolet. High-Energy Explosive or Propellant Composition. *U.S. Patent No. 4, 289,551*, **1981**.

واژه‌های کلیدی:

سیالات دارای تنش تسلیم
آزمون جریان فشردگی
رئولوژی سیالات هرشل-
بالکی
مدل سروود

تعیین پارامترهای جریان یابی در سیالات دارای تنش تسلیم و لیز خوردگی در دیواره به کمک رئومتری جریان فشردگی

حسین مهدوی^۱، علی اکبر طرلانی^۱، مهدی گل ریز^{۲*}

۱ تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲ تهران، پژوهشگاه فضایی ایران، پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی

چکیده ...

استفاده از رئومترهای رایج به منظور بررسی خواص رئولوژیکی سیالات دارای تنش تسلیم و لیز خوردگی در دیواره، مشکلات قابل توجهی پیش رو دارد. در تجهیزاتی که عامل گشتاور مطرح است، همانند رئومترهای مخروط و صفحه یا صفحات موازی، معمولاً به دلیل لغزش یا شکست نمونه در مناطق لبه‌ها در نرخ برش‌های بالا، تعیین خواص رئولوژیکی مقدرور نیست. به علاوه به دلیل زمان آسایش بالا، تنش‌های باقی مانده همراه با بارگذاری نمونه می‌تواند به طرز مؤثری اندازه‌گیری‌های رئومترهای نوسانی را تحت تأثیر قرار دهد. اگر چه معمولاً رسیدن به نرخ برش‌های بالاتر به کمک رئومترهای موئینه مهیاست، ولی لغزش بین فصل مشترک فلز-پلیمر و شکست نمونه می‌تواند نتایج این آزمون را زیر سؤال ببرد. از این رو نیاز گسترده‌ای برای توسعه فنی در ارتباط با تعیین کمی یا حتی کیفی خواص رئولوژیکی سیالات بسیار گرانبه‌دار دارای تنش تسلیم وجود دارد. پیشرفت‌ها نشان داده است استفاده از روش رئومتری جریان فشردگی می‌تواند نتایج بهتری نسبت به دیگر روش‌های رایج داشته باشد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

M.Golriz@isrc.ac.ir

۱ مقدمه

می‌شوند تا مقادیر مربوط به مولفه‌های گرانشی و لغزش دیواره (شکل ۱) در آن‌ها به‌طور تابعی از تنش برشی به‌دست آید [۳-۵]. عموماً، روش و رویه برای به‌دست آوردن گرانشی برشی و لغزش دیواره شامل تغییرات قاعده‌مند در نسبت سطح به حجم نمونه و پس از آن، تحلیل منحنی‌های جریان است [۳-۷].

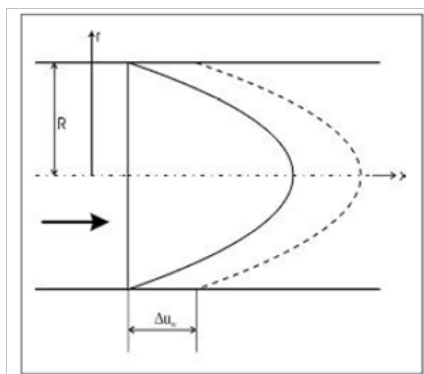
در ادامه، چندین روش برای ارزیابی خواص رئولوژیکی سیالات دارای تنش تسلیم (که لیزخوردگی از خود بر روی دیواره‌ها نشان می‌دهند) ارائه می‌شود و مزایا و معایب هر یک به‌طور جداگانه معرفی خواهد شد. در انتها مناسب‌ترین روش از نظر صحت داده‌ها و همچنین سهولت اندازه‌گیری ارائه خواهد شد.

۲-۱ روش اول: رئومتر گشتاور (Torque Rheometer)

مخلوط کن داخلی یا رئومتر گشتاور برای اندازه‌گیری‌های مشخصات اولیه رئولوژیکی سیال مورد استفاده قرار می‌گیرد. داده‌های گشتاور بر حسب زمان در سرعت‌های مختلف تیغه گردند می‌توانند برای اندازه‌گیری گرانشی به کار روند (شکل ۲). اما نتایج بسیار تخمینی است و لغزش در دیواره در محاسبات آن‌ها وارد نمی‌شود. بنابراین این روش از تکرارپذیری کمی برخوردار است.

۲-۲ روش دوم: رئومتر موئینه (Capillary Rheometer)

هنگامی که جریان موئینی برای تولید داده‌های دبی بر حسب افت فشار به کار گرفته می‌شود روش اصلی برای تعیین گرانشی برشی با لغزش دیواره تصحیح



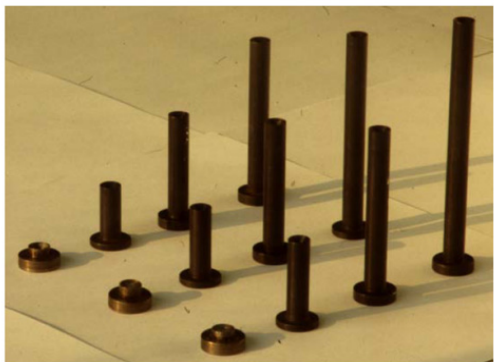
شکل ۱ پروفیل سرعت توسعه یافته در لوله با و بدون لغزش در دیواره

فرایندهای اختلاط، اکستروژن، تزریق و دیگر فرایندهای شکل‌دهی که بر روی سیالات دارای تنش تسلیم و لیزخوردگی در دیواره انجام می‌شوند، تأثیرات غیرقابل انکاری بر خواص محصول نهایی دارند. به‌وسیله مشخصه‌یابی رئولوژیکی این مواد است که امکان جلوگیری از بروز تغییرات برجسته در خواص محصول در طی مراحل تولید، فراهم می‌شود. این مسئله در حصول اطمینان از کیفیت مطلوب و مورد انتظار سیالات دارای تنش تسلیم، نیازی اساسی محسوب می‌شود. به‌علاوه کم‌تر کردن قوانین حاکم بر خواص رئولوژیکی این مواد، هم در مدل‌سازی عددی و هم در بهینه‌سازی فرایندهای تولید لازم است [۱].

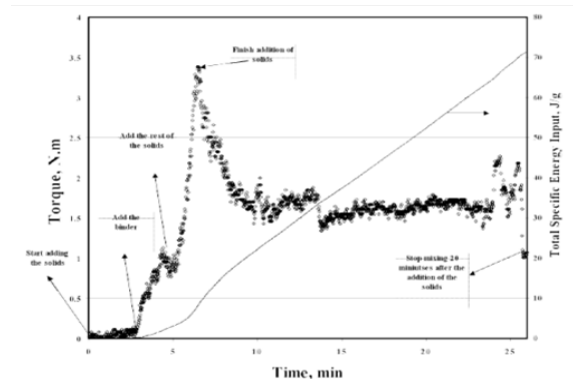
در به‌دست آوردن خواص رئولوژیکی سیالات ویسکوپلاستیک حاوی مقادیر بالای ذرات پرکننده، هنگامی که از رئومترهای رایج استفاده شود، مشکلات قابل توجهی پیش‌رو خواهد بود. در تجهیزاتی که عامل گشتاور مطرح است، همانند رئومترهای مخروط و صفحه یا صفحات موازی، معمولاً به دلیل لغزش یا شکست نمونه در مناطق لبه‌ها در نرخ برش‌های بالا امکان تعیین خواص رئولوژیکی مقدور نیست. به‌علاوه به دلیل زمان آسایش بالا، تنش‌های باقی‌مانده همراه با بارگذاری نمونه می‌تواند به طرز مؤثری اندازه‌گیری‌های رئومترهای نوسانی را تحت تأثیر قرار دهد. اگر چه معمولاً رسیدن به نرخ برش‌های بالاتر به کمک رئومترهای موئینه مهیاست، ولی لغزش بین فصل مشترک فلز-پلیمر و شکست نمونه می‌تواند نتایج این آزمون را زیر سؤال ببرد. از این رو نیاز گسترده‌ای برای توسعه‌فنی در ارتباط با تعیین کمی یا حتی کیفی خواص رئولوژیکی سیالات بسیار گرانشی دارای تنش تسلیم وجود دارد [۲].

۲ روش‌های رئومتری

همان‌گونه که گفته شد تعلیقی‌های حاوی مقادیر بالای مواد پر شده که دارای تنش تسلیم و لیزخوردگی در دیواره هستند، جزء سیالات پیچیده هستند و بررسی رفتار و جریان‌یابی این نوع سیالات با چالش‌هایی روبه‌رو است [۳-۸]. این چالش‌ها از رفتار ویسکوپلاستیک و لغزش در دیواره آن‌ها ناشی می‌شود. روش‌های خاص و ویسکومترهای چندکاره به‌طور هم‌زمان به کار گرفته



شکل ۳ چندین لوله موئین که به طور قاعده‌مند طول آن‌ها در قطر ثابت و همچنین قطر لوله موئین در طول ثابت تغییر می‌کند [۵].



شکل ۲ داده‌های گشتاور بر حسب زمان

مقدار گرانشی ظاهری از گرانشی واقعی تعلیقی کم‌تر دیده شود. برای مثال در شکل ۴ دیده می‌شود که گرانشی کمپلکس از برش ۰/۱ تا ۱، سه مرتبه افت نشان می‌دهد که این مقدار با رسیدن به برش ۱۰۰ به یک نهم مقدار اولیه می‌رسد. همه این افت گرانشی از خاصیت شبه پلاستیک بودن تعلیقی نشأت نمی‌گیرد، بلکه اثر لغزش در دیواره است که ماده را جریان‌پذیر نشان می‌دهد و این امر، نقصی در سامانه اندازه‌گیری محسوب می‌شود.

۲-۴ روش چهارم: رئومتر جریان فشردگی (Squeeze Flow Rheometry)

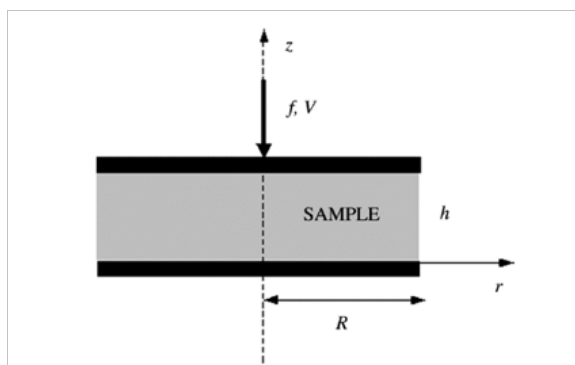
جریان فشردگی شامل فشردن بدون مرز تعلیقی‌های غلیظ است در حالت هم‌دما که در حالت کاملاً پری یا نیم‌پری میان دو صفحه موازی دایره‌ای انجام می‌شود. یک یا هر دو قرص در جهت محور با سرعت ثابت نسبت به هم حرکت می‌کند. این در حالی است که نیروی وابسته به زمان اندازه‌گیری می‌شود یا تحت تنش نرمال ثابت، سرعت وابسته به زمان صفحه اندازه‌گیری و گزارش می‌شود [۹]. در محاسبات مربوط به تبدیل داده‌های جریان فشردگی به مولفه‌های مربوط به گرانشی و جریان لغزشی در دیواره حل تخمینی انجام می‌شود. در واقع فرض می‌شود سرعت حرکت قرص آن قدر کم است که می‌توان از مشتق زمانی در معادله بقا، صرف‌نظر کرد و در واقع مسأله از حالت ناپایا به شبه پایا تبدیل می‌شود [۹] و [۱۰]. طرحواره جریان فشردگی در شکل ۵ نشان داده شده

شده، نیازمند استفاده از رئومتر موئینه است که به طور قاعده‌مند طول آن‌ها در قطر ثابت تغییر می‌کند و همچنین قطر لوله موئین در طول ثابت تغییر می‌کند. برای مثال تعداد دوازده لوله موئین برای مطالعه رفتار تعلیقی غلیظ توسط کالیون [۳] مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۳). از معایب این روش نیازمند بودن به تعداد آزمایش‌های زیاد و انواع حدیده با نسبت طول به قطر متفاوت است.

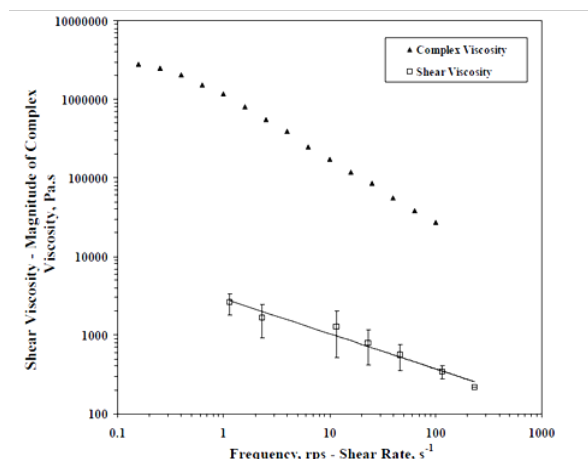
۲-۳ روش سوم: رئومتر چرخشی (Rotational Rheometer)

خواص رئولوژیکی تعلیقی‌های غلیظ با استفاده از رئومتر چرخشی اندازه‌گیری می‌شود. رئومترهای چرخشی با اعمال مقدار ثابتی از کرنش یا تنش برشی بر سیال و سپس اندازه‌گیری سایر مشخصات آن عمل می‌کنند. زمانی که تنش برشی و کرنش برشی برای سیال مشخص باشد محاسبه گرانشی آن ممکن می‌شود. دستگاه مستقیماً تنش و کرنش برشی را محاسبه نمی‌کند، بلکه گشتاور مورد نیاز برای چرخش هندسه دستگاه با سرعت مشخص را اندازه می‌گیرد و سپس با استفاده از ابعاد دستگاه، تنش و کرنش برشی را محاسبه می‌کند. بسیاری از دستگاه‌های رئومتر نوین این محاسبات را به صورت خودکار انجام می‌دهند.

از معایب ویسکومترها یا رئومترهای چرخشی، محدوده کم برش است که در آن می‌توانند کار کنند. در واقع برای سیالاتی نظیر تعلیقی‌های غلیظ در برش‌های بالاتر از ۱ بر ثانیه اثر لغزش در دیواره باعث می‌شود



شکل ۵ طرحواره جریان فشرده



شکل ۴ عدم تطابق گرانروی برشی و گرانروی دینامیک در سیالات غیرنیوتنی

نتایج را نامعتبر سازد، ایجاد شکست و تخریب در مواد پلاستیکی، مشکلات بارگذاری در مواد بسیار گرانرو یا جامدهای نرم. به علاوه امکان انجام این آزمون در دستگاه‌های آزمون کشش و فشار بین المللی، آن را به روش جایگزین محبوبی برای تحلیل مواد با سطوح مدول مختلف بدل کرده است. در کنار تمامی این موارد، خصوصیات هندسی و جریانی که در این روش به طور پویا بر ماده حاکم است، ویژگی کلیدی در انتخاب و به کار گیری آن است، زیرا برخی از شرایط موجود در کاربردهای عملی (اکستروژن، قالب‌سازی فشاری و تزریقی - Compression and Injection Molding، ریخته‌گری نواری - Tape Casting، پمپ کردن و غیره) را برای گستره وسیعی از مواد می‌تواند شبیه‌سازی کند [۱۱].

جریان‌های فشرده‌گی به جریان‌هایی گفته می‌شود که در آن‌ها، مانند شکل ۶، ماده بین دو صفحه موازی فشرده شده و در جهت شعاعی به سمت بیرون صفحات رانده می‌شود [۱۵]. عموماً جریان فشرده‌گی ترکیبی از جریان‌های برشی و کششی تحت شرایط ناپایا است. بسته به شرایط مرزی، شکل هندسی (یعنی، نسبت فاصله بین صفحات به شعاع) و موقعیت درون میدان جریان، حالت برشی یا کششی می‌تواند به پدیده غالب جریانی در سامانه بدل شود [۲].

همان‌طور که گفته شد، جریان فشرده‌گی، شامل فشرده‌سازی بدون محدودیت ماده است که تحت شرایط دمایی ثابت انجام شده، ماده می‌تواند تمام یا بخشی از فضای بین دو دیسک را اشغال کند. یک یا هر دو قرص دایره‌ای شکل می‌توانند در جهت محور با سرعت ثابت، در حالی که نیرو، تابع زمان اندازه‌گیری می‌شود، یا با

است. قطر قرص‌ها R است و انجام آزمون می‌تواند تحت شرایط مختلفی صورت گیرد؛ برای مثال صفحه پایینی ثابت است و صفحه بالایی با سرعت ثابت V پایین می‌آید.

فاصله بین دو صفحه که وابسته به زمان است، برابر h و نیروی کلی اعمال شده بر صفحه بالایی f است. برای کاربرد در تعلیقی‌های غلیظ، رئومتر جریان فشرده‌گی باید شرایط زیر را داشته باشد.

واحد جریان فشرده‌گی باید به صورت قابل جابه‌جا شدن باشد و همچنین قابلیت نصب روی میز داشته باشد. تحلیل داده‌ها باید طوری انجام شود که میان عملگر دستگاه و هندسه خط از نظر برآورد داده‌ها مشکلی نباشد. داده‌های مربوط به گرانروی برشی و جریان لغزشی باید به سرعت به دست آیند و مشکلی در کنترل کیفیت خط حاصل نشود.

۳ روش آزمون جریان فشرده‌گی

آزمون‌های جریان فشرده‌گی به‌طور گسترده در مشخصه‌یابی‌های رئولوژیکی مواد غذایی، تعلیقی‌های با غلظت بالا، پلیمرهای مذاب، خمیرهای سرامیکی، کامپوزیت‌ها، خمیرهای پیش‌رانه و چندین نوع دیگر از مواد به کار رفته است [۱۰-۱۵]. جریان فشرده‌گی، روش مفیدی است که در آن، برخی از مشکلاتی که ممکن است در روش‌های رئومتر چرخشی رخ دهد، دیده نمی‌شود؛ همچون لغزش در فصل مشترک که می‌تواند

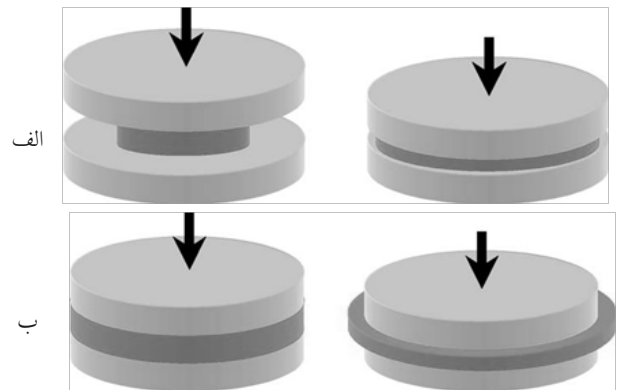
این رابطه برای سیالات هرشل-بالکی است و از قرار دادن $\tau_0=0$ یا $n=0$ معادلات مورد نظر برای سیالات پاور-لاو و بینگهام نتیجه می‌شوند. با این حال برای محدوده‌های متوسط عدد بدون بعد نرمی نیاز به روش‌های حل عددی بود.

آدامز و همکاران [۱۸]، راه حلی برای توزیع فشار در کل بازه‌های سرعت ارائه دادند که در محدوده‌های میانی نیز با خطای کوچکی، جریان فشرده‌گی را پیش‌بینی می‌کرد. مدل‌های با شرط مرزی لغزش کامل روی دیواره‌ها (جریان کشیدگی) نیز به خوبی توسعه داده شدند [۱۹]. در مدل لغزش نسبی پیشنهادشده توسط شروود و دوربان [۲۰] برای سیالات پاور-لاو و بینگهام نیز استفاده شد. شروود و دوربان پس از آن، در پژوهش دیگری مدلی برای جریان فشرده‌گی سیالات هرشل-بالکی با لغزش نسبی روی دیواره‌ها ارائه دادند [۲۱]. برای لغزش‌های اندک این رابطه به شکل معادله (۳) است.

$$F = \pi R^2 \left[\sigma_c \left(\frac{-\dot{h}}{h} \right)^n + 3^{1/2} \tau_0 \right] \left(1 + \frac{2m}{3^{3/2}} \frac{R}{h} \right)$$

که $\sigma_c = 3^{(1+n)/2} h_{HB}$ و m ثابت ضریب اصطکاک است که می‌تواند مقداری بین صفر و یک بپذیرد. برای سطوح کاملاً زیر برابر یک است و در سطوح کاملاً صاف و صیقلی مقداری برابر صفر به خود می‌گیرد. شروود و دوربان در کنار ارائه این مدل برای آزمودن مدل خود و مقایسه با روش عددی آدامز [۲۱] با انتخاب ضرایب اصطکاک مختلف به منحنی شکل ۷ دست یافتند. در این منحنی مشخص شد که این رابطه قادر به پیش‌بینی شیب اولیه ظاهر شده در داده‌های تجربی نیست.

پس از آن محققان در صدد برآمدند تا از فرضیات ساده‌کننده نظریه روانکاری فراتر رفته، عبارت‌های اینرسی موجود در معادلات مومنتوم را نیز در محاسبات خود دخیل کنند. در پژوهش‌های جریان فشرده‌گی انجام شده بر روی خمیرها، نشان داده شده که ناحیه دایره‌ای مرکزی بدون رخ دادن لغزش، توسعه می‌یابد و با لایه‌های لغزنده احاطه شده است [۲۲]. این مشاهدات بعدها توسط محققان به توسعه مدل‌های تحلیلی جدید و کامل‌تری برای سیالات بینگهام منجر شد [۲۳].



شکل ۶ جریان فشرده‌گی متقارن محوری با (الف) جرم ثابت از ماده بین صفحات و (ب) ثابت بودن سطح تماس بین ماده و صفحات [۱۵].

نیروی نرمال ثابت، در حالی که سرعت صفحه، تابع زمان، اندازه‌گیری می‌شود، حرکت کنند [۱۱].

۴ مدل‌سازی جریان فشرده‌گی برای سیالات ویسکوپلاستیک

نظریه جریان فشرده‌گی برای سیالات دارای تنش تسلیم در ابتدا توسط اسکات [۱۶] با شرط مرزی عدم لغزش روی دیواره بررسی شد. با این حال او نتوانست شکل بسته‌ای از حل مسأله را ارائه دهد. اما پیک [۱۷]، به دلیل پیش‌بینی ناحیه‌ای غیربرشی در نزدیکی خط مرکزی توسط مدل اسکات با او مخالف بود که به تناقضی سینماتیکی ختم می‌شد. این مسأله پس از آن توسط کووی و استانمور [۱۰] مورد بررسی قرار گرفت که در این کار بر اساس فرضیه روانکاری (Lubrication Assumption)، به مفهوم غالب بودن سرعت در جهت شعاعی و گرادیان سرعت در جهت محوری) شکل‌های مشخصی برای نیروهای جریان فشرده‌گی در سیالات هرشل-بالکلی، پاور-لاو و بینگهام و برای اعداد نرمی اصلاح‌شده (معادله ۱) بزرگ (معادله ۲) و کوچک ارائه داد.

$$S = \frac{R \dot{h} \eta_{HB}^{1/n}}{h^2 \tau_0^{1/n}} \quad (1)$$

(۲)

$$F = \frac{\pi \tau_0 R^3}{h} + \frac{2\pi \eta_{HB} (-\dot{h})^n}{h^{2n+1} (n+3)} \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n R^{n+3} \quad (\text{for Large } S)$$

می شود؛ اما تفسیر داده های مربوط به رئولوژی مانند گرادیان فشار محلی، مشکل بوده، پروفیل سرعت بین صفحات نامعلوم است. در این جا نشان داده خواهد شد که با استفاده از فرض ساده کننده روانکاری چگونه اندازه گیری نرخ برش $(\dot{\gamma}_w)$ و تنش برشی مرتبط با آن در دیواره (τ_w) ممکن می شود. شروود پیشنهاد انجام آزمون های جریان فشردگی با سرعت های مختلف را ارائه داد و از طریق مشتق گیری از معادله نیروی فشردگی بر حسب سرعت U در ارتفاع ثابت h به رابطه ۴ برای تنش برشی دیواره در شعاع بیشینه R دست یافت.

(۴)

$$\tau_{wR} = \tau_w(Q_{max}, h) = \frac{\partial(FU^3)}{\partial U} \frac{h}{2\pi R^3 U^2}$$

و برای نرخ برش نیز در h ثابت و U ثابت و $h(\tau_w)$ متغیر ثابت به ترتیب معادلات ۵ و ۶ را به دست آورد.

(۵)

$$\dot{\gamma} \tau_{wR} + \frac{2}{h\tau_{wR}} \frac{\partial \tau_{wR}^2 u_{wR}}{\partial \tau_{wR}} \Big|_h = \frac{2}{h^2 \tau_{wR}} \frac{\partial \tau_{wR}^2 Q_{max}}{\partial \tau_{wR}} \Big|_h = \frac{2RU}{h^2} + \frac{R\tau_{wR}}{h^2} \frac{\partial U}{\partial \tau_{wR}} \Big|_h$$

(۶)

$$\dot{\gamma} \tau_{wR} + \frac{2}{\tau_{wR}} \frac{\partial}{\partial \tau_{wR}} \left(\frac{\tau_{wR}^2 u_{wR}}{h} \right) \Big|_U = \frac{2Q_{max}}{\tau_{wR}} \frac{\partial}{\partial \tau_{wR}} \left(\frac{\tau_{wR}^2}{h^2} \right) \Big|_U = \frac{2UR}{h^2} - \frac{2UR\tau_{wR}}{h^3} \frac{\partial h}{\partial \tau_{wR}} \Big|_U$$

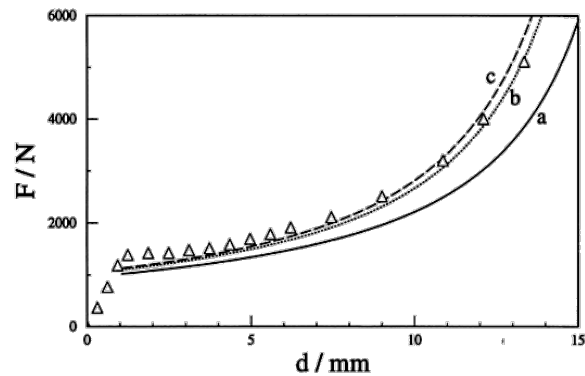
مدل لانوس- بر اساس نظریه سیال Perfect Plastic

لانوس و همکاران [۱۴] به منظور تعیین شکل پذیری سیمان توسط اکستروژن سیمان، آزمون جریان فشردگی را بررسی کردند. آنان معتقد بودند که تنها مولفه مؤثر در عملیات اکستروژن، تنش تسلیم ماده است و مادامی که این مواد در یک فاز بمانند و آب از ترکیب جدا نشود، رفتار پلاستیک کامل از خود نشان می دهند. در شرایط پلاستیک کامل نیروی فشاری از رابطه ۷ تبعیت می کند.

(۷)

$$F = -\frac{2\pi K_p R^2}{\sqrt{3}} - \frac{2\pi K_p R^3}{3h}$$

که K_p همان مقدار تسلیم پلاستیک (Plastic yield value) است. در این روش از مختصات در برابر h/R برای نتایج آزمون فشردگی بهره برده می شود؛ بدین ترتیب معادله (۷) بر اساس این مولفه ها به شکل



شکل ۷ کاربرد مدل تحلیلی شروود و دوربان (۱۹۹۸) در پیش بینی نتایج آزمایشگاهی آزمون اسکوتیز؛ (a) $m=0.1$ ؛ (b) $m=0.25$ ؛ (c) $m=0.3$

با این حال به دست آوردن مدل های کامل تر برای سیالات پیچیده تر مانند هرشل-بالکلی به روش تحلیلی، مسلماً دارای پیچیدگی های بیشتری است که ناشی از رابطه غیرخطی این مدل است. بدین ترتیب روش های عددی بسیاری توسط محققان برای حل این مسأله استفاده شده که در غالب موارد روش اجزای محدود یا FEM به کار رفته است [۲۴ و ۲۵].

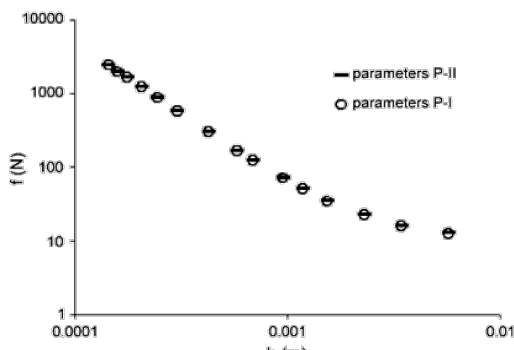
۵ استخراج مولفه های رئولوژیکی از آزمون جریان فشردگی

با مرور مقالات مختلف منتشرشده در باب رئومتری جریان فشردگی، مشخص می شود که یکی از مهم ترین مسائل در این زمینه، استخراج مولفه های مدل های رئولوژیکی از نتایج آزمون ها است. در منابع موجود، مقالات اندکی به این موضوع پرداخته اند که در ادامه به سه روش مختلف در این راستا اشاره می شود.

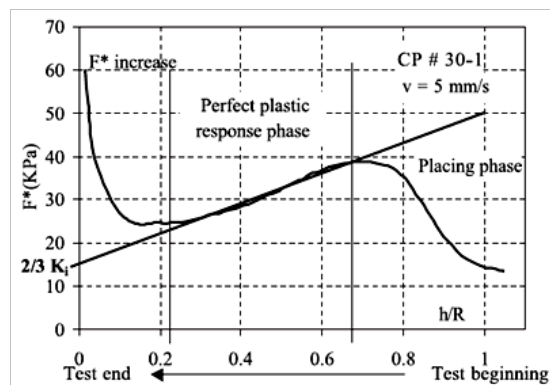
مدل شروود- بر اساس فرضیه روانکاری

شروود [۲۶] برای تعیین مولفه های رئولوژیکی، روشی پیشنهاد داد که طی آن از طریق داده های اولیه آزمون های جریان فشردگی، تنش تسلیم و نرخ برش محاسبه می شود و از طریق این دو کمیت می توان مولفه های رئولوژیکی را به دست آورد.

رئومتر، شکل جریان فشردگی سیال بین دو صفحه موازی را تغییر داده و سبب کشیدن آن می شود. نیروی کلی F اعمال شده به دو صفحه دایره ای و هم محور، اندازه گیری



شکل ۹ نمودار نیرو بر حسب ارتفاع برای هر دو مجموعه پاسخ P-I و P-II در کار کالیون و تانگ [۱۱].



شکل ۸ نمونه ماده دانه‌ای پلاستیک کامل تحت آزمون جریان فشاری. خط مستقیم نشان‌دهنده پاسخ تماماً پلاستیک نظری است. [۱۴]

معادله ۸ در خواهد آمد.

$$F^* = \frac{2K_i}{\sqrt{3}} \left(\frac{h}{R} \right) + \frac{2K_i}{3} \quad (۸)$$

یک مجموعه حدس اولیه برای چهار مولفه هدف، معادلات جریان فشردگی به روش اجزای محدود (FEM) حل شده و از روش‌های ریزکردن، حدس بعدی با توجه به مقدار نیروی به دست آمده، حاصل می‌شده است. آن‌ها مشاهده کردند که به ازای حدس‌های اولیه مختلف، به پاسخ‌های دوگانه و متفاوتی برای چهار مولفه دست می‌یابند.

به عنوان مثال در مسأله‌ای پاسخ دقیق از این قرار است: $\{m^*, n^*, t_y^*, b^*\} = \{1, 0.45, 10, 2\}$ (P-I)، که با حدس اولیه نزدیک به این مقادیر نیز به دست خواهد آمد. اما اگر حدس اولیه بسیار دور از این مقادیر انتخاب شود: $\{m^*, n^*, t_y^*, b^*\} = \{0.07, 0.73, 2.1, 3.0\}$ در این صورت پاسخ مجزایی به دور از پاسخ اصلی (P-I) حاصل می‌شود؛ $\{m^*, n^*, t_y^*, b^*\} = \{0.85, 0.34, 4.1, 4.3\}$ (P-II). جالب‌تر آن که نمودار نیرو بر حسب ارتفاع به ازای هر دو پاسخ، دقیقاً بر هم منطبق خواهند شد (شکل ۹).

راه حلی که برای این مسئله در کار کالیون پیشنهاد شده است، استفاده ترکیبی از رنومتر دیگری در کنار رنومتر جریان فشردگی است، مانند رنومتر موئینه. بدین ترتیب تعدادی از این مولفه‌ها تعیین شده و تعداد کل مولفه‌ها در مسئله جریان فشردگی به دو مورد کاهش می‌یابد. مجهول بودن حداکثر دو مولفه سبب می‌شود تا مسئله جریان فشردگی پاسخ واحدی داشته باشد. کالیون مشاهده کرد که با داشتن دو مولفه $\{m^*, n^*\} = \{1, 0.45\}$ به ازای

معادله ۸ نشانگر خط است که از طریق شیب و عرض از مبدأ آن می‌توان مقدار K_i را تعیین نمود. در شکل (۸) چگونگی روش ترسیمی و تعیین مقدار تسلیم پلاستیک آمده است.

لانوس و همکاران [۱۳] این روش را در کاربردهای دیگر نیز آزمودند، اما به هر حال به کمک این روش، دست کم نمی‌توان به تمامی مولفه‌های مدل‌های متنوع رئولوژیکی دست یافت.

مدل کالیون - بر اساس روش اجزای محدود

همان‌طور که در قسمت‌های پیشین اشاره شد محققان در یافتن مولفه‌های رئولوژیکی از آزمون‌های جریان اسکوییز با مشکلاتی همراه بوده‌اند. در این میان کالیون و تانگ [۱۱] به بررسی این مسأله تحت عنوان «حل معکوس مسئله جریان فشردگی برای تعیین مولفه‌های سیالات غیرنیوتنی و لغزش روی دیواره» پرداختند. کالیون در این پژوهش با ریزکردن تابع هدف حداقل مربعات، سعی داشت سهم مولفه رئولوژیکی و ثابت لغزش را تعیین کند: $\{m, n, t_y, b\}$.

$$J(F, F^c) \equiv \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(1 - \frac{f_i}{f_i^c} \right)^2 \quad (۹)$$

روند محاسبات به این طریق بود که با در نظر گرفتن

تمامی مجموعه حدس‌های زیر؛

$$\begin{aligned} \{t_y^*, b^*\} &= \{100, 200\} \\ \{t_y^*, b^*\} &= \{0.1, 200\} \\ \{t_y^*, b^*\} &= \{100, 0.02\} \end{aligned}$$

پاسخ یکتا و دقیق و مورد نظر زیر به دست خواهد

$$\text{آمد: } \{t_y^*, b^*\} = \{10, 2\}$$

کالیون و همکارانش [۲۹] پیش‌تر نیز از این روش پیشنهادی برای تعیین مولفه‌های مدل هرشل-بالکلی به کمک استفاده ترکیبی از ویسکومترهای موئینه و جریان فشردگی بهره برده‌اند.

طبق آزمون‌های متعدد انجام پذیرفته پیشنهاد شده است که اگر تعداد مولفه‌های مجهول برابر یا بیشتر از سه مورد باشند، پاسخ منطقی تنها تحت شرایطی حاصل می‌شود که حدس‌های اولیه به طور نسبی به مقادیر صحیح نزدیک باشند. پیشنهادی که کالیون برای غلبه بر این مشکل مطرح کرده است، تقسیم فضای مولفه‌ها $\{m, n, t_y, b\}$ به تعدادی زیرمجموعه، و ریزکردن چندین حدس اولیه متعلق به هر یک از این زیرمجموعه‌ها است. در کنار این روش تابع هدف به دست آمده از هر زیرمجموعه می‌تواند با دیگر توابع، مقایسه شده و کمینه‌ای کلی حاصل شود.

۶ نتیجه‌گیری

به منظور بررسی خواص رئولوژیکی سیالات دارای تنش تسلیم از دیرباز روش‌ها بهبود یافته، معادلات رو به تغییر بوده‌اند. نتایج این بررسی نشان داد هنگامی که از رئومترهای رایج استفاده شود، مشکلات قابل توجهی پیش رو خواهد بود. در تجهیزاتی که عامل گشتاور مطرح است، همانند رئومترهای مخروط و صفحه یا صفحات موازی، معمولاً به دلیل لغزش یا شکست نمونه در مناطق لبه‌ها در نرخ برش‌های بالا امکان تعیین خواص رئولوژیکی مقدور نیست. به علاوه به دلیل زمان آسایش بالا، تنش‌های باقی‌مانده همراه با بارگذاری نمونه می‌تواند به طرز مؤثری اندازه‌گیری‌های رئومترهای نوسانی را تحت تأثیر قرار دهد. اگر چه معمولاً رسیدن به نرخ برش‌های بالاتر به کمک رئومترهای موئینه مهیاست؛ ولی لغزش بین فصل مشترک فلز-پلیمر و شکست نمونه می‌تواند نتایج این آزمون را زیر سؤال ببرد. روش‌های ریاضی محاسباتی به کمک نتایج آزمون‌های جریان فشردگی و رئومترهای موئینه بهترین روش در حال حاضر برای اندازه‌گیری مولفه‌های جریان‌یابی سیالات دارای تنش تسلیم و لیزخوردگی در دیواره است.

مراجع

1. Martinez -Pastor J., Franco P., Franco-Menchon J.A., Optimization of Extrusion Process of Double-Base Propellants from Their Rheological Properties, *International Journal of Material Forming*, 1-14, **2018**.
2. Chan T.W., Baird D.G., An Evaluation of a Squeeze Flow Rheometer for the Rheological Characterization of a Filled Polymer with a Yield Stress, *Rheologica Acta*, 41, 245-256, **2002**.
3. Yilmazer, U., Kalyon, D.M., Slip Effects in Capillary and Parallel Disk Torsional Flows of Highly Filled Suspensions, *Journal of Rheology*, 33, 1197-1212, **1989**.
4. Aral, B.K., Kalyon, D.M., Effects of Temperature and Surface Roughness on Time-Dependent Development of Wall Slip in Steady Torsional Flow of Concentrated Suspensions, *Journal of Rheology*, 38, 957-972, **1994**.
5. Mooney, M., Explicit Formulas for Slip and Fluidity. *Journal of Rheology*, 2, 210-222, **1931**.
6. Kalyon, D.M., Yaras, P., Aral, B., Yilmazer, U., Rheological Behavior of a Concentrated suspension: A Solid Rocket Fuel Simulant, *Journal of Rheology*, 37, 35-53, **1993**.
7. Kalyon, D.M., Apparent Slip and Viscoplasticity of Concentrated Suspensions, *Journal of Rheology*, 49, 621-640, **2005**.
8. Aral, B.K., Kalyon, D.M., Viscoelastic Material Functions of Noncolloidal Suspensions with Spherical Particles, *Journal of Rheology*, 41, 599-620, **1997**.
9. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager, O., Dynamics of Polymeric Liquids, Wiley, New York, **1987**.
10. Covey G.H., Stanmore B.R., Use of the Parallel-Plate Plastometer for the Characterisation of Viscous Fluids with a Yield Stress, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 8, 249-260, **1981**.
11. Kalyon D.M., Tang H.S., Karuv B., Squeeze Flow Rheometry for Rheological Characterization of Energetic Formulations, *Journal of Energetic Materials*, 24, 195-212, **2006**.
12. Grandes F.A., Sakano V.K., Rego A.C., Cardoso F.A., Pileggi R.G., Squeeze Flow Coupled With Dynamic Pressure Mapping for the Rheological Evaluation of Cement-Based Mortars, *Cement and Concrete Composites*, 92, 18-35, **2018**.
13. Estellé P., Lanos C., Mélinge Y., Servais C., Squeezing Flow for Rheological Characterisation of Food Materials, Proc 3rd Int. Symp, Food Rheology Structure, Zürich, 115-119, **2003**.
14. Toutou Z., Roussel N., Lanos C., The Squeezing Test: a Tool to Identify Firm Cement-Based Material's Rheological Behaviour and Evaluate their Extrusion Ability, *Cement and Concrete Research*, 35, 1891-1899, **2005**.
15. Engmann J., Servais C., Burbidge A.S., Squeeze Flow Theory and Applications to Rheometry: a Review, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 132, 1-27, **2005**.
16. Scott J.R., Theory and Application of the Parallel-Plate Plastimeter. Part 2, *Rubber Chemistry and Technology*, 8, 587-596, **1935**.
17. Peek Jr R.L., Parallel Plate Plastometry, *Journal of Rheology*, 3, 345-372, **1932**.
18. Adams M.J., Edmondson B., Caughey D.G., Yahya R., An Experimental and Theoretical Study of the Squeeze-Film Deformation and Flow of Elastoplastic Fluids, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 51, 61-78, **1994**.
19. Yang F., Exact Solution for Compressive Flow of Viscoplastic Fluids under Perfect Slip Wall Boundary Conditions, *Rheologica Acta*, 37, 68-72, **1998**.
20. Sherwood J.D., Durban D., Squeeze Flow of a Power-Law Viscoplastic Solid, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 62, 35-54, **1996**.
21. Sherwood J.D., Durban D., Squeeze-Flow of a Herschel-Bulkley Fluid, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 77, 115-121, **1998**.
22. Rabideau B.D., Lanos C., Coussot P., An Investigation of Squeeze Flow as a Viable Technique for Determining the Yield Stress, *Rheologica Acta*, 48, 517-526, **2009**.
23. Muravleva L., Squeeze Flow of Bingham Plastic with Stick-Slip at the Wall, *Physics of Fluids*, 30, 030709, **2018**.
24. Lawal, A., Kalyon, D.M., Compressive Squeeze Flow of Generalized Newtonian Fluids with Apparent Wall Slip, *International Polymer Processing*, 15, 63-71, **2000**.
25. Karapetsas, G., Tsamopoulos, J., Transient Squeeze Flow of Viscoplastic Materials, *Journal of Non-newtonian Fluid*

- Mechanics*, 133, 35-56, **2006**.
26. Sherwood J.D., Model-Free Inversion of Squeeze-Flow Rheometer Data, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 129, 61-65, **2005**.
27. Covey G.H., Stanmore B.R., Rheological Behaviour of Victorian Brown Coal, *Fuel*, 59, 123-127, **1980**.
28. Adams M.J., Aydin I., Briscoe B.J., Sinha S.K., A Finite Element Analysis of the Squeeze Flow of an Elasto-Viscoplastic Paste Material, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 71, 41-57, **1997**.
29. Tang, H.S., Kalyon, D.M., Estimation of the Parameters of Herschel-Bulkley Fluid Under Wall Slip Using a Combination of Capillary and Squeeze Flow Viscometers, *Rheologica Acta*, 43, 80-88, **2004**.

واژه‌های کلیدی:

چاپگرهای سه بعدی
مدل سازی سه بعدی
مدل سازی رایانه‌ای سه بعدی
ساخت رشته‌های مذاب
مدل سازی رسوب مذاب

چاپگرهای سه بعدی با فناوری ساخت رشته‌های مذاب

امیر شمس^{۱*}، حامد قمی^۲

۱ نجف آباد، دانشگاه آزاداسلامی، دانشکده مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد

پیشرفته، دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی پزشکی

۲ نجف آباد، دانشگاه آزاداسلامی، دانشکده مهندسی مواد، استادیار مرکز تحقیقات

مواد پیشرفته

چکیده ...

امروزه مدل‌سازی سه‌بعدی در رشته‌های گوناگونی همچون قطعه‌سازی، معماری، طراحی صنعتی، روباتیک، صنایع هوافضا و پزشکی رایج است. چاپ سه‌بعدی یا تولید افزاینده جسم سه‌بعدی قابل لمس از فایلی دیجیتالی گفته می‌شود. به این ترتیب که جسم از پایین شروع به شکل گرفتن می‌کند و هرچه پیش می‌رود، لایه‌های بیشتری بر روی لایه‌های زیرین قرار می‌گیرد تا در نهایت، جسم چاپ شده کامل شود. جنس این لایه‌ها از مواد مختلفی از جمله پلیمر و فلزات است. امروزه چاپگرهای سه‌بعدی توانایی تولید هر نوع قطعه‌ای با هر شکل و هر زاویه‌ای را دارند. انواع مختلفی از چاپ سه‌بعدی تاکنون ساخته شده است که انقلابی در صنعت، پزشکی، آموزشی، خودروسازی و نظامی ایجاد کرده است. دقت و سرعت فوق‌العاده چاپگرهای سه‌بعدی، آن‌ها را به محبوب‌ترین روش تولید، مبدل کرده است. در این مطالعه، چاپگر سه‌بعدی با فناوری FFF مورد بررسی قرار گرفته و اصول کلی کارکرد آن‌ها به‌طور کامل شرح داده می‌شود. محدودیت‌ها و مزایای فناوری FFF نیز بررسی شده و روش‌هایی برای چاپ بهینه نمونه‌های سه‌بعدی با این روش ارائه می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

amirshams.ir@gmail.com

۱ مقدمه

چاپگرهای سه بعدی دارای فناوری های متعددی هستند. این فناوری ها، عمدتاً از لحاظ شیوه ساخت لایه ها به منظور ساخت قطعه نهایی باهم تفاوت دارند. بعضی از روش ها از مواد مذاب یا نرم شده برای تولید لایه ها استفاده می کنند. در برخی از روش ها از لیزر برای ساخت لایه ها استفاده می شود. پخت لیزری انتخابی (SLS (Selective Laser Sintering جزء این دسته است. یکی دیگر از روش های چاپ، قرار دادن مواد مایعی است که با فناوری های مختلف، فرآوری شده اند. معمول ترین فناوری با استفاده از این روش، استریولیتوگرافی (SLA (Stereo Lithography Apparatus نامیده می شود. مدل سازی رسوب مذاب (FDM (Fused Deposition Modeling معمول ترین فناوری چاپ سه بعدی است که در آن از شیوه حرارتی و لایه گذاری مواد مذاب استفاده می شود [۱].

فناوری مدل سازی رسوب ذوب شده FDM با استفاده از رشته پلیمری یا فلزی کار می کند. در این فناوری ماده اولیه به صورت رشته است و با اعمال حرارت به ماده مذاب تبدیل می شود؛ سپس ماده مذاب به صورت لایه به لایه روی هم قرار می گیرد و سرد می شود تا مدل نهایی شکل گیرد. FDM توسط اسکات کرامپ (Scott Crump) در اواخر دهه ۸۰ اختراع شد. بعد از اخذ مجوز برای این فناوری، او شرکت Stratasys را در سال ۱۹۸۸ تأسیس کرد. شرکت Stratasys اصطلاح مدل سازی رسوب ذوب شده یا FDM را به عنوان علامت تجاری اختصاصی خود به ثبت رساند. واژه معادل آن، ساخت با رشته ذوب شده (FFF) (Fused Filament Fabrication توسط اعضای پروژه RepRap برای رفع مشکل قانونی علامت اختصاصی، مطرح شد که از لحاظ حقوقی و قانونی کاربرد نامحدودی دارد و از قانون علائم تجاری پیروی نمی کند. این امر باعث شد تا محققان و مولفان در متون علمی خود از عبارت FFF به جای FDM استفاده کنند [۲و۱].

تولید افزودنی یا چاپ سه بعدی، برای ایجاد نمونه های اولیه از سال ۱۹۸۰ برای تولید اولیه محصول، معرفی شد و خیلی زود به سریع ترین و ارزان ترین روش برای تولید اولیه محصولات صنعتی و دیگر صنایع تبدیل شد. FDM محبوب ترین روش چاپ سه بعدی است که در سال ۱۹۹۲ توسط اسکات کرامپ اختراع

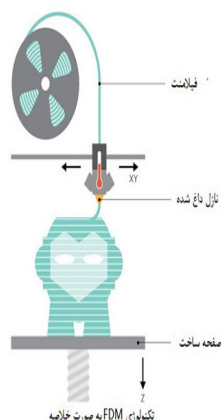
شد و از آن زمان تاکنون برای تولید نمونه های اولیه با استفاده از چاپ سه بعدی استفاده می شود. سیر و تحول این روش به گونه ای بود که به سرعت به ارزان ترین و سریع ترین روش برای تولید کالاهای سفارشی تبدیل شد. چاپگرهایی که با این فرایند کار می کنند از رشته گرمانرم، مانند (ABS AcrylonitrileButadiene Styrene) و (PLA Poly-Lactic Acid) تغذیه می کنند که با ذوب کردن این رشته و سپس روزن رانی آن، جسم سه بعدی به صورت لایه به لایه تشکیل می شود [۳].

۲ فرایند چاپ سه بعدی

ابتدا فایل سه بعدی جسم مورد نظر از طریق رایانه و نرم افزارهای سه بعدی طراحی می شود و با فرمت قابل شناسایی برای چاپگرهای سه بعدی ذخیره می شود. در حال حاضر مناسب ترین فرمت، STL است. نرم افزارهای مخصوصی فایل را به زبان برنامه نویسی به نام جی کد تبدیل کرده، کدهای هر لایه را به دستگاه چاپگر سه بعدی ارسال می کند. مرکز فرمان دستگاه، جی کدها را پردازش کرده، فرمان های لازم را برای چاپ به اجزای مختلف دستگاه، ارسال می کند. در ابتدا رشته پلیمری در داخل چاپگر قرار داده می شود. هنگامی که افشانه به دمای مطلوب رسید، یعنی رشته به حالت مذاب درآمد. مواد ذوب شده از سر افشانه بیرون آمده، به صورت لایه به لایه در مکان های از پیش تعیین شده ریخته شده خنک می شوند. گاهی عمل خنک کردن مواد از طریق به کار بردن پنکه متصل به سر دستگاه انجام می گیرد. هنگامی که یک لایه به پایان رسید، سطح ساخته شده به پایین حرکت خواهد کرد (یا در بعضی از ماشین ها با تنظیمات متفاوت، سر اکسترودر به سمت بالا حرکت می کند) و لایه جدید ریخته می شود و این روند تا زمانی که شکل جسم کامل شود، تکرار می شود (شکل ۱) [۴].

۳ نحوه کار دستگاه های FFF

برای ساخت لایه ها، رشته های پلیمری از طریق استپر موتور به افشانه هدایت شده، افشانه با ذوب کردن مواد اولیه، آن ها را بر روی صفحه ساخت دستگاه قرار می دهد. سه استپر موتور دیگر برای محورهای مختصات x, y, z وجود دارد که موقعیت صفحه و افشانه را هماهنگ می کنند. در این روش، افشانه در محورهای مختصات x, y حرکتی افقی و عمودی را برای ساخت



شکل ۲ اجزای دستگاه چاپ سه بعدی FFF

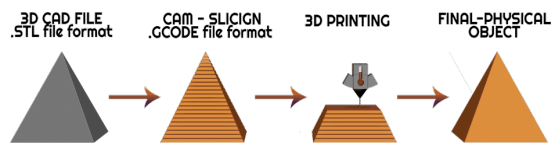
۲. این روش برای مدل‌های مفهومی، سنجش نمونه و برقراری ارتباط بین طراحی و نمونه‌سازی بسیار مناسب است.
۳. نمونه‌هایی که تولید می‌شود می‌تواند نمونه‌های اولیه کاربردی باشد که در سنجش عملکرد نمونه نهایی به کار می‌رود.
۴. این روش برای تولید قطعات پایانی بدون صرف زمان و هزینه زیاد برای ساخت قالب، به کار می‌رود.
۵. ساخت ابزارها را بسیار سریع‌تر از دستگاه‌های تولید و قالب‌سازی انجام می‌دهد و نیاز به تراشکاری یا پرداخت دوباره ندارد.

۶ صنایع پرکاربرد چاپگرهای FFF

۱. هوا فضا و مکانیک
۲. پزشکی و آزمایشگاهی
۳. مهندسی پزشکی
۴. دندان پزشکی
۵. خودروسازی



شکل ۳ انواع رشته‌های تجاری



شکل ۱ فرایند چاپ سه بعدی

یک لایه از نمونه مورد نظر بر روی صفحه ساخت طی می‌کند؛ ولی صفحه ساخت در محور مختصات Z فقط حرکتی افقی دارد. از افشانه، پلیمری مذاب به صورت لایه‌ای خارج می‌شود. این لایه نازک مذاب، بلافاصله به لایه زیر چسبیده، هنگامی که لایه کامل می‌شود افشانه با دقتی معادل ۱۰۰ میکرومتر برای ساخت لایه بعدی به سمت بالا حرکت می‌کند و تمامی فرایندهای بالا برای لایه بعدی انجام می‌شود. زمان چاپ و تولید نمونه بستگی به ابعاد نمونه‌ای دارد که در حال تولید است. قطعات کوچک‌تر و قطعات با طول بیشتر و ضخامت کم به سرعت چاپ می‌شود. ولی قطعاتی که دارای پیچیدگی‌های بالا و ابعادی بزرگ‌تر هستند سرعت دستگاه را نسبت به حجم کار کاهش می‌دهند (شکل ۲) [۵].

۴ رشته‌ها در روش FFF

ماده خام و در حقیقت مواد ورودی در دستگاه FFF، رشته‌ای از مواد خام است که بر روی قرقره‌ای پیچیده شده، به منظور ایجاد لایه‌ها استفاده می‌شوند. رشته‌ها معمولاً از جنس پلیمر هستند. البته رشته‌های فلزی نیز وجود دارد که کاربرد کم‌تری در چاپگرهای سه بعدی دارند. هر رشته بسته به جنس پلیمر به کار رفته دمای ذوب مخصوصی دارد. دمای ذوب رشته‌ها از ۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد متغیر است. استحکام ماده پلیمری به کار رفته در رشته‌ها مهم‌ترین ویژگی هر رشته است. استحکام رشته‌ها از ۱۰۰ پاسکال تا ۸۰ مگاپاسکال متغیر است. رشته‌ها دارای رنگ‌های مختلفی نیز هستند که بسته به نوع و شکل جسم مورد نظر، نوع رشته انتخاب می‌شود (شکل ۳) [۶].

۵ موارد استفاده از روش FFF

۱. این روش برای مدل‌سازی و ساخت قطعاتی که نیاز به دقت بالایی در تولید آن‌ها وجود دارد، مناسب است.

۶. هنری و طلاسازی

۷. صنعتی و تجاری

۸. معماری و مدل سازی

۹. مصرف کنندگان خانگی

سرنشین را نام برد. با توجه به بعضی از محدودیت‌ها در طراحی و مواد، چاپگرهای FFF برای طراحی‌های خیلی پیچیده توصیه نمی‌شوند.

۸ مولفه‌های چاپگر در فناوری FFF

بیشتر دستگاه‌های چاپگر FFF این اجازه را به شما می‌دهد چندین مولفه در فرایند، شامل دمای افشانه، دمای کفه دستگاه، سرعت ساخت، ارتفاع لایه و سرعت خنک‌کاری پنکه را تنظیم و کنترل کنید. این موارد به صورت عمومی توسط کاربر تعیین می‌شود، بنابراین باید نسبت و اندازه قطعه و ارتفاع لایه‌ها به درستی طراحی شود تا کاربر بتواند بهترین حالت ممکن را برای دستگاه تنظیم کند. اندازه ساخت قابل دسترس برای چاپگر سه‌بعدی FFF رومیزی حدوداً $200 \times 200 \times 200$ میلی‌متر بوده، در حالی که چاپگرهای صنعتی FFF می‌تواند ابعادی به بزرگی $1000 \times 1000 \times 1000$ میلی‌متر تولید کنند. یکی از راهکارهای ساخت نمونه بزرگ این است که آن را به قطعات کوچک‌تر تقسیم کرده، قطعات کوچک را ساخته، سپس سوار کنیم. ارتفاع لایه معمولی مورد استفاده در چاپگر سه‌بعدی FFF با توجه به نوع دستگاه بین ۵۰ تا ۴۰۰ میکرون متغیر است. هرچه ارتفاع لایه گذاری کم‌تر باشد ریختن لایه‌های نازک، تولید قطعات نرم‌تر با هندسه و شکل دقیق را ممکن می‌سازد، در حالی که ریختن لایه‌های ضخیم باعث تولید سریع‌تر و ارزان‌تر و البته با دقت کم‌تر قطعات می‌شود. معمولاً ارتفاع لایه گذاری ۲۰۰ میکرون بیش‌ترین کاربرد را دارد [۴].

۹ چسبندگی لایه‌ها در فناوری FFF

چسبندگی خوب بین لایه‌های ریخته شده برای استحکام نهایی قطعه بسیار مهم است. زمانی که پلیمر مذاب از افشانه بیرون می‌آید، بر روی لایه قبلی فشرده می‌شود. دمای بالا و فشار، باعث ذوب مجدد سطح لایه قبلی شده، اتصال لایه جدید با بخش‌هایی که قبلاً چاپ شده را ممکن می‌سازد (شکل ۴). میزان اتصال بین لایه‌های مختلف همیشه کم‌تر از استحکام پایه مواد است و این امر بدان معنی است که قطعات تولیدشده ذاتاً ناهمسان هستند، مقاومت آن‌ها در جهت محور Z همیشه کم‌تر از صفحه X,Y است. به همین دلیل، بسیار حائز اهمیت است که هنگام طراحی به جهتی که به قطعات نیرو

۷ خصوصیات چاپگرهای FFF

آزادی در طراحی: آرزوی دیرینه طراحان این بوده است که هر چه می‌خواهند طراحی کنند را بدون کم و کاست بتوانند بسازند. با استفاده از FFF و چاپ سه‌بعدی این آرزوی دست‌نیافتنی محقق شده است. از زمانی که این فناوری ساخت روی کار آمده است، نمونه‌های پیچیده با جزئیات جانبی و نمونه‌هایی با ویژگی‌های درونی برای ساخت و تولید قطعات و نمونه‌های اولیه بسیار آسان شده و برای تولیدات طراحی شده سه‌بعدی بسیار کارآمد است [۷].

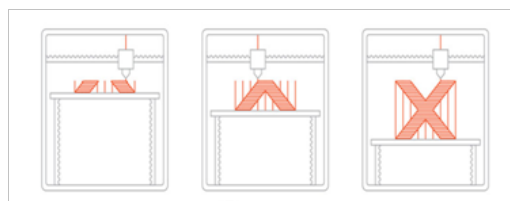
تولید قطعات: فناوری FFF این امکان را به ما می‌دهد که با استفاده از مواد پلیمری یا گرمانرم، قطعات و مدل‌های مورد نظر خود را به راحتی و به سرعت تولید کنیم. مزیت این فناوری در توانایی تولید سریع قطعات سفارشی با عملکرد و مقاومت بالا است. قطعات تولید شده با دوام و مستحکم بوده، در مقابل حرارت و مواد شیمیایی مقاوم هستند و در طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی می‌توان از آن‌ها استفاده کرد.

اختراع مجازی: با دستگاه چاپگر سه‌بعدی FFF اختراعات مجازی دیگر خارج از تصور نبوده، امکان ساخت و لمس تخیلات طراح، وجود دارد. برای ساخت نمونه‌های مورد نظر، تنها نیاز به طراحی سه‌بعدی وجود دارد و پس از آن می‌توان تغییراتی را در طراحی بدون نیاز به قالب‌سازی دوباره و صرف زمان‌های طولانی و هزینه‌های بالا ایجاد کرد.

مهندسی پلاستیک: از پلاستیک‌هایی که برای استفاده در این فناوری به کار می‌روند می‌توان به ABS و انواع پلیمرها اشاره کرد. نمونه‌هایی که با این مواد ساخته می‌شوند برای تولید با حجم کم و سنجش عملکرد آن‌ها در محیط‌های سخت بسیار مناسب بوده و لایه‌سازی آن‌ها در تولید افزایشی بسیار دقیق است. اخیراً نوآوری‌هایی در زمینه فناوری چاپ سه‌بعدی به روش FFF شکل گرفته است که می‌توان توانایی تولید محصولات نهایی که قطعات مکانیکی و الکتریکی داخل آن سرهم سوار کردن می‌شوند مانند هواپیماهای بدون



شکل ۵ مقایسه مقاومت به تنش در جهت Y و X با جهت Z

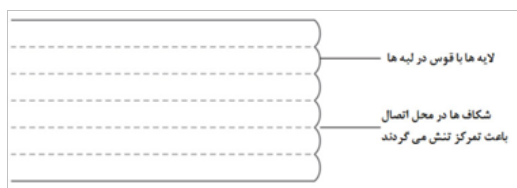


شکل ۴ ترتیب قرار گرفتن لایه‌های مذاب

به صورتی انجام گیرد که نیاز به پشتیبان را به حداقل برساند. پشتیبان‌ها معمولاً جنس یکسانی نسبت به قطعه دارند. مواد پشتیبانی که در مایع حل می‌شوند نیز وجود دارند. چاپ بر روی پشتیبان‌های قابل حل به طور قابل توجهی، کیفیت سطح قطعه را افزایش می‌دهد، اما هزینه کلی چاپ را بسیار بالا می‌برد و با ماشین تخصصی دو افشان‌های با قابلیت لایه‌گذاری دو ماده‌ای ساخته می‌شود و به دلیل استفاده از مواد قابل حل، هزینه نسبتاً بالایی دارد. پشتیبان‌های با جنس یکسان، کاربرد بیشتری در چاپگرهای سه بعدی FFF دارند [۸].

۱۲ تخلخل میانی و ضخامت پوسته در فناوری FFF

برای کاهش هزینه‌ها و صرفه‌جویی در مواد، قطعات تولیدی معمولاً به صورت یکپارچه تولید نمی‌شوند. به این صورت که محیط بیرونی با استفاده از چندین مرحله ایجاد می‌شود که پوسته نامیده می‌شود و بخش داخلی با ماده کم تراکم تری پر می‌شود که به آن تخلخل میانی گویند. تخلخل میانی و ضخامت پوسته‌ها به شدت بر روی استحکام قطعه نهایی، تأثیری گذارد. هرچه تخلخل میانی بیشتر شود، استحکام و وزن نهایی قطعه کم‌تر می‌شود. با افزایش تخلخل میانی، استحکام نهایی قطعه و همچنین زمان و هزینه چاپ بیش‌تر می‌شود. میزان تراکم برای تخلخل میانی از ۰ تا ۱۰۰



شکل ۶ لبه قوسی شکل قطعه تولیدی و تمرکز تنش در بین لایه‌ها

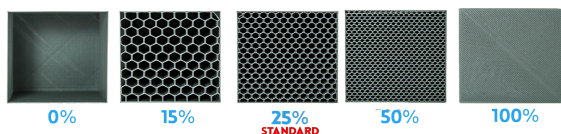
وارد می‌شود و این که کدام جزئیات در قطعه برای ما حائز اهمیت است توجه کنیم [۴].

۱۰ نحوه وارد شدن تنش در قطعات FFF

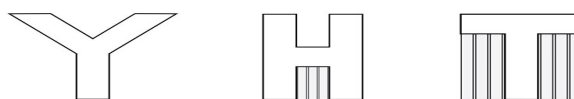
در قطعات تولید شده با چاپگرهای سه بعدی FFF مقاومت در جهت محور Z همیشه کم‌تر از صفحه X,Y است. به عنوان مثال آزمون کشش بر روی قطعات چاپ شده افقی با جنس ABS با میزان لایه‌گذاری ۵۰ درصد نشانگر این امر بود که قطعاتی که به صورت عمودی چاپ شده‌اند؛ مقاومت کششی بیش‌تری (حدوداً ۴ برابر بیش‌تر) در جهت X,Y در مقایسه با جهت Z دارند (۱۷ مگاپاسکال در برابر ۴/۴ مگاپاسکال). همچنین مقاومت قطعه در برابر شکست نیز حدوداً ۱۰ برابر بیش‌تر بود (شکل ۵). (۴/۸ درصد در مقابل ۰/۵ درصد). علاوه بر موارد مذکور، از آنجا که لایه مذاب نسبت به لایه قبلی فشرده می‌شود و روی آن قرار می‌گیرد، شکل آن به بیضی تغییر می‌کند. این بدین معنی است که قطعات تولید شده همیشه دارای سطح موج‌دار هستند (شکل ۶). حتی برای لایه‌های با ارتفاع کم و مشخصه‌های کوچک همچون سوراخ‌های کوچک و رزوه‌های کوچک نیز ممکن است پس از چاپ نیاز به عملیات بعد از تولید وجود داشته باشد [۸ و ۹].

۱۱ ساخت پشتیبان در فناوری FFF

در چاپگرهای سه بعدی FFF ساخت پشتیبان برای به وجود آوردن برآمدگی هندسی شکل، الزامی است، پلیمر مذاب نمی‌تواند روی هوا ریخته شود به همین دلیل برای دستیابی به بعضی از اشکال، وجود پشتیبان الزامی است (شکل ۷). سطوح چاپ شده بر روی پشتیبان معمولاً کیفیت پایین‌تری نسبت به بقیه بخش‌ها دارند؛ به همین دلیل به شدت توصیه می‌شود که طراحی



شکل ۸ میزان تراکم برای تخلخل میانی از ۰ تا ۱۰۰ درصد



شکل ۷ پشتیبان به رنگ تیره و قطعه نهایی به رنگ روشن

چاپ سه بعدی قابل دسترس است. آمارها نشان می دهد که مردم تمایل دارند این روش را انتخاب و به آسانی به خروجی برسند. این موضوع باعث می شود این فناوری برای شرکت هایی که در چاپ سه بعدی یا تولید، تجربه کمی دارند، جذاب باشد، همچنین هزینه پایین دستگاه های چاپگر FFF رومیزی باعث شده تا اشخاص برای استفاده از این چاپگرها در منزل، متمایل باشند [۱۰].

۱۴ نتیجه گیری

چاپگرهای FFF بسیار دقیق و ارزان هستند که امروز در همه زمینه های علمی و صنعتی و تجاری از آن ها استفاده می شود. قطعات تولید شده با چاپگرهای سه بعدی FFF بسیار متنوع بوده، از مواد مختلف پلیمری و فلزی ساخته می شوند. آزادی در طراحی و ساخت قطعات دقیق و پیچیده از جمله ویژگی های این چاپگرها هستند. محدوده وسیع و هزینه نسبتاً کم مواد اولیه، این چاپگرها را به کاربردی ترین ابزار ساخت افزایشی تبدیل کرده است. نسل های جدید این چاپگرها در دو نسخه رومیزی و صنعتی وارد بازار شده است. این چاپگرها قیمت بسیار مناسبی از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰ دلار دارند که باعث شده شرکت ها و سازمان ها و کارخانه ها و حتی افراد شخصی نیز این دستگاه ها را خریداری کنند. مولفه های چاپ زیادی مثل ساخت پشتیبان ها، تخلخل میانی و ضخامت پوسته در فناوری FFF وجود دارد که انتخاب های زیادی به کاربر برای ساخت قطعه نهایی با ویژگی های مناسب می دهد. در طراحی سه بعدی برای چاپ با چاپگرهای FFF رعایت نکاتی همچون استحکام فشاری، کششی و پیچشی و همچنین وزن و میزان ماده مصرفی باید مد نظر قرار گرفته شود.

درصد و ضخامت پوسته از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرون متفاوت است (شکل ۸). با توازن میزان تراکم میانی و ضخامت پوسته می توان سازش خوبی بین قدرت و سرعت برای چاپ سریع فراهم کرد [۸].

۱۳ مزایای فناوری FFF

– هزینه های پایین تر نسبت به دیگر روش ها: اکثر شرکت ها به دلیل هزینه پایین و راحتی کار، چاپگرهای FFF را انتخاب می کنند. در مقایسه با روش های دیگر، چاپگرهای FFF بسیار ارزان است و همین امر باعث پرکاربرد بودن این روش شده است؛ زیرا برای شرکت ها بسیار حائز اهمیت است که بدانند تولید با استفاده از فناوری چاپ سه بعدی نسبت به روش سنتی بسیار ارزان تر است. پودری که در روش های چاپ SLS و ماده ای که در روش SLA به کار می رود نسبت به رشته هایی که در چاپگرهای FFF استفاده می شوند، بسیار گران هستند. به همین دلیل چاپگرهای FFF برای بسیاری از مشتری ها، جذاب تر است [۱۰].

– محدوده وسیع انتخاب جنس رشته ها: از آنجا که دامنه رشته های پلیمری بسیار گسترده است، شرکت ها می توانند مواد را به راحتی و با هزینه کم تغییر دهند. امروزه بیش از ۵۰ نوع رشته تجاری در بازار موجود است و حتی امکان ساخت رشته های کوپلیمری نیز وجود دارد. همچنین این قابلیت وجود دارد که به صورت هم زمان مخلوطی از پلیمر و فلزات را چاپ کنند که این امر، چاپ پیچیده ترین طرح ها را ممکن می سازد. همچنین چاپ در رنگ های مختلف امکان پذیر است [۱۰].

– امکان دسترسی آسان: بر اساس آخرین آمارها فناوری چاپگرهای FFF بسیار بیشتر از سایر روش های

مراجع

1. Sachs, E., Cima M., Cornie J., Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model, *Journal of Engineering for Industry*, 481-488, 114, **1992**.
2. Gross, B.C., Erkal J.L., Lockwood S.Y., Chen C., Spence D.M., Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences. *Analytical Chemistry*, 3240-3253, 86, **2014**.
3. Ning, F., Cong W., Hu Y., Additive Manufacturing of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites Using Fused Deposition Modeling, *Composites Part B: Engineering*, 369-378, 80, **2015**.
4. Mohamed, O.A., S.H. Masood, and J.L. Bhowmik, Optimization of Fused Deposition Modeling Process Parameters: A Review of Current Research and Future Prospects, *Advances in Manufacturing*, 42-53, 3, **2015**.
5. Zein, I., Hutmacher DW., Tan KC., Teoh SH., Fused Deposition Modeling of Novel Scaffold Architectures for Tissue Engineering Applications, *Biomaterials*, 1169-1185, 23, **2002**.
6. Gurrara, P.K. and S.P. Regalla, Part Strength Evolution with Bonding Between Filaments in Fused Deposition Modelling, *Virtual and Physical Prototyping*, 141-149, 9, **2014**.
7. MacDonald, E. and R. Wicker, Multiprocess 3D Printing for Increasing Component Functionality, *Science*, 353, **2016**.
8. Rezaie, R., Badrossamay M., Ghaie A., Moosavi H., Topology Optimization for Fused Deposition Modeling Process, *Procedia CIRP*, 521-526, 6, **2013**.
9. Fernandez-Vicente, M., Calle-Guamantario WP.; Ferrández Bou S.; Conejero Rodilla A., Effect of Infill Parameters on Tensile Mechanical Behavior in Desktop 3D Printing, *3D Printing and Additive Manufacturing*, 183-192, 3, **2016**.
10. Wong K.V., Hernandez A. A Review of Additive Manufacturing, *International Scholarly Research Network*, 2012, 1-10, **2012**.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر قالب مولکولی
درشت مولکول‌ها
ریزاندام‌واره‌ها

مروری بر قالب‌گیری درشت مولکول‌ها و ریزاندام‌واره‌ها

سید محمدرضا میلانی حسینی^{۱*}، بیتا یاراحمدی^۲، نصیبه سعیدزاده امیری^۳

۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشیار شیمی تجزیه

۲ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشجوی ارشد شیمی تجزیه

۳ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشجوی دکترا شیمی تجزیه

چکیده ...

اصطلاح درشت مولکول به دسته‌ای از مولکول‌ها با جرم مولکولی زیاد که از واحدهای کوچک‌تر تشکیل شده‌اند، اطلاق می‌شود. درشت مولکول‌ها، شامل پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک، کربوهیدرات‌ها و ... است و نقش بسیار مهمی در حیات جانداران ایفا می‌کنند؛ بنابراین شناسایی و تشخیص درشت مولکول‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به‌منظور شناسایی و تشخیص درشت مولکول‌ها از روش‌های گوناگون مانند فلئورسانس، NMR، توموگرافی الکترون، الکتروفورز و HPLC استفاده می‌شود. روش سریع و دقیق برای تشخیص درشت مولکول‌ها، قالب‌گیری آن‌ها است. قالب‌گیری مولکولی یکی از مهم‌ترین روش‌های تشخیص و تعیین کمی انواع مولکول‌های کوچک، درشت مولکول‌ها و ریزاندام‌واره‌ها (باکتری و ویروس) است. برای قالب‌گیری درشت مولکول‌ها و ریزاندام‌واره‌ها، شیوه‌های مختلفی از جمله قالب‌گیری سطحی، میکروتماس و اپی‌توپ استفاده می‌شود. قالب‌گیری مولکولی در مقایسه با دیگر روش‌های تشخیص دارای ویژگی‌هایی از جمله هزینه کم، قابلیت تشخیص بالا، پایداری، حد تشخیص پایین و دوام طولانی مدت است. به‌دلیل این ویژگی‌ها از پلیمرهای قالب‌گیری شده در زمینه‌های مختلف مانند سوانگاری، دارورسانی، نانوفناوری و فناوری حسگر استفاده می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

drmilani@iust.ac.ir

۱ مقدمه

آنتی بادی‌ها و آنزیم‌ها به علت داشتن قدرت گزینش پذیری بالا، اهمیت بسیار زیادی در علوم شیمی، زیستی و تشخیص دارند. تولید این گیرنده‌های طبیعی، سخت و پرهزینه است. در واقع آن‌ها زیست مولکول‌هایی با طول عمر و کاربرد محدود هستند. قالب‌گیری مولکولی، روشی است که برای غلبه بر این محدودیت‌ها توسعه یافته است.

نزدیک به نیم قرن است که پلیمرهای قالب مولکولی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. حاصل قالب‌گیری مولکولی، مواد هوشمند سنتزی است که شناسایی زیستی را تقلید می‌کند. طراحی چنین مواد زیست تقلیدی یکی از مثال‌های یادگیری از طبیعت است. برای قالب‌گیری با گزینش پذیری خاص، الیگومر به سادگی در حضور مولکول هدف پلیمری می‌شود. حین پلیمری شدن، دو عمل هم‌زمان با هم اتفاق می‌افتد. گروه‌های عاملی در الیگومر به سمت گروه‌های عاملی در الگو جهت‌گیری می‌کنند و مونومرهای عاملی با جهت‌گیری خاصی در داخل پلیمر ثابت باقی می‌مانند. در نتیجه گونه‌های الگو بعدها ترجیحاً در حفره موجود در پلیمر وارد می‌شوند. پلیمرهای حاصل دارای آینده روشنی هستند، زیرا نسبتاً ارزان و بسیار محکمند و تهیه آن‌ها آسان است. همچنین به دلیل تعداد زیاد مونومرهای مختلفی که از لحاظ تجاری قابل دسترس هستند (بیش از ۴۰۰۰ ترکیب قابل پلیمری شدن)، ویژگی‌های آن‌ها قابل تنظیم است. طی سال‌های اخیر، حوزه‌ی قالب‌گیری مولکولی، به سرعت رشد و توسعه یافته است. تهیه پلیمر قالب مولکولی برای مولکول‌های کوچک، آسان است ولی قالب‌گیری درشت مولکول‌های بزرگ چالش برانگیز است [۱].

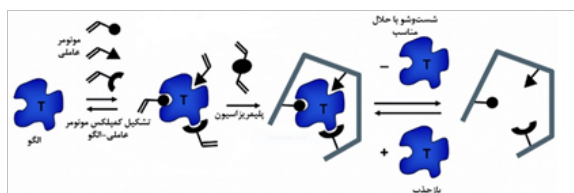
۲ سازوکار قالب‌گیری

اجزای مورد نیاز برای تهیه محلول پلیمری شدن شامل مونومر عاملی، اتصال‌دهنده عرضی، مولکول الگو و حلال است. مولکول الگو همان مولکول هدف است که قصد قالب‌گیری آن را داریم. مونومر عاملی با مولکول الگو برهم‌کنش کرده، گروه‌های عاملی مونومر عاملی، مکمل گروه‌های عاملی مولکول الگو است. اتصال‌دهنده عرضی، پلیمری شدن را انجام

می‌دهد. برای قالب‌گیری کارآمد باید واکنش‌پذیری اتصال‌دهنده عرضی مشابه مونومر عاملی باشد، در غیر این صورت مونومر عاملی و اتصال‌دهنده عرضی هر یک به‌طور جداگانه پلیمری می‌شوند و پلیمری شدن به‌طور رضایت‌بخش انجام نمی‌شود. شکل ۱ فرایند قالب‌گیری مولکولی را نشان می‌دهد. ابتدا مولکول الگو با مونومرهای عاملی برهم‌کنش می‌کند، سپس پلیمری شدن رخ می‌دهد و پس از تشکیل قالب‌ها، مولکول الگو از درون شبکه پلیمری خارج می‌شود [۲]. از جمله ویژگی‌های پلیمرهای قالب مولکولی می‌توان به مواردی مانند تمایل زیاد پلیمرهای قالب مولکولی برای انتخاب‌گری و ترکیب شدن با مولکول‌های هدف (مشابه آنتی‌بادی‌ها) پایداری بسیار زیاد در مقایسه با مولکول‌های زیستی، قابلیت استفاده تحت شرایط سخت (دمای بالا و پایین، محیط‌های سمی، اسیدی و بازی) سادگی تهیه پلیمرهای قالب مولکولی، هزینه پایین تهیه پلیمرهای قالب مولکولی و قابلیت استفاده مکرر از این پلیمرها اشاره کرد [۳].

۳ قالب‌گیری درشت مولکول‌ها

درشت مولکول‌ها فعالیت زیستی مشخصی انجام می‌دهند و از نظر ساختار شیمیایی در دسته ترکیبات آلی قرار می‌گیرند. درشت مولکول‌ها از نظر فضایی، صورت‌بندی مشخصی ندارند و هر درشت مولکول در مدت قالب‌گیری دارای چندین صورت‌بندی است. قالب‌گیری درشت مولکول‌ها (Macromolecular Imprinting) دارای معایبی از جمله اندازه بزرگ مولکول‌های الگو و تغییر صورت‌بندی آن‌ها است و این معایب منجر به تشکیل قالب‌هایی با وضوح کم و مشکل شدن فرایندهای خروج مولکول‌های الگو از درون شبکه پلیمری و بازجذب مجدد مولکول‌های الگو به درون قالب‌های تشکیل شده می‌شود، در نتیجه بازدهی



شکل ۱ فرایند قالب‌گیری مولکولی [۴]

این فرایندها کاهش می‌یابد [۴]. از نانومواد برای غلبه بر مشکلات موجود در قالب‌گیری درشت مولکول‌ها استفاده می‌شود. قالب‌گیری درشت مولکول‌ها اغلب با استفاده از سه روش قالب‌گیری سطحی، قالب‌گیری میکروتماس و قالب‌گیری اپی‌توپ انجام می‌شود [۵].

قالب‌هایی با اندازه نانو تهیه کرد. قالب‌گیری سطحی لایه‌های پلیمری، نانورشته‌ها و نانوذرات غیرمعدنی با موفقیت انجام شده است. همچنین گزارش‌های متعددی از قالب‌گیری علفکش‌ها به روش قالب‌گیری سطحی وجود دارد [۸].

۱-۳ روش قالب‌گیری سطحی

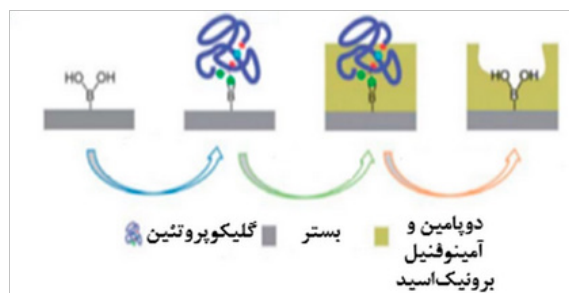
روش قالب‌گیری سطحی (Surface Molecular Imprinting) برای بازه وسیعی از مولکول‌های الگو مثلاً ریزاندام‌واره‌ها، پروتئین‌ها و سلول‌ها استفاده می‌شود. در این روش، لایه نازکی از پلیمر قالب‌گیری شده در سطح ماده دیگر یا در سطح ماده قالب تشکیل می‌شود و رشد ماده قالب‌گیری شده حداقل در یک بعد، به واسطه سطح ایجادشده بر روی آن قالب، محدود می‌شود. در نتیجه فیلم پلیمری دو بعدی بر روی بستر تشکیل می‌شود [۶]. این روش هم برای اهداف در محل و هم خارج از محل استفاده می‌شود و منجر به کاهش مقاومت انتقال جرم در قالب‌گیری درشت مولکول‌ها می‌شود. قالب‌گیری سطحی براساس محلی که پلیمر شدن در آنجا رخ می‌دهد، به دو دسته بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم می‌شود. شکل ۲ قالب‌گیری سطحی گلیکوپروتئین را نشان می‌دهد [۷]. کاربرد روش قالب‌گیری سطحی در تهیه حسگرها به دلیل کاهش حساسیت قالب‌های تهیه شده محدود است و اغلب در تهیه حسگرها از قالب‌گیری توده‌ای استفاده می‌شود. قالب‌گیری سطحی مزایای متعددی نسبت به سایر روش‌های قالب‌گیری دارد. یکی از مزایای عمده آن داشتن توانایی خوب برای اهداف مولکولی نانو مقیاس است و با استفاده از این روش می‌توان

۲-۳ روش قالب‌گیری میکروتماس

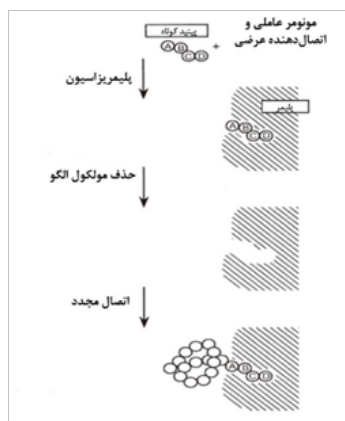
قالب‌گیری میکروتماس (Micro-Contact Imprinting Method) روش رایج برای قالب‌گیری مولکول‌های بزرگ، ناپایدار و غیرصلب است. در این روش تک‌لایه‌ای از نمونه بر روی بستری با شکل مشخص قرار داده می‌شود؛ سپس اتصال‌دهنده و دیگر اجزای مورد نیاز برای انجام پلیمر شدن به آن افزوده و قالب‌گیری انجام می‌شود [۹]. در این روش، مقدار نمونه مصرفی در مقایسه با روش‌های دیگر به دلیل استفاده از نمونه به صورت تک‌لایه، کم‌تر است و معمولاً از بستری با جنس شیشه، سیلیکون و طلا استفاده می‌شود. از جمله کاربردهای این روش، قالب‌گیری پروتئین‌ها، سلول‌های زنده و DNA است. قالب‌گیری لیزوزیم، میوگلوبین و پروتئین C-فعال با این روش گزارش شده است [۱۰]. پیشرفت‌های اخیر در این زمینه منجر به استفاده از دوبستر برای افزایش وضوح قالب‌گیری شده است. هنگام استفاده از دو بستر، نمونه بر روی یک بستر (به طور مثال شیشه) تثبیت می‌شود و محلول پلیمر شونده بر روی بستری دیگر ریخته می‌شود، سپس این دو بستر بر روی یکدیگر قرار داده می‌شوند و قالب‌گیری انجام شده، پس از آن دو بستر از هم جدا می‌شوند. در سال ۲۰۱۷ Isik و همکارانش حسگر رزونانس پلاسمون سطحی (Surface Plasmon Resonance) را برای شناسایی سالمونلا با استفاده از روش قالب‌گیری میکروتماس با دو بستر تهیه کردند. شکل ۳ روش کار آن‌ها را نشان می‌دهد [۱۱].

۳-۳ قالب‌گیری اپی‌توپ

قالب‌گیری اپی‌توپ (Epitope Imprinting Method) روشی جدید برای شناسایی و جداسازی درشت مولکول‌ها است. قالب‌گیری اپی‌توپ، تقلیدی از گیرنده‌های طبیعی آنتی‌ژن-آنتی‌بادی است که در آن به جای قالب‌گیری تمام قسمت‌های درشت مولکول، تنها



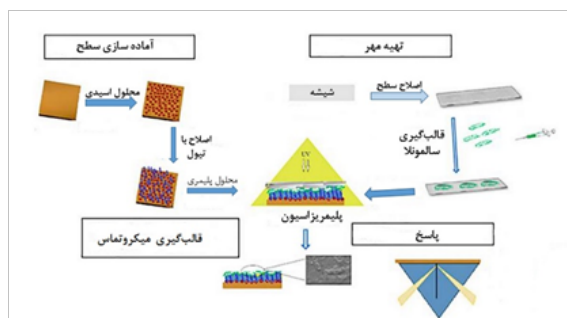
شکل ۲ قالب‌گیری سطحی گلیکوپروتئین [۱۱]



شکل ۴ قالب‌گیری اپی‌توپ [۱۶]

دیگر در سال ۲۰۰۷ Oigiso و همکارانش موفق به تهیه پلیمر ژلی قالب‌گیری شده با DNA شدند و از ژل تهیه شده در الکتروفورز استفاده کردند. در طی الکتروفورز، مهاجرت DNA دورشته‌ای به علت ایجاد برهم‌کنش قوی با پلیمر قالب‌گیری شده محدود می‌شود و از این روش برای جدایی DNA تک‌رشته‌ای و دورشته‌ای از مخلوطی از DNAها با طول‌های متفاوت استفاده می‌شود. متأسفانه این روش قادر به تمایز بین جفت بازها (به طور مثال تیامین_آدنین) نیست [۱۴].

استفاده از کمپلکس‌های چنددندانه کیفیت شده با فلز به عنوان مونومر عاملی، روشی بسیار کارآمد برای قالب‌گیری واضح تر DNA است. علت تشکیل قالب‌هایی با وضوح بیشتر در این روش این است که کیفیت‌ها تمایل زیادی به برقراری پیوند با مولکول الگو دارند و با افزایش قدرت اتصال مونومر عاملی الگو قالب‌گیری بهتر انجام می‌شود. از آنجایی که کیفیت‌ها فقط با بخش‌های مشخصی از مولکول الگو برهم‌کنش می‌کنند، این روش مشابه قالب‌گیری اپی‌توپ است. طی گزارشی در سال ۲۰۰۸ Diltemiz و همکارانش، قالب‌گیری DNA با استفاده از مونومر عاملی هیستیدین متاآکریلوآمید کیفیت شده با فلز را با موفقیت انجام دادند. مونومر عاملی هیستیدین متاآکریلوآمید کیفیت شده با فلز، کمپلکس پایدار با بخش‌های گوانین یا گوانوزین نوکلئید تشکیل می‌دهد و فقط بخش‌های گوانین و گوانوزین قالب‌گیری می‌شوند (مشابه قالب‌گیری اپی‌توپ) [۱۵].



شکل ۳ قالب‌گیری سالمونلا به شیوه قالب‌گیری میکروتاماس با استفاده از دو بستر [۱۵]

بخش کوچک و مشخصی از درشت مولکول (اپی‌توپ) قالب‌گیری می‌شود. این روش دارای مزایای زیادی از جمله امکان استفاده از حلال‌های آلی، کم بودن هزینه پتیده‌های مورد استفاده نسبت به هزینه پرتین‌ها و امکان تهیه پتیده‌ها با خلوص بسیار بالا و افزایش گزینش‌پذیری فرایند قالب‌گیری است. مشکل این روش این است که با افزایش انعطاف مولکول الگو، قالب‌گیری، نامشخص‌تر و تشکیل مکان‌های پیوندی مشکل می‌شود. گزارش‌های متعددی از قالب‌گیری پرتین‌ها به این شیوه وجود دارد [۱۲]. شکل ۴ قالب‌گیری به شیوه اپی‌توپ را نشان می‌دهد.

۴ قالب‌گیری DNA

دئوکسی‌ریبونوکلئیک‌اسید (DNA) دستوره‌های ژنتیکی مورد استفاده در توسعه و عملکرد تمام موجودات زنده شناخته شده و بسیاری از ویروس‌ها را کدگذاری می‌کند. تعیین توالی DNA برای پی بردن به علت بیماری‌های مختلف و ناهنجاری‌های ژنتیکی اهمیت فراوانی دارد. قالب‌گیری مولکولی، روشی سریع و مطمئن برای تشخیص و تعیین توالی DNA است. تحقیقات نشان می‌دهد، محققان به شیوه‌های بسیار متفاوتی DNA را قالب‌گیری کرده‌اند. برای مثال در سال ۲۰۰۴ Slinchenko و همکارانش رویکرد ویژه‌ای برای قالب‌گیری DNA اتخاذ کردند. آن‌ها برای تهیه محلول پلیمری شونده از DNA دورشته‌ای به عنوان مولکول الگو، از ترکیب ۲-وینیل، ۶-۴-دی‌آمینو، ۱-۳-۵-تری‌آزین به عنوان مونومر عاملی و از ترکیب N,N,N-تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین به عنوان اتصال‌دهنده عرضی استفاده کردند [۱۳]. به عنوان مثالی

این پلیمرهای قالب‌گیری شده فقط برای جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند و کاربرد محدودی دارند. همچنین از قالب‌گیری کربوهیدرات‌ها در تهیه سیکلودکسترین استفاده می‌شود. سیکلودکسترین ترکیبی با شکل دونات مانند و دارای حفره درونی آب‌گریز است. از سیکلودکسترین به عنوان مونومر عاملی در قالب‌گیری مولکول‌های الگوی غیرقطبی مختلف در محلول‌های آبی استفاده می‌شود. در واقع با قرار دادن چندین سیکلودکسترین در کنار هم طوری که مکمل گروه‌های آب‌گریز مولکول الگو باشند، چیدمان منظمی حاصل می‌شود که می‌تواند به طور انتخابی به مولکول الگو در محلول‌های آبی متصل شود [۱۹]. اغلب برای قالب‌گیری کربوهیدرات‌ها از ترکیباتی مانند پلی‌آلیل‌آمین و آلکوکسیدتیتانیوم به دلیل توانایی برهم‌کنش قوی با هیدروکسیل‌های موجود در ساختار کربوهیدرات‌ها استفاده می‌شود. برای مثال در سال ۲۰۱۷، Cho و همکارانش با استفاده از مونومر عاملی پلی‌آلیل‌آمین و با بهره‌گیری از روش قالب‌گیری غیرکوالانسی، موفق به تهیه هیدروژل قالب‌گیری شده با گلوکز شدند [۲۰]. طی گزارشی در سال ۲۰۱۴، Zarah و همکارانش گلوکز را به روش سل-ژل و با استفاده از مونومر عاملی n -بوتوکسید تیتانیوم $Ti(O)_4$ قالب‌گیری کردند [۲۱]. اخیراً از متاکریلیک‌اسید به عنوان مونومر عاملی برای قالب‌گیری واضح‌تر کربوهیدرات‌ها استفاده می‌شود. برای مثال در سال ۲۰۱۶، Yanti و همکارانش حسگری مبتنی بر فلئوئورسانس بر اساس قالب‌گیری شکر با استفاده از مونومر عاملی متاکریلیک‌اسید تهیه کردند [۲۲].

۷ قالب‌گیری باکتری‌ها

شناسایی باکتری‌ها با استفاده از فرایند قالب‌گیری، فاقد معایب دیگر روش‌های شناسایی باکتری‌ها از جمله نیاز به صرف زمان طولانی و مکانی برای رشد باکتری‌ها و روشی ساده، سریع و ارزان برای شناسایی باکتری‌ها است. قالب‌گیری باکتری‌ها با استفاده از هر سه شیوه ذکر شده، امکان‌پذیر است، اما دو روش قالب‌گیری سطحی و میکروتماس برای قالب‌گیری باکتری‌ها بیشتر استفاده می‌شوند. در گزارشی در سال ۲۰۱۲، Romana و همکارانش سیانوباکتری را به روش میکروتماس با موفقیت قالب‌گیری کردند. آن‌ها توانستند سیانوباکتری را با بازدهی ۹۰ درصد جداسازی کنند. شکل ۵ قالب‌گیری

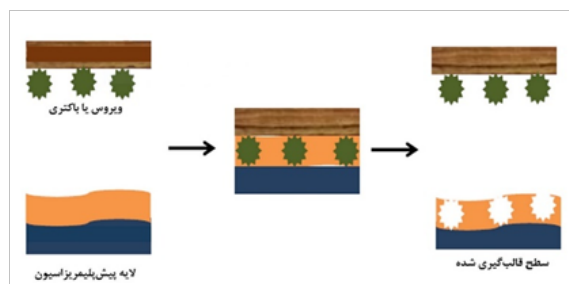
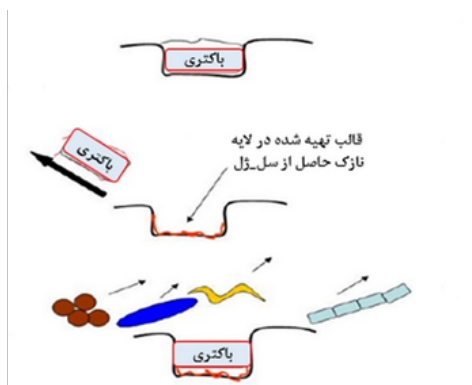
اخیراً روش قالب‌گیری میکروتماس برای قالب‌گیری DNA توسعه یافته است. برای مثال در سال ۲۰۱۸ Hassan و همکارانش با استفاده از الکتروود گرافیت اصلاح شده با پلی‌پیرول موفق به قالب‌گیری بخش‌های گوانین و آدنین در ساختار DNA و تهیه حسگر الکتروشیمیایی برای تشخیص نوعی داروی ضدسرطان شدند [۱۶].

۵ قالب‌گیری پروتئین‌ها

قالب‌گیری پروتئین‌ها به دلیل ساختار منعطف و صورت‌بندی‌های مختلف شان مشکل است، با این حال امکان قالب‌گیری پروتئین‌ها به صورت فیلم یا نانوذرات با روش قالب‌گیری اپی-توپ وجود دارد. در بین روش‌های مختلف موجود، روش اپی-توپ نتایج بهتری ارائه می‌دهد. این روش بیشترین کاربرد را در قالب‌گیری پروتئین‌ها دارد و گزارش‌های کمی از قالب‌گیری پروتئین‌ها به شیوه میکروتماس و سطحی وجود دارد. از پروتئین‌های قالب‌گیری شده اغلب برای تهیه حسگر استفاده می‌شود. برای مثال Reddy و همکارانش در سال ۲۰۱۲ هیدروژل قالب‌گیری شده آب‌دوست را با هدف تشخیص هموگلوبین گاو و انسولین تهیه کردند. آن‌ها با بررسی ظرفیت پیوند چهار مونومر عاملی مختلف دریافتند که آکریل‌آمید بهترین مونومر عاملی برای قالب‌گیری هموگلوبین گاو و انسولین است [۱۷]. به تازگی تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی با استفاده از پروتئین‌های قالب‌گیری شده برای تشخیص سریع و دقیق پروتئین‌های مختلف توسعه یافته است. برای مثال در سال ۲۰۱۷، Binghua و همکارانش حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر نانوذرات قالب‌گیری شده مغناطیسی را با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای برای تشخیص هموگلوبین تهیه کردند [۱۸].

۶ قالب‌گیری کربوهیدرات‌ها

کربوهیدرات‌ها ترکیبات زیستی مفید و ضروری برای بدن انسان هستند. به منظور قالب‌گیری کربوهیدرات‌ها، بر حسب نوع کربوهیدرات مورد نظر از مونومرهای عاملی مختلفی استفاده می‌شود. به عنوان مثال برای قالب‌گیری پلی‌ساکاریدهای توده‌ای از مونومر عاملی برونیک‌اسید به دلیل توانایی تشکیل پیوند سیس-دی‌ال مجاور استفاده می‌شود و مونومر عاملی مناسب برای قالب‌گیری نشاسته، پورفیرین است. متأسفانه



شکل ۵ قالب‌گیری میکروتماس باکتری [۲۵]

شکل ۶ قالب‌گیری باکتری با استفاده از ترکیبات سیلانی و فرایند سل-ژل [۳۷]

با استفاده از پلیمر قالب‌گیری به عنوان عنصر تشخیص مولکولی توسعه یافتند. این حسگرها به دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند؛ در دسته اول ذرات پلیمر بر روی الکتروود QCM تثبیت شده‌اند و در دسته دیگر پلیمر شدن به صورت درجا بر روی الکتروود صورت می‌گیرد. برای مثال در سال ۲۰۱۵، Altintas و همکارانش با استفاده از سامانه میکروسیال بر پایه QCM، قالب‌گیری باکتروافاژ MS2 را گزارش کردند [۲۸].

اخیراً روش قالب‌گیری میکروتماس کاربرد بسیاری در قالب‌گیری ویروس‌ها پیدا کرده است. به عنوان مثال طی گزارشی در سال ۲۰۱۸، Manuela و همکارانش با استفاده از بستر پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) آدنوویروس را قالب‌گیری کردند. آن‌ها با این روش برای اولین بار موفق به اندازه‌گیری کمی آدنوویروس شدند [۲۹].

۹ نتیجه‌گیری

قالب‌گیری مولکولی روشی کارآمد برای تشخیص و اندازه‌گیری درشت مولکول‌هایی مانند DNA، پروتئین، کربوهیدرات و ریزاندام‌واره‌هایی مانند باکتری و ویروس است. برای تهیه پلیمر قالب مولکولی درشت مولکول‌ها و ریزاندام‌واره‌ها از سه روش قالب‌گیری سطحی، میکروتماس و اپی‌توپ استفاده می‌شود. حسگرهای زیستی تهیه شده بر این اساس، کمک شایانی به پزشکان و متخصصان علوم زیستی در تشخیص و شناسایی عوامل بیماری‌زا، میکروپ‌ها، باکتری‌ها و ویروس‌ها کرده است و این حسگرها به راحتی در آزمایشگاه‌ها، کلینیک‌های پزشکی و مطب‌ها قابل استفاده است.

میکروتماس باکتری را نمایش می‌دهد [۲۳]. در گزارش دیگری در سال ۲۰۱۷، Neslihan و همکارانش باکتری را به روش سطحی، قالب‌گیری کردند. آن‌ها با استفاده از این روش، موفق به جداسازی باکتری از زمینه‌های مختلف شدند [۲۴]. علاوه بر دو روش مذکور، قالب‌گیری باکتری با استفاده از لایه نازکی از سیلیکای اصلاح شده طی فرایند سل-ژل تهیه می‌شود، گزارش شده است. این شیوه برای تهیه پروب شناسایی با هدف تشخیص آسان و سریع باکتری‌ها در مایعات (به طور مثال در آب) توسعه یافته است. برای مثال در سال ۲۰۱۷، Sibel و همکارانش با بهره‌گیری از این روش موفق به قالب‌گیری باکتری گرم مثبت استافیلوکوک کالانترو توکسین B شدند. شکل ۶ این روش قالب‌گیری را نمایش می‌دهد [۲۵].

۸ قالب‌گیری ویروس‌ها

از آنجایی که ویروس‌ها بیماری‌های مختلفی در بدن انسان ایجاد می‌کنند، شناسایی و تشخیص ویروس‌ها بسیار حائز اهمیت است. قالب‌گیری ویروس‌ها، روشی بسیار کارآمد برای تشخیص سریع انواع گوناگون ویروس است. در طی دهه گذشته محققان تلاش‌های بسیاری در این راستا کردند و به نتایج موفقیت‌آمیزی دست یافتند. برای مثال در سال ۲۰۰۹، Jenik و همکارانش حسگری را مبتنی بر فرایند قالب‌گیری با استفاده از پلی‌اورتان برای تشخیص ویروس‌های مسئول بیماری‌های دهان و پا تهیه کردند [۲۶]. همچنین در سال ۲۰۱۰، Wang و همکارانش قالب‌گیری ویروس آنفولانزا را با موفقیت انجام دادند [۲۷].

با پیشرفت‌های بیشتر در زمینه قالب‌گیری ویروس‌ها، حسگرهای مبتنی بر میکروترازوی بلور کوارتزی (QCM)

مراجع

- Günter W., Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials With the Aid of Molecular Templates a Way Towards Artificial Antibodies, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34 1812-1832, **1995**.
- Whitcombe M.J., Kirsch N., Nicholls I.A., Molecular Imprinting Science and Technology: A Survey of the Literature for the Years 2004–2011, *Journal of Molecular Recognition*, 27, 297-401, **2014**.
- Lingxin C., Xu S., Li J., Recent Advances in Molecular Imprinting Technology: Current Status, Challenges and Highlighted Applications, *Chemical Society Reviews*, 40, 2922-2942, **2011**.
- Yi G., Turner A.P., Too Large to Fit? Recent Developments in Macromolecular Imprinting, *Trends in Biotechnology*, 26, 218-224, **2008**.
- Li S., Size Matters: Challenges in Imprinting Macromolecules, *Progress in Polymer Science*, 39, 145-163, **2014**.
- Saylan Y., Uzek R., Uzan L., Denizli A., Surface Imprinting Approach for Preparing Specific Adsorbent for Ig Separation., *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 25, 881-894, **2014**.
- Ayankojo A.G., Tretjakov A., Reut J., Boroznjak R., Molecularly Imprinted Polymer Integrated With a Surface Acoustic Wave Technique for Detection of Sulfamethizole, *Analytical Chemistry*, 88, 1476-1484, **2016**.
- Wang S., Affinity-tunable Specific Recognition of Glycoproteins Via Boronate Affinity-Based Controllable Oriented Surface Imprinting, *Chemical Science*, 5, 1135-1140, **2014**.
- Andre B., Microcontact Printing of Proteins, *Advanced Materials*, 12, 1067-1070, **2000**.
- Gizem E., Real-time Prostate-Specific Antigen Detection With Prostate-Specific Antigen Imprinted Capacitive Biosensors, *Analytica Chimica Acta*, 891, 120-129, **2015**.
- Perçin I., Idil N., Bakhshpour M., Yılmaz E., Mattiasson B., Denizli A., Microcontact Imprinted Plasmonic Nanosensors: Powerful Tools in the Detection of Salmonella Paratyph, *Sensors*, 17, 1375, **2017**.
- Hidekazu N., Huang C.S., Shea K.J., Selective Protein Capture by Epitope Imprinting, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 2392-2396, **2006**.
- Olena S., Imprinted Polymer Layer for Recognizing Double-Stranded DNA, *Biosensors and Bioelectronics*, 20, 1091-1097, **2004**.
- Ogiso M., Minoura N., Shinbo T., Shimizu T., Detection of a Specific DNA Sequence by Electrophoresis Through a Molecularly Imprinted Polymer, *Biomaterials*, 27, 4177-4182, **2006**.
- Diltemiz S.E., Denizli A., Ersöz A., Say R., Molecularly Imprinted Ligand-Exchange Recognition Assay of DNA by SPR System Using Guanosine and Guanine Recognition Sites of DNA, *Sensors and Actuators B*, 133, 484-488, **2008**.
- Karimi-Maleh H., Bananezhad S., Ganjali M.R., Norouzi P., Sadriani A., Surface Amplification of Pencil Graphite Electrode With Polypyrrole and Reduced Graphene Oxide for Fabrication of a Guanine/adenine DNA Based Electrochemical Biosensors for Determination of Didanosine Anticancer Drug, *Applied Surface Science*, 441, 55-60, **2018**.
- Saridakis E., Protein Crystallization Facilitated by Molecularly Imprinted Polymers, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 11081-11086, **2011**.
- Saridakis E., Khurshid S., Govada L., Electrochemical Sensor based on Magnetic Molecularly Imprinted Nanoparticles Modified Magnetic Electrode for Determination of Hb, *Biosensors and Bioelectronics*, 91, 354-358, **2017**.
- Kaulpiboon J., Pongsawasdi P., Zimmermann W., Altered Product Specificity of a Cyclodextrin Glycosyl Transferase by Molecular Imprinting With Cyclomalto-dodecaose, *Journal of Molecular Recognition*, 23, 480-485, **2010**.
- Cho H.N., Kim H.J., Conductive Ink, U.S. Patent No. 9,803,098, **2017**.
- Nurul Atiqah Abdul H., Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer for Glucose Binding, Diss, UMP, **2014**.
- Zarah S., Kajian Model Kinetik dan Isoterma, Glucose Sulfate Imprinted Polymer Prepared by Sol-Gel Process on Silica Microparticles Surface: Kinetic Modeling and Isotherm Studies, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19, 799-807, **2015**.
- Schirhagl Romana., Hall E. W., Fuehrer L., Zare R.N., Separation of Bacteria With Imprinted Polymeric Films, *Analyst*, 137, 1495-1499, **2012**.
- Mujahid A., Lieberzeit P.A., Dickert F.L., Chemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel materials, *Materials*, 3, 2196-2217, **2010**.
- Sibel E.D., Keçili R., Ersöz A., Say R., Molecular Imprinting Technology in Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensors, *Sensors*, 17, 454, **2017**.
- Jenik M., Schirhagl R., Schirk C., Hayden O., Lieber-

zeit P., Blaas D., Paul G., Dickert F.L., Sensing Picornaviruses Using Molecular Imprinting Techniques on a Quartz Crystal Microbalance, *Analytical Chemistry*, 81, 5320-5326, **2009**.

27. Wang Yantian., Zhang Z., Jain V., Potentiometric Sensors Based on Surface Molecular Imprinting: Detection of Cancer Biomarkers and Viruses, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146, 381-387, **2010**.

28. Altintas Z., NanoMIP Based Optical Sensor for Pharmaceuticals Monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 305-313, **2015**.

29. Gast M., Kühner S., Sobek H., Walther P., Mizaikoff B., Enhanced Selectivity by Passivation: Molecular Imprints for Viruses With Exceptional Binding Properties, *Analytical Chemistry*, 90, 5576-5585, **2018**.

واژه‌های کلیدی:

پوشش سطح
رسوب‌دهی الکتریکی
رزین
روش کاتدی
رنگ‌دانه

پوشش نوین بدنه خودروها

احمد ربیعی^{۱*}، طاهره طاهرزاده لاری^۲
۱ و ۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه علوم

چکیده ...

برای جلوگیری از زنگ زدن بیش از حد بدنه خودروها، به پوشش سطحی، نیاز است. در حال حاضر پوشش سطحی به روش الکتریکی انجام می‌گیرد. در واقع به جای روش ساده غوطه‌ورسازی بدنه ماشین در مخزن حاوی رنگ، پوشش‌دهی با استفاده از واکنش الکتروشیمیایی اعمال می‌شود. فرایند پوشش الکتریکی شامل پنج مرحله است. این مراحل به صورت خلاصه عبارتند از:

- پیش‌تمیزسازی: برای حذف کثیفی و چربی روی فلز به کار می‌رود.
- فسفات‌دهی: برای ارائه سطح بهتر به منظور رنگ‌آمیزی و برای حفاظت در برابر خوردگی به کار می‌رود.
- پوشش‌دهی الکتریکی: روش انتخابی رنگ‌آمیزی است.
- عمل شست‌وشو: برای حذف پوشش کرم مانند است که به سطح فلز متصل نیست.
- عمل پخت: برای شبکه‌ای شدن پوشش پلیمری به کار می‌رود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
a.rabbii@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

آستر معروف است، پوشش دهی می شود. سپس لایه دوم که رنگ تزئینی و نهایی است افزوده می شود [۱۰].

۲ فرایندهای پوشش دهی الکتریکی

فرایند آندی مانند فرایند غوطه ورسازی در حال حاضر تنها برای تعداد کمی از کاربردهای ویژه مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال در انتهای این مقاله به آن اشاره شده است زیرا از اهمیت تاریخی مهمی برخوردار است و اولین روش الکتریکی است که برای پوشش سطحی بدنه ی خودرو استفاده شده است. فرایند کاتدی اساساً شبیه فرایند آندی است؛ با این تفاوت که این فرایند به جای شبکه شدن گروه های اسیدی شامل شبکه شدن گروه های قلیایی می شود [۱۱].

۲-۱ فرایند تولید پوشش پلیمری

بدنه خودروها در فرایندی پنج مرحله ای پوشش دهی می شوند. این مراحل پنج گانه عبارتند از:

۲-۱-۱ مرحله اول: پیش تمیزسازی

چربی ها و روغن ها باعث تداخل مراحل رنگ آمیزی می شوند و شکاف هایی را در پوشش ایجاد می کنند که باعث گسترش خوردگی می شود. به همین دلیل، چربی قرار گرفته بر روی فلز در طی مونتاژ بدنه خودرو باید در اسرع وقت حذف شود. این کار با حل کردن چربی در نفت سفید و سپس حذف مخلوط روغن- حلال انجام می شود. سپس بدنه ماشین با قلیا شست و شو داده می شود تا فرایند چربی زدایی، کامل شود و در نهایت با آب شسته می شود.

۲-۱-۲ مرحله دوم: فسفاته کردن

فولاد مورد استفاده، لایه لایه است و با لایه خارجی از جنس روی، پوشانده شده است (شکل ۱). این لایه با اسید فسفریک در دمای ۵۵-۵۰ درجه سانتی گراد پوشانده می شود. اسید با روی واکنش داده، مخلوطی از فسفات روی را در سطح فولاد تشکیل می دهد. اتصال رنگ پوشش الکتریکی به فسفات های روی، نسبت به فلز خالص، بهتر انجام می گیرد و خوردگی فسفات های روی بسیار کندتر از فولاد خالص است [۱۲].

قبلاً به منظور رنگ آمیزی، بدنه خودروها را درون مخزن رنگ فرو می بردند [۱]. اما رنگ معمولاً کل سطح را به طور مساوی پوشش نمی داد؛ مخصوصاً نقاطی را که دارای خوردگی در اثر نمک هستند. در اوایل دهه ی ۱۹۷۰ مشخص شد که خودروها را می توان به روش آبکاری آندی رنگ آمیزی کرد [۲]. این پوشش ها خیلی بهتر از پوشش به روش غوطه ورسازی بودند؛ اما آن ها هم حاوی رزینی شامل گروه های اسیدی آلی هستند. با توجه به این که این گروه های عاملی با فلز روی، در فولاد گالوانیزه واکنش می دهند در نتیجه پوشش دهی مناسبی روی بدنه و سایل نقلیه ایجاد نمی شود [۳].

در حال حاضر اکثر وسایل نقلیه با استفاده از فرایند پوشش دهی الکتریکی کاتدی پوشش دهی می شوند [۴]. در این فرایند از برق کمتری استفاده می شود و پوششی را فراهم می کند که مقاومت بیشتری نسبت به خوردگی نمک نسبت به سایر روش ها دارد [۵]. این روش منجر به تولید پوشش مناسب می شود و می تواند در مواردی که عنصر فولاد با فلز روی، پوشیده شده است استفاده شود. علاوه بر این، استفاده از سامانه رزین اپوکسی بیس فنول آ-یورتان، پوششی با خواص مکانیکی برجسته و مقاوم در برابر خوردگی ایجاد می کند [۶]. روش پوشش دهی الکتریکی در دهه ی ۱۹۶۰ به سرعت رشد کرده، توسعه یافت و تا سال ۱۹۷۰ ده درصد کل وسایل نقلیه در سراسر جهان با این روش، پوشش دهی الکتریکی شده اند [۷]. تا سال ۱۹۹۰ این میزان به نود درصد از کل وسایل نقلیه افزایش یافت و امروزه اغلب صنایع خودروسازی دنیا از این فرایند پوشش دهی استفاده می کنند.

از آن جا که وسیله نقلیه باید به نحوی پوشش دهی شود تا سرعت خوردگی فلزی که از آن ساخته شده کاهش یابد، پوشش سطحی مناسب برای خودرو باید صاف و انعطاف پذیر باشد و به آسانی با سنگ و امثال آن خراش بر ندارد. با توجه به بررسی های انجام شده سعی شده تا از بین انواع مختلف روش های رنگ آمیزی شیوه ای برگزیده شود که هم ارزان باشد و هم به طور موثر این الزامات را برآورده کند [۸]. در این مقاله به بررسی فرایند پوشش دهی الکتریکی به شیوه کاتدی که امروزه بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد پرداخته شده است [۹]. در این فرایند ابتدا وسیله نقلیه با زیرلایه ای به رنگ خاکستری و مقاوم در برابر خوردگی که به

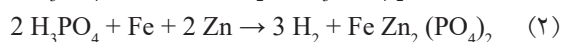
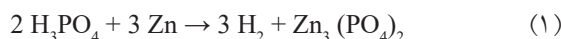
اجازه ورود و حذف سریع هوا را از وسایل نقلیه بدهد.
- جریان چرخشی یکنواخت و مناسب برای حذف گردوغبار و ذرات معلق و حذف کثیفی رسوب کرده توسط عمل فیلتراسیون.

- رنگ بازگشتی از خطوط صافی بخش خارجی از ایجاد رنگ مرده در مخزن جلوگیری کرده و مانع تولید لکه می شود.
- حرکت افقی رنگ در لایه ی بالایی مخزن، حداقل دو برابر حرکت وسیله نقلیه است. این به منظور جلوگیری از نشستن رنگ روی سطوح و ایجاد فیلم ناصاف است.

مخازنی که برای این منظور به کار می روند بهتر است بین ۵۰۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰۰ لیتر گنجایش داشته و تحت کنترل pH بوده و نسبت سطح کاتد به آند تا ۴:۱ برابر باشد.

رنگ و حلال تازه در صورت نیاز به مخزن رنگ، اضافه می شوند. رنگ با حلال مخلوط شده و سپس به طور پیوسته اضافه می شود و میزان افزایش آن وابسته به سرعتی است که وسیله نقلیه پوشش دهی می شود. حلال نیز در صورت نیاز و بر حسب تبخیر به درون مخزن افزوده می شود.

برای حفظ ذرات رنگ به صورت پایدار و منفصل، لازم است که مخزن، خنک نگه داشته شود. خنک کننده ها و مبدل های حرارتی طوری طراحی شده اند که دمای حمام را در تمام شرایط عملیاتی روی حداقل ۱۵ درجه سانتی گراد حفظ کنند. انواع رنگ هایی که به صورت الکتریکی اعمال می شوند برای دستیابی به پایداری مناسب و تثبیت رنگ، دارای شرایط دمایی عملیاتی بهینه هستند.



این عمل به طور مستقیم و به واسطه کمک به چسبیدن رنگ، مقاومت در برابر خوردگی را بهبود می بخشد. عمل فسفات کردن و رنگ آمیزی در مجموع ۷۵ تا ۹۰ درصد از کل مقاومت خوردگی را باعث می شوند و عمر وسیله نقلیه را ۵ تا ۱۰ سال افزایش می دهند [۱۳].

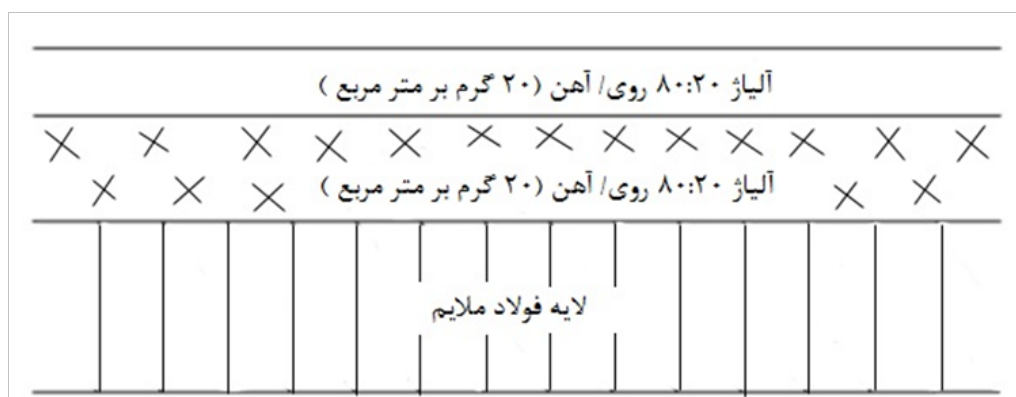
اسید فسفریک اضافی با آب شسته شده و بدنه وسیله نقلیه توسط تسمه نقاله به داخل مخزن پوشش الکتریکی حمل می شود.

۳-۱-۲ مرحله سوم: پوشش دهی الکتریکی

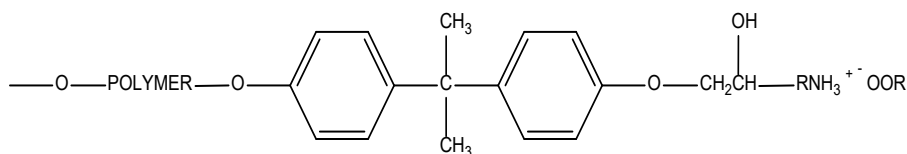
مخلوط رزین و اتصال دهنده و خمیر حاوی رنگ دانه ها به مخزن تزریق می شوند. سپس وسیله ای توسط تسمه نقاله پایین آمده و جریان الکتریکی را به درون مخزن اعمال می کند. در واکنش الکتروپوششی، بدنه ماشین به عنوان کاتد و مخزن رنگ به آند متصل شده که نتیجه آن اتصال محکم و یکنواخت پلیمر رزین به سطح فلز بدنه ماشین خواهد بود [۱۴].

مخزن پوشش دهی از جنس فولاد با لایه ای از پوشش اپوکسی ساخته شده تا به عنوان عایق الکتریکی عمل کرده و همچنین در برابر خوردگی مقاوم باشد [۱۵]. مخزن برای دستیابی به شرایط فرایندی زیر طراحی شده است:

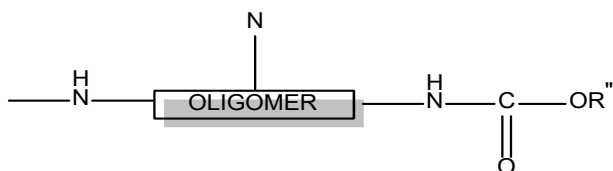
- حداقل اندازه را از نظر اقتصادی داشته باشد و به راحتی



شکل ۱ آهن پوشش داده شده با روی (فولاد گالوانیزه) [۱۲]



شکل ۲ مشتق نمک آمین رزین اپوکسی بیس فنول-آ



شکل ۳ الیگومر اتصال دهنده ایزوسیانات مسدود شده با R''-OH

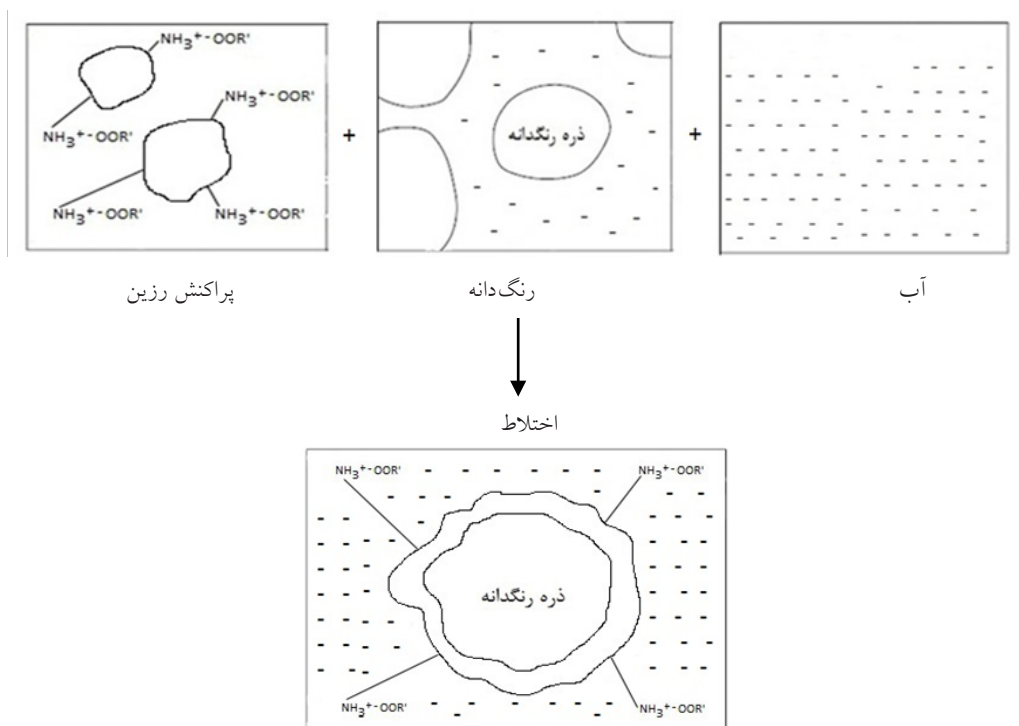
۲-۱-۳-۱ ترکیب و اجزای رنگ

رنگ از دو قسمت تشکیل شده است: یک قسمت رنگ از رزین و اتصال دهنده تشکیل شده و قسمت دیگر آن شامل رنگ دانه ها است [۱۶]. معمولاً بخش رزین، مشتق نمک آمین از رزین اپوکسی بیس فنول-آ با الیگومرهای ایزوسیاناتی مسدود شده در ساختار اتصال دهنده است (شکل ۲ و ۳). این بخش از ساختار پلی یورتان انعطاف پذیر در حالت شبکه شده دارای مقاومت بسیار در برابر خوردگی می شود [۵]. تشکیل ذره رنگ پایدار از مخلوط کردن این دو جزء حاصل می شود. طرح واره ذره پایدار در شکل ۴ نشان داده شده است.

۲-۱-۳-۲ واکنش های فیزیکی و شیمیایی رسوب دهی

الکترواستاتیکی

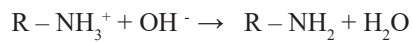
فرایند رسوب دهی الکترواستاتیکی شامل چهار واکنش الکتروشیمیایی هم زمان یعنی الکتروفورز، رسوب دهی، الکترواسمز و الکترولیز است که منجر به تشکیل لایه ای با استحکام قابل توجه می شود [۴]. استحکام لایه



شکل ۴ ذرات رنگ دانه پایدار شده توسط رزین

۲- رسوب دهی

ذرات رنگ با یون های هیدروکسید که توسط الکترولیز آب تشکیل شده، واکنش داده، گروه های نمکی آمین تخریب شده، باعث ایجاد رسوب روی بدنه خودرو می شود [۱۸]. این مرحله در شکل ۶ نشان داده شده است.

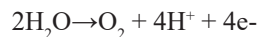


۳- الکترواسمز

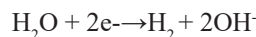
مواد محلول در آب از فیلم جدا شده مهاجرت می کنند. در اثر فشار اسمزی، آب از فیلم خارج می شود [۱۹]. فرایند الکترواسمز در شکل ۷ نشان داده شده است.

۴- الکترولیز

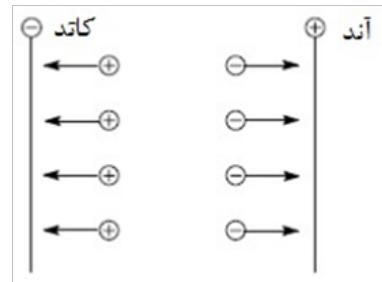
آب در آند تجزیه شده و O_2 به صورت زیر تولید می شود:



H_2 روی وسیله نقلیه تولید می شود:



هیدروژن حاصل لایه فیلم را جدا کرده، ویژگی های زبری قبل از عمل پخت را در آن ایجاد می کند [۲۰]. فرایند الکترولیز در شکل ۸ نشان داده شده است.



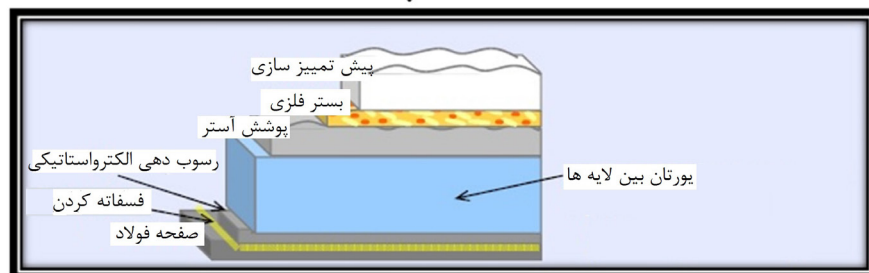
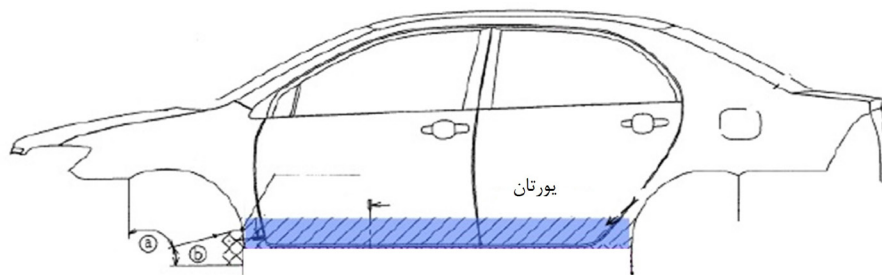
شکل ۵ فرایند الکتروفورز [۵]

تشکیل شده باعث مقاومت آن در برابر شستشوی زیاد می شود. پس از ایجاد پوشش الکترواستاتیکی بر روی بدنه وسیله نقلیه، توسط تسمه نقاله به مرحله شستشو انتقال داده می شود.

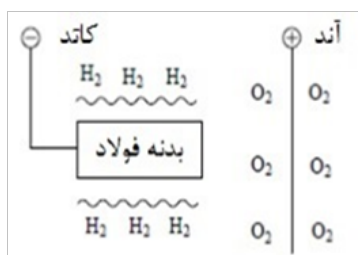
چهار واکنش الکتروشیمیایی و تغییراتی که طی فرایند رسوب دهی الکترواستاتیکی رخ می دهد به شرح زیر است:

۱- الکتروفورز

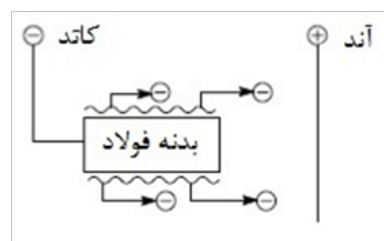
مطابق شکل شماره ۵، ذرات رنگ حاوی بار مثبت ($R-NH_3^+$) بر روی وسیله نقلیه حاوی بار منفی منتقل می شود [۱۷].



شکل ۶ فرایند رسوب دهی رنگ روی بدنه خودرو [۲]



شکل ۸ فرایند الکترولیز [۲۰]



شکل ۷ فرایند الکترواسمز [۱۹]

۳ بهبود کارایی خوردگی

در حال حاضر با استفاده از رزین‌های مبتنی بر یورتان-اپوکسی بیس فنول آ می‌توان فیلم‌هایی با ضخامت ۲۸ تا ۳۵ میکرومتری ساخت، در صورتی که ضخامت استاندارد ساخت فیلم بین ۱۸ تا ۲۳ میکرومتر است. این بدان معنی است که حتی در کشورهایی با فرسایش بالای نمک، ایجاد فیلم با دوام و تضمین شش ساله برای رنگ خودرو امکان‌پذیر است.

۴ پوشش دهی الکتریکی لبه فلز

تنش سطحی در اکثر پوشش‌های الکتریکی باعث می‌شود تا رنگ در ناحیه لبه‌ها عقب‌نشینی کرده، در طول فرایند پخت، ضخامت پوشش در لبه‌ها کم شود. سازندگان این روش‌های پوشش‌دهی سامانه‌هایی را برای غلبه بر این مشکل طراحی کرده‌اند:

- محدود کردن سیالیت رزین
- استفاده از روش پوشش‌دهی دوگانه در حمام‌های جداگانه
- استفاده از روش ایجاد دو لایه که یکی پس از دیگری و در یک حمام حاصل می‌شود

در حال حاضر دو روش اول با استفاده از روش سوم به صورت تجاری استفاده می‌شود. برای رنگ‌آمیزی قطعات کوچک که میزان صاف بودن سطح فیلم خیلی مطرح نیست، محدود کردن جریان مواد درون تک حمام رنگ برای رنگ‌آمیزی کافی است. در بخش‌های قابل رویت وسیله نقلیه که صافی فیلم و ظاهر رنگ اهمیت دارد، پوشش دادن لبه‌ها با سامانه دولایه‌ای تحقق می‌یابد [۲۳]. به دلیل کم اهمیت بودن صافی سطح لایه اول،

۲-۱-۴ مرحله چهارم: عمل شستشو

طی این عملیات، لایه نازک رنگ که به وسایل نقلیه متصل اما به فلز متصل نیست، حذف می‌شود. حذف «این پوشش کرم‌گونه» برای جلوگیری از نقص‌های پوشش‌دهی و ایجاد لایه رنگ صاف ضروری است. این فرایند شامل شست‌شو با آب و محلول رقیق از رنگ به روش غوطه‌وری است. رنگی که طی این شست‌شوها حاصل شده، بازیافت شده، مجدداً در پوشش وسایل نقلیه دیگر استفاده می‌شود. پس از شست‌شو، تسمه نقاله‌ها خودرو را به منظور عمل پخت به گرم‌خانه منتقل می‌کنند.

۲-۱-۵ مرحله پنجم: عمل پخت

در این مرحله بدنه خودرو در دمای ۱۷۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در کوره، پخت می‌شود. این فرایند باعث می‌شود زنجیرهای مختلف پلیمری با یکدیگر پیوند عرضی بسیار قوی و انعطاف‌پذیری تشکیل و شبکه به هم پیوسته‌ای از پلیمر در سراسر سطح خودرو فراهم شود [۲۱ و ۲۲]. در طی این فرایند، اتصالات اوره و یورتان بین رزین و اتصال‌دهنده تشکیل شده و گروه‌هایی که پیش از این یورتان‌ها را مسدود کرده بودند، به صورت بخار همراه با حلال‌های در جریان و دیگر محصولات حاصل از شکست آزاد می‌شوند. در حال حاضر انواع جدیدی از رنگ‌های سازگار با محیط‌زیست، دارای طول عمر بالاتر و دوام بیشتر طراحی شده و روش‌های پوشش‌الکتریکی از نوع کاتدی به طور مداوم برای بهبود عملکرد خوردگی، ظاهر پوشش و خواص مکانیکی و کاهش اثرات زیست‌محیطی در حال توسعه است.

از پروفیلومتر اندازه‌گیری می‌شود [۲۴]. مقادیر درجه زبری (Ra) بر حسب میکرون برای لایه‌های سامانه پوششی روی فولاد در جدول ۱ آورده شده است. کیفیت و صاف بودن رنگ در پوشش دهی الکتریکی می‌تواند اثر قابل توجهی روی ظاهر کلی رنگ پس از پوشش نهایی داشته باشد. سطح رنگ می‌تواند به علت تشکیل حفره، ظاهر ناصاف داشته باشد. اگر بعد از تمیز کردن اولیه، روی بدنه وسیله نقلیه چربی باقی مانده باشد، در طول فرایند پخت این چربی می‌جوشد و حفراتی را در سطح ایجاد می‌کند. این حفره‌ها از طریق رنگ منتقل می‌شوند و به وضوح در سطح بالایی پوشش قابل مشاهده است. در حال حاضر رنگ‌های ICI سامانه‌های رنگی را تایید می‌کنند که شامل حفرات نبوده و وضعیت چشمگیری داشته باشند (جدول ۲). نتایج حاصل مقاومت نسبت به ایجاد حفرات در انواع جدیدی از پوشش که شامل پوشش دهی الکتریکی به روش کاتدی است را نشان می‌دهد.

۷ سایر خواص مکانیکی

سایر خواص مکانیکی مانند مقاومت در برابر ایجاد خراش با سنگ، انعطاف پذیری و مقاومت نسبت به ضربه را در کل سامانه رنگ می‌توان با روش پوشش دهی الکتریکی پلیمری طراحی کرد. سایر اجزای رزین را می‌توان به صورت جداگانه به منظور دستیابی به ویژگی‌های مکانیکی بهینه پوشش دهی مطلوب، طراحی کرد؛ بدون این‌که عملکرد خوردگی، رسوب گذاری و ویژگی‌های ظاهر پوشش آسیب ببیند.

رنگ این لایه با جریان محدود ساخته می‌شود؛ اما برای ایجاد لایه دوم رنگ، داشتن جریان خوب برای رسیدن به فیلم صاف، ضروری است. سامانه پوشش دهی دوگانه به دلیل وجود معایب نیاز به دو مخزن رنگ ضروری است، البته به جهت مزایای مالی، انگیزه زیادی برای اعمال پوشش دهی دوگانه توسط یک حمام وجود دارد.

۵ فولادهای پوشش دهی شده با فلز روی

وسایل نقلیه جدید به طور عمده از فولادهای پوشش دهی شده با روی، ساخته شده‌اند. یک نمونه از آلیاژ چندلایه از فولاد پوشش دهی شده در شکل ۱ نشان داده شده است. به طور معمول فلز روی، به روش الکتروشیمیایی بر سطح فولاد آبکاری شده است زیرا باعث ایجاد پوشش صاف تر نسبت به حالتی که فولاد در روی مذاب غوطه‌ور است، خواهد شد. آلیاژ غنی از روی باعث حفاظت در برابر خوردگی می‌شود؛ درحالی که سطح بالایی آلیاژ غنی از آهن، محل خوبی برای افزایش رشد مطلوب بلوردر طی فرایند فسفات‌ه کردن است.

۶ صاف بودن پوشش

سطح «شیشه‌ای مانند» برای بدنه خودرو به عنوان محک و معیار صنعت برای کنترل کیفیت پوشش تلقی می‌شود. توانایی تولیدکننده خودرو برای دستیابی به رنگ صاف، به کیفیت بستر فولادی بدنه خودرو و همچنین به ویژگی سیالیت رنگ آمیزی لایه‌هایی که سامانه رنگ را تشکیل می‌دهند، بستگی دارد. میزان صاف بودن رنگ با تعیین درجه زبری رنگ (Ra) و با استفاده

جدول ۱ مقادیر درجه زبری برای کل سامانه رنگ خودرو

محدوده درجه زبری Ra (میکرومتر)	بستر لایه پوششی
۰/۸-۱/۴	فولاد عاری از پوشش
۰/۷-۰/۹	فولاد فسفات‌ه شده
۰/۱۷-۰/۳۵	پوشش دهی الکتریکی
۰/۰۵-۰/۱۵	لایه پلی استری
۰/۰۴-۰/۰۹	پوشش شفاف روی لعاب

جدول ۲ اثر آلودگی روغنی روی پوشش دهی کاتدی

نوع پوشش دهی الکتریکی	تعداد حفره‌های مشاهده شده در آزمایشگاه	
	سطح بدون آلودگی روغن	سطح با مقداری آلودگی روغن
فیلم استاندارد ساخته شده از رزین	۳	۵۰۰
فیلم ساخته شده با محصول جدید	۳	۲۰

غلظت‌های بالاتر نامطلوب است. حضور این مواد در رنگ می‌تواند منجر به هدایت بالای رنگ و ظاهر خشن ورق‌های پخته شده شود؛ بنابراین آن‌ها توسط این روش با سرعت حدود ۱۲ لیتر بر دقیقه به ازای هر خودرو حذف می‌شوند.

۱۱ فرایند آندی

بخش‌های زیر واکنش‌های انجام شده در فرایند آندی را شرح می‌دهد. این فرایند شبیه فرایند کاتدی است اما در حال حاضر به دلیلی که در ابتدای مقاله اشاره شد، کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱۱-۱ تشکیل مالوفا

اسید چرب روغن بزرک (مالوفا) یکی از معرف‌های به کاررفته در تشکیل رزین است. این ماده طی واکنش دیلز-آلدر و به صورت شکل ۹ تشکیل می‌شود [۲۵].

۱۱-۲ تهیه استر بیس فنول

این استر یکی دیگر از معرف‌های مهم به کاررفته در فرایند ساخت رزین است [۲۶ و ۲۷]. بیس فنول A، ماده اولیه‌ای است که با اپی کلروهیدرین واکنش داده محصول میانی تولید می‌کند (شکل ۱۰)، سپس پلیمری شده و در مرحله آخر در اثر واکنش با اسید آلی به محصول نهایی که استر است منتهی می‌شود (شکل ۱۱).

۱۱-۳ تهیه پلیمر

برای تهیه پلیمر، دو واکنش دهنده و استر بیس فنول (مالوفا) استر بیس فنول به‌عنوان مواد اولیه با یکدیگر

۸ سامانه الکتریکی مخزن

الکتریسته لازم به منظور پوشش دهی توسط کابل‌های یک سوکننده با ولتاژی بین صفر تا ۵۰۰ ولت فراهم می‌شود. برای انجام پوشش دهی در ابتدا جریان زیادی اعمال می‌شود، سپس طی مدت زمان دو دقیقه‌ای رسوب گذاری، جریان افت می‌کند تا به ولتاژ متوسط در محدوده ۲۵۰ تا ۳۲۰ ولت برسد. فرایند رسوب دهی الکتریکی روشی خودمحدودکننده است؛ زیرا رنگ، خودرو را عایق کرده، به وضعیتی می‌رسد که هیچ رنگ بیشتری را نمی‌توان افزود.

۹ صاف‌رنگ

به منظور جلوگیری از کثیف شدن رنگ، رنگ موجود در مخزن به‌طور پیوسته با ۲ تا ۳ بار چرخش کامل در هر ساعت، صاف می‌شود. عمل صاف‌رنگ توسط مجموعه‌ای از صافی‌های کیسه‌ای GAF انجام می‌شود که کثیفی را حذف و توده ذرات رنگ را جدا کرده و سپس رنگ را به درون مخزن برمی‌گرداند.

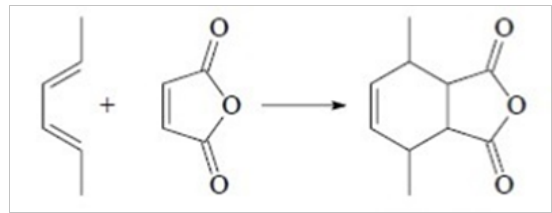
۱۰ فراصافش

در این فرایند، آب و گونه‌های با وزن مولکولی پایین مانند حلال‌ها و پلیمرهای کوتاه زنجیر موجود در مخزن الکتریکی طی صافش رنگ توسط غشای لوله‌ای و تحت فشار، حذف می‌شوند. مایع حذف شده به‌عنوان "پرمیات (نفوذ کننده)" موسوم است و برای پاشش به‌منظور شست‌وشوی وسایل نقلیه در مخزن الکتریکی استفاده می‌شود. علاوه بر این، برخی از انواع رنگ‌های پوششی حاوی گونه‌های با وزن مولکولی پایین هستند که در

یا پتاسیم ترکیب می شود تا گروه های هیدروکسیل موجود در ساختار پلیمر به گروه های یونی تبدیل شوند [۲۸].

۱۱-۵ رنگ آمیزی

در این مرحله، رنگی که طی واکنش های پیشین تهیه شده به مخزنی که در آن بدنه خودرو قرار دارد تزریق می شود. در فرایند پوشش دهی الکتریکی، خودرو به عنوان آند لحاظ می شود. آب در محلول به یون های H^+ و OH^- تفکیک می شود، سپس این یون ها در هر دو واکنش های آندی و کاتدی استفاده می شوند. در آند گروه های کربوکسیلات با جذب پروتون به شکل خنثی تبدیل می شوند:

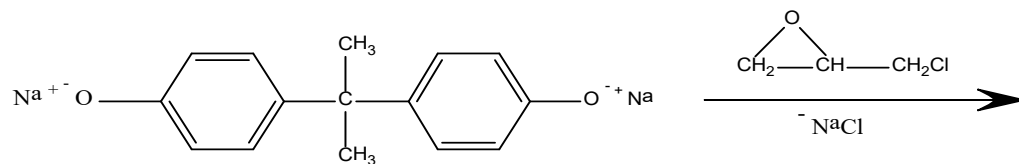


شکل ۹ واکنش بین اسید چرب بزرگ و مالئیک انیدرید جهت تشکیل مالوفا

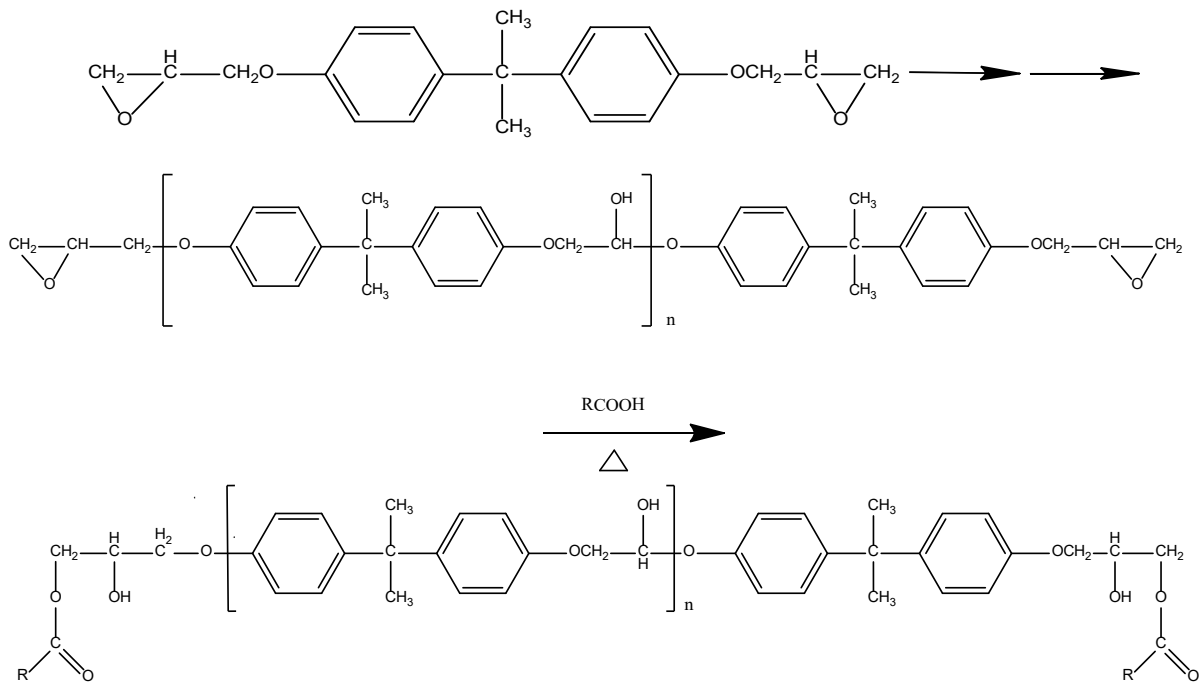
واکنش می دهند (شکل ۱۲).

۱۱-۴ امولسیون کردن

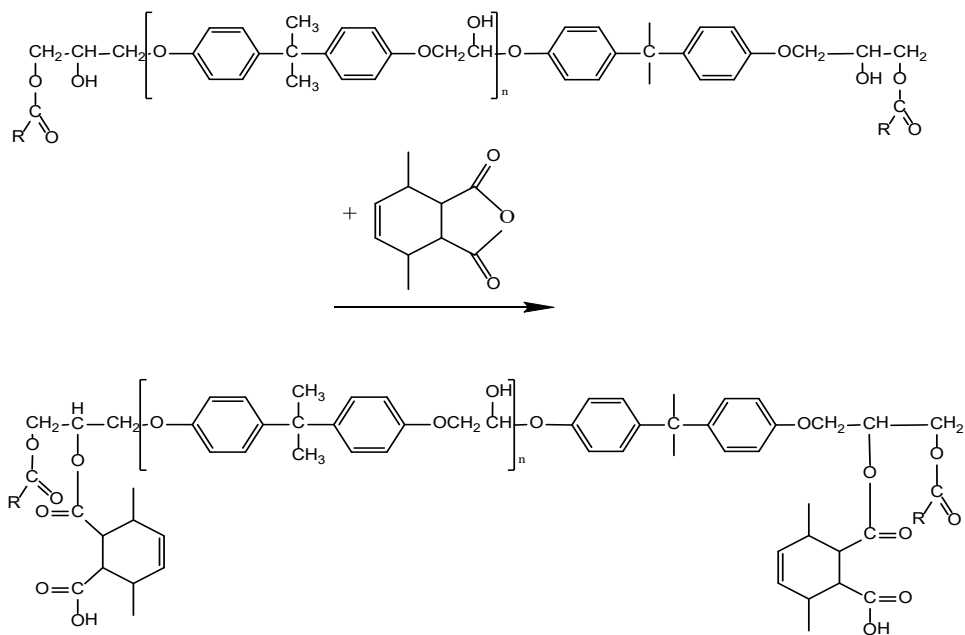
در این فرایند، پلیمر با باز قوی همچون هیدروکسید سدیم



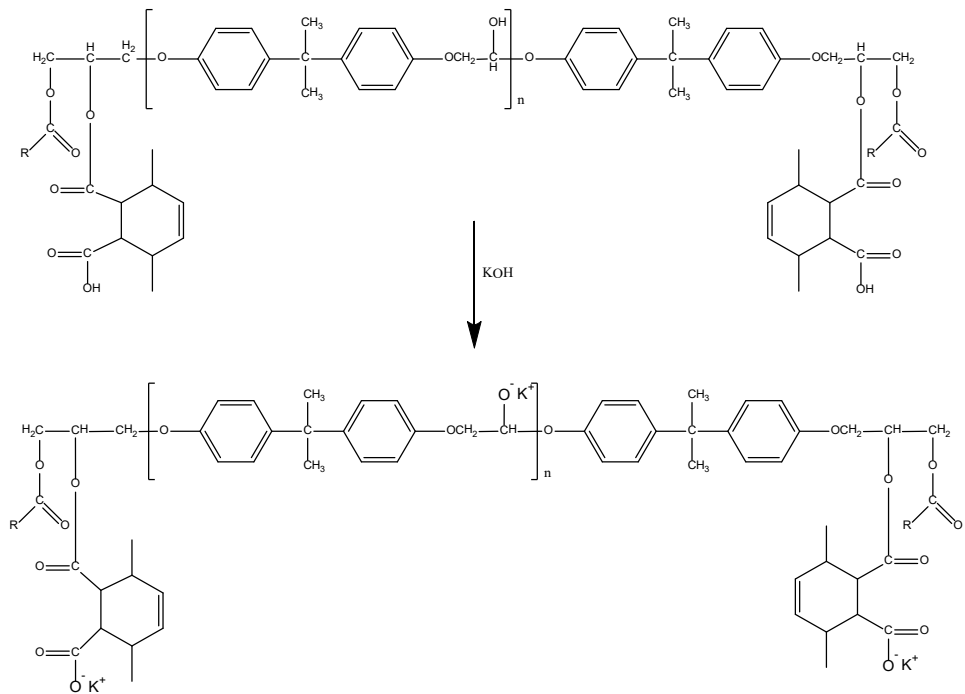
شکل ۱۰ ماده اولیه بیس فنول A جهت تهیه رزین



شکل ۱۱ واکنش پلیمری شدن تهیه استر بیس فنول



شکل ۱۲ واکنش تهیه پلیمر توسط استر بیس فنول به عنوان ماده اولیه



شکل ۱۳ واکنش امولسیون کردن برای تبدیل ساختار پلیمری به گروه های یونی

۱۳ پیامدهای زیست محیطی

رسوب دهی یا آبکاری الکتریکی همیشه به عنوان فناوری پوشش دهی «زیست سازگار» شناخته شده است. سامانه حلقه بسته، تضمین کننده حداکثر استفاده از رنگ و بخش عمده‌ای از ماده فرار در فرایند شامل آب است. با این حال برخی از مواد، نگران کننده هستند که مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۱۳-۱ اجزای آلی فرار

رنگ‌هایی که به روش پوشش دهی الکتریکی تهیه می‌شوند به میزان قابل ملاحظه‌ای حاوی مواد آلی فرار هستند [۲۹]. این مواد آلی فرار حاوی اجزای زیر است:

- حلال‌های در جریان
- عوامل یا معرف‌های مسدودکننده ناشی از یورتان به عنوان عامل شبکه کننده
- محصولات مختلف ناشی از فرایند شکست
- این مواد آلی فرار، نگران کننده هستند زیرا حاوی بسیاری از حلال‌های آلی سمی بوده، برای انسان مضر هستند و طبیعت فرار، مصرف آن‌ها را آسان می‌کند. علاوه بر این، بسیاری از مواد آلی فرار در تشکیل دود مشارکت می‌کنند.

درحالی که در کاتد، KOH دوباره تولید شده و $H_2(g)$ تشکیل می‌شود:



۱۱-۶ عمل پخت

در این مرحله وسیله نقلیه در کوره پخت می‌شود که طی این زمان، پوشش پلیمری سخت شده، مجموعه‌ای از واکنش‌های شبکه‌ای شدن از طریق ایجاد پیوندهای غیراشباع (پیوندهای دوگانه) روی می‌دهد.

۱۲ کنترل کیفیت

برای اطمینان از کارایی مطلوب و عملکرد پوشش سطح، بخش‌های مختلف فرایند توسط آزمایشگاه، نظارت و کنترل می‌شود. این اطلاعات در جدول ۳ ارائه شده است. علاوه بر موارد فوق مجموعه‌ای از مولفه‌های عملیاتی هم مانند هدایت الکتریکی آب دوبار تقطیر شده، میزان هدایت بدنه خودرو قبل از رسوب دهی الکتریکی، دمای پخت شدن و ضخامت فیلم بر حسب میکرومتر بررسی و اندازه گیری می‌شوند.

جدول ۳ مولفه‌های اندازه گرفته شده طی مراحل مختلف پوشش سطح

شست و شو به شکل غوطه‌ور کردن	آنولیت	تصفیه بیشتر رنگ	مخزن پوشش دهی الکتریکی
✓	✓	✓	اسیدیته
✓	✓	✓	هدایت ($\mu S/cm$)
✓		✓	مقدار مواد جامد (% w/w)
			مقدار خاکستر (% w/w)
✓		✓	مقدار حلال (% w/w)
			MEQ (مقیاس اندازه گیری اسیدیته)
			دمای مخزن ($^{\circ}C$)
			بازده کلومبیک / میلی گرم جامد بر کلومب

کاتالیستی است که باعث پخت در دمای کم تر می شود و به این معنی که دمای کوره را می توان از سطح معمول یعنی دمای ۱۸۰-۱۷۵ درجه سانتی گراد پایین تر آورد. این اقدامات میزان مصرف برق و میزان آسیب زیست محیطی ناشی از تولید برق را کاهش می دهد.

۱۳-۳ جنبه های مالی

هزینه رنگ کردن وسیله نقلیه، ۱۵ تا ۲۰ درصد هزینه کل ساخت آن است و از دید اقتصادی روش های کاهش هزینه ها به طور مداوم در دست بررسی قرار دارد.

۱۴ نتیجه گیری

اگرچه در گذشته برای رنگ آمیزی وسایل نقلیه از روش غوطه ورسازی و آبکاری به روش آندی استفاده می کردند اما امروزه اکثر وسایل نقلیه با استفاده از فرایند پوشش دهی الکتریکی به روش کاتدی پوشش دهی می شوند. در این فرایند از برق کم تری استفاده می شود و میزان آسیب زیست محیطی ناشی از تولید برق نیز بهینه شده است. این روش منجر به تولید پوشش مناسب شده، باعث پوشش با مقاومت بیشتری نسبت به خوردگی نمک در مقایسه با سایر روش ها می شود. علاوه بر این، استفاده از سامانه رزین، پوششی با خواص مکانیکی مطلوب و مقاومت در برابر خوردگی ایجاد می کند.

انواع جدیدتر پوشش های الکتریکی از نوع کاتدی از سامانه رزین استفاده می کنند که استفاده از مقدار کم تر حلال های سیال را فراهم کرده است. همچنین اتصال دهنده های جدید، که از شبکه کننده هایی استفاده می کنند که حاوی میزان کمی عوامل مسدودکننده هستند. همچنین سامانه رزین به گونه ای طراحی شده است که حاوی حداقل مقداری از محمولات شکست ناشی از تخریب پلیمر در کوره پخت است. از طرف دیگر، رنگ های ICI روش پوشش دهی الکتریکی کاتدی را توسعه داده اند که معادل نیمی از مقدار معمول حلال سیال را در مقایسه با روش های دیگر تولید می کند و تحقیق درباره عوامل مسدودکننده و حلال های سیال ادامه دارد.

۱۳-۲ مصرف انرژی

روش پوشش دهی الکتریکی به میزان قابل توجهی برق را در هر دو مرحله ی الکترولیز و پخت مصرف می کند. از آنجا که میزان برق مورد استفاده برای الکترولیز را نمی توان کاهش داد، می توان از پوشش هایی استفاده کرد که در دمای پایین تر پخت شده، مصرف انرژی را طی فرایند پخت کاهش دهد. روش های جدیدتری از پوشش دهی الکتریکی به روش کاتدی ابداع شده که در دماهای پایین تر انجام می پذیرد و حاوی عامل های شبکه کننده از نوع ایزوسیاناتی مسدودشده و سامانه های

مراجع

- Torok T., Urban P., and Lassu G., "Surface Cleaning and Corrosion Protection Using Plasma Technology" *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 4,116-124, **2015**.
- Akafuah N. K., Poozesh S., Salaimeh A., Patrick G., Lawler K., and Saito K., "Evolution of the Automotive Body Coating Process-A Review" *Coatings*, 6, 1-22, **2016**.
- Amirudin A. and Thierry D., "Corrosion Mechanisms of Phosphate Zinc Layers on Steel as Substrates for Automotive Coatings" *Prog. Org. Coat.*, 28, 59-76, **1996**.
- Streitberger H.J. and Dossel K.F., "Automotive Paints and Coatings", Wiley,517, 9, **2008**.
- Debnath N. C., "Importance of Surface Preparation for Corrosion Protection of Automobiles" *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, 3, 94-105, **2013**.
- Sapper E. and Woltering J., "Aqueous Powder Paint Dispersions" US6177487B1, **1995**.
- Wang Y. M., Kuo H. H., Okeefe M. J., Maddela S., and Okeefe T.J., "Electrocoating Process for Mixed-Metal Automotive Bodies-In-White", **2009**.
- Geffen C. A. and Rothenberg Sandra., "Suppliers and Environmental Innovation: The Automotive Paint Process" *Int. J. Oper. Prod. Man.*, 20, 166-186, **2000**.
- Ansdeil D.A., "Paint and Surface Coatings: Theory and Practice" Chapter 10, *Automotive Paints*, Cambridge England 696, **1987**.
- Berger D. M., and Wint R. F., "New Concepts for Coating Protection of Steel Structures" ASTM Special Technical Publication, *American Society for Testing and Materials*, 134, **1984**.
- Lister J., "A review of Cathodic Electrocoating and its Impact on the Corrosion Performanc and Paint Quality of Vehicles" *ICI Paints*, **1992**.
- Zhang X. G., "Galvanic Protection Distance of Zinc-Coated Steels under Various Environmental Conditions" *Corros. Sci.: J. Sci. Eng.*, 56, 139-143, **2000**.
- Feng L., Benhamida B. N., Lu C.Y., Sung L. P., Morel P., Detwiler, A. T., Skelly J. M., Baker L. T., and Bhattacharya D., "Fundamentals and Characterizations of Scratch Resistance on Automotive" *Prog. Org. Coat.*, 125, 339-347, **2018**.
- Elwood K., Tardiff J. L., Gray L. J., Gaffney P., Braslaw J., Moldekleiv K., and Halvorsen A., "Development of a Full Vehicle Electrocoat Paint Simulation Tool" *Int. J. Mat. Manuf.*, 2, 234-240, **2009**.
- Cook D. C., "An Active Coating and New Protection Technology for Weathering Steel Structures In Chloride Containing Environments" *NACE Int. Corros. Conf & Expo*, Paper No. 07360, **2007**.
- Hayashi H., and Ishii M., "Development of 3-Wet Paint System with Improved Appearance-Paint Design Based on Transfer Mechanism of Unevenness from under Layers" *SAE Technical Paper; SAE International: Warren dale, PA, USA*, 04, 1048, **2014**.
- Char cosset C., "Electrophoretic Painting, Encyclopedia of Membranes", France1-2, **2014**.
- Hilt M., "Automotive Painting Processes – Today and Tomorrow" Research Society for Pigments and Coatings, *Department Coatings and Pigments*, 08-22, **2011**.
- Spagnoli G., Klitzsch N., Fernandez-Steeger T., Feinendegen M., Real Rey A., Stanjek H., and Azzam R., "Application of Electro-Osmosis to Reduce the Adhesion of Clay during Mechanical Tunnel Driving" *Environ. Eng. Geosci.* 17, 417-426, **2011**.
- "Electrolysis- A Superior Cleaning Process" www. Antique-engine.ns.ca/electrolysis.html, **2016**.
- Groven F.J., "Paint Baking Process" US1998615A, **1933**.
- Gwak S., Jang I. J., Lee J., Noh W., Lee M. G., Song J. H., and Jeong C. Y., "Influence of Paint Baking Process on the Fracture Initiation of an AL-Mg-Si Alloy Sheet" *J. Phys.: Conf. Ser.* 1063, 012027, **2018**.
- Bakhtiary Noodeh M., Moradian S., and Ranjbar Z., "Improvement of the Edge Protection of an Automotive Electrocoating in Presence of a Prepared Epoxy-Amine Microgel" *Prog. Org. Coat.*, 103, 111-125, **2017**.
- Alam A., Manuilskiy A., Thim J., O'Nils M., Lindgren J., and Liden J., "Online Surface Roughness Characterization of Paper and Paperboard using aLine of Light Triangulation Technique" *Nordic. Pulp. Pap. Res. J.*, 27, 662-670, **2012**.
- Seltzer S., "The Mechanism of a Diels-Alder Reaction" *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1360-1361, **1963**.
- Roberts J., Caserio M., "Basic Principles of Organic Chemistry" *New Polymer Technology for Auto Body*, Second Edition, American, **1964**.
- Ikegami T., Mukawa T., Nariai H., and Takeuchi T., "Bisphenol A-Recognition Polymers Prepared by Covalent Molecular Imprinting" *Anal.Chim.Acta.*, 504, 131-135, **2004**.
- Shunji K., Yoshiki W., Hiroaki G., and Toshinori M., "Emulsion Type Water Paint, *Process for its Production, and Process*

for Applying Same" US5087645, **1986**.

29. Klein D. H., and Jorg K., "Two-Component Aqueous Ep-

oxy Binders Free of Volatile Organic Content (VOC)" *Prog. Org. Coat.*, 32, 119-125,1997.

واژه‌های کلیدی:

لاستیک سبز
لاستیک استایرن-بوتادین
روش محلولی
پلیمری شدن زنده

لاستیک سبز؛ استایرن-بوتادین محلولی

محمد رضا جوزق کار، فرشید ضیائی*، مهرداد جلیلیان
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه علوم، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

چکیده ...

در دهه‌های اخیر، لاستیک سبز به دلیل خواص برتر به مرور جایگزین لاستیک‌های مرسوم شده است. مهم‌ترین دلیل برای تغییر رویکرد صنعت لاستیک، ذخیره انرژی، کاهش مصرف سوخت و صدا، کاهش رهایش CO_2 و افزایش طول عمر لاستیک است. در میان لاستیک‌های سنتزی، لاستیک استایرن-بوتادین بیشترین مصرف را به خود اختصاص داده است. تاکنون اصلاحات فراوانی بر روی الاستومر SBR به منظور بهبود خواص و سنتز لاستیک سبز انجام گرفته است. از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به جایگزینی روش محلولی به جای امولسیون اشاره کرد. سنتز لاستیک استایرن-بوتادین به روش محلولی توسط پلیمری شدن زنده، عمدتاً در حلال‌های هیدروکربنی و با استفاده از آغازگرهای آلی-فلزی انجام می‌شود. در این سامانه‌ها علاوه بر امکان کنترل ساختار پلیمر، وزن مولکولی و توزیع آن، می‌توان لاستیک‌هایی با خواص ویژه همراه با گروه‌های عاملی مشخص، سنتز کرد. هدف از این مقاله، مروری بر لاستیک استایرن-بوتادین با تمرکز بر روش محلولی آن (لاستیک سبز) است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

f.ziaee@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

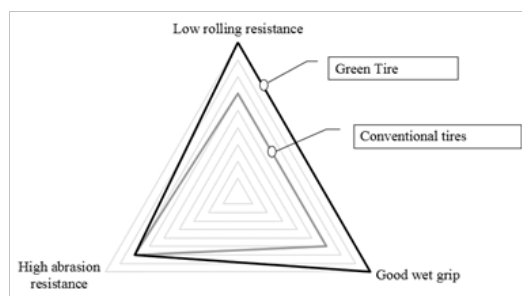
یکی از پرمصرف‌ترین لاستیک‌های سنتزی، لاستیک استایرن-بوتادین (SBR) است که از کوپلیمرکردن منومرهای بوتادین و استایرن با نسبت تقریبی ۳ به ۱ به دست می‌آید [۱]. سهولت دستیابی به این لاستیک و برتری برخی خواص آن نسبت به لاستیک طبیعی، موجب افزایش تمایل صنایع لاستیک به آن شده است. امروزه SBR به میزان ۳۷٪ بخش اعظمی از ظرفیت لاستیک‌های سنتزی را به خود اختصاص داده است که بیش‌ترین ظرفیت تولید آن مربوط به SBR امولسیون (ESBR) است. با این وجود فقدان برخی از خواص در SBR سنتز شده به این روش، موجب رشد چشمگیر SBR سنتز شده به روش محلولی (SSBR) در دهه اخیر شده است. طبق گزارش‌ها، سهم تولید SSBR در سال ۲۰۱۸، ۳۷٪ نسبت به سال ۲۰۱۴ رشد داشته است. آسیا با ۵۵٪، بیش‌ترین سهم را در این زمینه نسبت به قاره‌های دیگر داشته است. مهم‌ترین تولیدکنندگان SSBR در آسیا، چین، ژاپن، کره جنوبی و هند هستند [۲ و ۳].

الاستومرهای SBR کاربردهای مختلفی از جمله چسب‌های پایه حلالی، چسب‌های تحت فشار، عایق‌ها، اصلاح‌کننده آسفالت، کفش‌ها، پوشش کف فرش و صنایع لاستیک دارد. با این وجود، عمده مصرف‌الاستومرهای SBR در صنعت لاستیک (۷۰٪) است. بنابراین، خواص این الاستومر به شدت وابسته به رویکرد این صنعت است [۴]. تمایل این صنعت برای

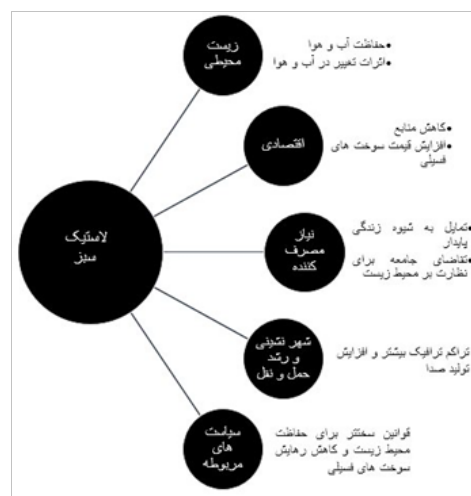
ساخت لاستیک‌های سبز که دارای خواص زیست‌محیطی، اقتصادی، طول عمر بالا، کاهش سوخت و رهایش CO_2 و ... باشد، موجب سنتز الاستومرهای SSBR شده است (شکل ۱). این ویژگی‌ها به دلیل مقاومت غلتکی پایین‌تر و چنگ‌زنی بهتر به سطح خیس در لاستیک‌های سبز نسبت به لاستیک‌های مرسوم است (شکل ۲). لذا با توجه به اهمیت روز افزون لاستیک سبز، هدف از این مقاله مروری کوتاه بر لاستیک SBR با تاکید بر روش محلولی آن (لاستیک سبز) است. بنابراین پس از ارائه روش‌های تولید موجود و مقایسه آن، به بررسی ساختار و کامپوزیت‌های لاستیک سبز پرداخته می‌شود.

۲ انواع روش‌های تولید SBR

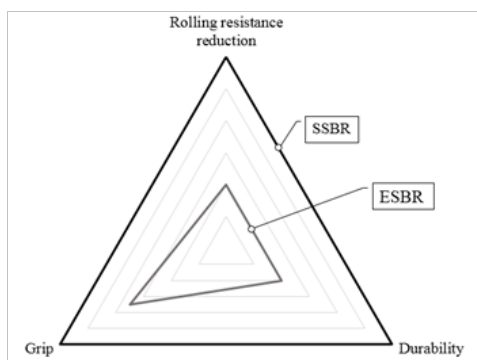
از دیدگاه صنعتی، لاستیک SBR به دو روش امولسیون و محلولی تهیه می‌شود. فرایند امولسیون که پلیمرشدن در آن به روش رادیکال آزاد انجام می‌شود، به دو صورت سرد و گرم است. پلیمرشدن در دمای ۵ تا ۱۰°C، فرایند سرد نامیده می‌شود. فرایند امولسیون گرم در دمای حدود ۵۰°C انجام می‌شود. در فرایند امولسیون گرم از آغازگرهای پتاسیم دی‌سولفات یا پتاسیم پرسولفات و در فرایند امولسیون سرد از آغازگرهای اکسایش-کاهش مانند پارا-متان هیدروپروکسید/سولفات آهن استفاده می‌شود که فعالیت بیشتری دارد و در دماهای پایین، وزن مولکولی بالاتری را مهیا می‌کند. در فرایند امولسیون گرم درجه تبدیل تا حدود ۷۰٪ می‌رسد که موجب ایجاد شاخه‌های بیش‌تر در زنجیر پلیمری می‌شود. فرایند امولسیون سرد، مقاومت سایشی و خواص دینامیکی بهتری را نتیجه می‌دهد [۶ و ۷]. عدم کنترل بر واکنش‌های انتقال زنجیر و اختتام، موجب ایجاد خواص ضعیف‌تر



شکل ۲ مقایسه برخی خواص لاستیک سبز با لاستیک مرسوم [۵]



شکل ۳ دلایل گرایش به تولید لاستیک سبز در دهه‌های اخیر



شکل ۳ مقایسه برخی از خواص لاستیک SSBR و ESBR [۵]

و همچنین توزیع منومر در ساختار و... را نمی دهد. وزن مولکولی بسیار بالا باعث فرایندپذیری دشوار می شود. با اعمال عامل پیوندزنی می توان بر روی ساختار، شاخه ایجاد کرد و موجب بهبود فرایندپذیری SSBR شد. گزارش های متعددی در زمینه شاخه زنی به این روش انتشار یافته است. برای مثال استفاده از تراکلریدسیلیکون موجب ایجاد ساختار ستاره ای و چهارشانه ای روی SSBR می شود [۱۳ و ۱۴]. عباسیان و همکاران نیز با استفاده از ۲ و ۶ و ۶-تترامتیل-۱-پیریدینیلوکسی (TEMPO)، استایرن را به SSBR پیوند زدند [۱۵]. ویژگی های SSBR و ESBR در جدول ۱ آمده است.

SBR تولیدی به روش محلولی دارای خواص مقاومت فشاری بالاتر، حالت ارتجاعی بیشتر، مقاومت غلتکی بهتر، گرمایابی تحت تنش کمتر و پسماند پایین تر نسبت به نوع امولسیون آن، است [۱۶]. افزایش درصد ۲ و ۱ وینیل در ساختار موجب افزایش میزان چنگ زنی به سطح خیس و افزایش دمای انتقال شیشه ای لاستیک خواهد شد. این خواص به ویژه در صنعت خودروسازی اهمیت ویژه ای دارد. علاوه بر این، بر اساس ضابطه شماره ۶۴A-۱۹ تصویب شده توسط اتحادیه اروپا، تنها لاستیک های حاوی برچسب کنترل کیفیت، از تولیدکنندگان خریداری می شود [۵]. این برچسب (شکل ۴) حاوی اطلاعاتی از ویژگی و مولفه های کیفی آن است که کیفیت آن با درجه های A تا G مشخص می شود. مولفه اول مقاومت غلتکی لاستیک است که روی مصرف سوخت اثر می گذارد. در واقع، کاهش ۶ درصد مقاومت غلتکی موجب کاهش ۱ درصدی مصرف سوخت می شود. مولفه دوم چنگ زنی به سطح خیس است که

نسبت به SBR تولیدی به روش محلولی می شود که در بخش های بعدی به آن اشاره خواهد شد.

در فرایند محلولی، استایرن و بوتادین به صورت تک فاز در حلال آلی قرار دارند. در این فرایند، پلیمری شدن به روش آنیونی به پیش می رود و از آغازگرهای آلی-فلزی استفاده می شود. به دلیل ماهیت زنده واکنش، اختتام تنها با افزودن خاتمه دهنده انتخابی (با توجه به خواص نهایی مد نظر) به زنجیرهای زنده پلیمری، انجام می گیرد [۸].

۳ مقایسه SSBR و ESBR

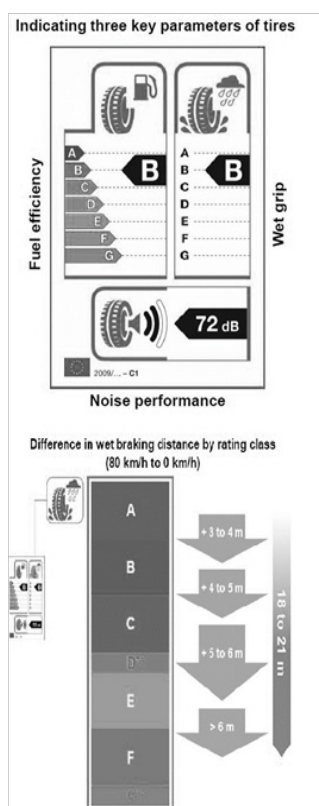
هالاسا و همکاران اثر ساختار لاستیک روی خواص آن را مورد بررسی قرار دارند. طبق گزارش آن ها، وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی، ترکیب درصد منومر، توزیع بخش ها و حضور شاخه در زنجیر، روی خواص نهایی لاستیک تأثیرگذار است [۹].

از ابتدای دهه ۱۹۹۰ تاکنون تولید ESBR کاهش ۵۵ تا ۶۵ درصدی داشته است و این به دلیل کاهش تقاضای صنایع خودرو و افزایش تقاضا برای تولید لاستیک سبز است. محققان در سال های اخیر دریافته اند که تولید SBR به روش محلولی، خواص بهتری را نسبت به روش امولسیونی می دهد (شکل ۳). در واقع کوپلیمر کردن استایرن-بوتادین به روش محلولی موجب کنترل بهتر روی ریزساختار پلیمر و در نتیجه خواص محصول می شود [۱۰]. این روش علاوه بر اصلاح ساختار پلیمر روی سرعت ورود منومر به زنجیر نیز کنترل دارد. برای مثال، درصد وینیل در ساختار، در روش امولسیونی حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد است؛ این درحالیست که در روش محلولی امکان ایجاد این ساختار تا ۸۰٪ نیز وجود دارد. علاوه بر این توزیع استایرن در بوتادین نیز قابل کنترل است و از ساختار اتفاقی تا ساختار بلوکی امکان سنتز دارند [۱۱ و ۱۲].

در فرایند محلولی امکان تولید محدوده وسیعی از اوزان مولکولی کنترل شده از الیگومرها تا پلیمرهای با وزن مولکولی بسیار بالا وجود دارد. همچنین می توان پلیمرهای با توزیع پراکندگی بسیار باریک سنتز کرد. این در حالیست که به دلیل سرعت بالاتر فرایند رادیکالی نسبت به آنیونی، ساختار پلیمرهای امولسیونی پیچیده تر است و به شرایط واکنش چندان حساس نیست. این سرعت بالا، امکان کنترل روی وزن مولکولی، توزیع آن

جدول ویژگی‌های SBR تولیدی به روش امولسیون و محلولی [۱۷ و ۱۸]

ESBR	SSBR	
پلیمر شدن امولسیونی	پلیمر شدن محلولی در حلال‌های هیدروکربنی	روش پلیمر شدن
رادیکالی	آنیونی	نوع واکنش پلیمر شدن
سامانهاکسایش-کاهش	کاتالیزورهای آنیونی مختلف/آغازگر، عموماً نرمال بوتیل لیتیوم	کاتالیزور/آغازگر
۶۰-۷۵	۹۵-۹۹	درصد تبدیل (%)
۲۰-۳۰	۳۰-۶۰	ظرفیت خط محفظه واکنش (هزار تن/سال)
میکروساختار پلیمر		
۲۳-۴۰	۱۵-۴۰	میزان استایرن (%)
۶۵-۲۰ (ساختار متداول: ۱۸ درصد سیس، ۶۵ ترانس و ۱۷ درصد او۲ وینیل)	۷-۸۰	مقدار واحد او۲ وینیل (%)
آماری	قطعه ای یا آماری	ساختار پلیمر
≤۶	≤۰.۵	میزان اسید چرب
	کنترل شده	وزن مولکولی
پهن (بیش از ۳)	باریک، کنترل شده (۱ تا ۲.۵)	توزیع وزن مولکولی
استفاده از مومر سه عاملی (اسیدهای کربوکسیلیک غیر اشباع)	امکان‌پذیر در انتهای واکنش به عنوان شاخه یا گروه‌های عاملی انتهایی	اعمال گروه‌های عاملی
طویل	کوتاه	طول شاخه‌های جانبی



شکل ۴ نمونه برچسب مشخصات لاستیک اتحادیه اروپا [۵]

به بخش ایمنی مرتبط می‌شود و در نهایت مولفه سوم که مخصوصاً در اتحادیه اروپا مورد توجه است، میزان صدا است. علاوه بر کشورهای عضو اتحادیه اروپا، کشورهای آسیایی از جمله ژاپن و کره نیز در برچسب‌گذاری، پیشرو هستند. در چنین کشورهایی برچسب‌زنی با تمرکز بر دو مولفه مقاومت غلتکی و چنگ‌زنی به سطح خیس استوار است. شرکت‌های هانکوک، کومهو و نکسن از جمله شرکت‌های کره‌ای هستند که برچسب‌زنی به لاستیک را از الزامات خود برشمرده‌اند. این ویژگی نیز تنها با عاملدار کردن لاستیک به روش محلولی امکان‌پذیر است.

۴ شیمی فرایند SSBR

SSBR به‌طور مرسوم در محلول هیدروکربنی با آغازگرهای بوتیل‌لیتیوم تهیه می‌شود. کنش‌گاه‌ها در این فرایند می‌توانند لوله‌ای، بی‌دررو، گرم‌کن‌دار و ... باشند. فرایند می‌تواند به دو صورت پیوسته و ناپیوسته انجام گیرد. کنش‌گاه‌های ناپیوسته امکان کنترل بهتر روی خواص پلیمر نهایی و توزیع وزن مولکولی را فراهم می‌آورد.

توزیع یکنواخت به شکل کلوخه ایجاد می شود. حضور کلوخه ها فعالیت آغازگر را کاهش می دهند زیرا تعداد زنجیره های پلیمری، وابسته به تعداد آغازگرهای فعال است. علاوه بر این، خواص پلیمری، کم تر قابل پیش بینی است.

۴-۲ رشد

در فرایند آنیونی مرحله رشد بسیار آهسته تر از مرحله شروع است. شایان گفتن است، تعداد زنجیره های در حال رشد از طریق مقدار استوکیومتری آغازگر تعیین می شود. مرحله رشد همراه با آزادسازی حرارت ناشی از افزایش دمای واکنش تحت شرایط بی دررواست. گرچه فرایند رشد آهسته تر از شروع است، اما به اندازه ای سریع است که در دماهای بسیار پایین قادر به انجام باشد. واکنش رشد در زیر آمده است:



همان طور که گفته شد در مرحله رشد پلیمرشدن محلولی SBR، واکنش های اختتام و انتقال به زنجیر وجود ندارد و واکنش تا مصرف تمامی منومرها ادامه خواهد داشت. در این مرحله محلول شامل مخلوطی از کربانیون فعال همراه با یون لیتیوم مثبت است. همچنین زنجیره های پلیمری با افزایش منومرهای بیشتر می توانند رشد کنند، بنابراین پلیمرشدن محلولی آنیونی به عنوان پلیمرشدن زنده شناخته می شود.

۴-۳ اختتام

واکنش اختتام با افزودن عامل خاتمه دهنده به مخلوط واکنش انجام می شود. این خاتمه دهنده ها می توانند شامل اجزای قطبی از جمله آب یا مخلوطی از الکل ها باشند که به سرعت باعث اختتام زنجیره های در حال رشد می شوند. واکنش اختتام در زیر آمده است:



حضور هرگونه مولکول ناخالصی مانند اکسیژن، دی اکسیدکربن و آب می تواند منجر به اختتام یا انتقال زنجیرها به صورت ناخواسته شود، بنابراین مراقبت های ویژه ای در این فرایند باید صورت گیرد. همچنین محیط باید در اتمسفر نیتروژن یا آرگون باشد.

همان طور که بیان شد به دلیل ماهیت زنده واکنش، زنجیره های پلیمری تنها با اعمال غیرفعال کننده های واکنش از فعالیت ساقط می شوند. شایان گفتن است دمای بالای واکنش و حضور ناخالصی در سامانه می تواند موجب انجام واکنش های اختتام، قبل از حصول وزن مولکولی مد نظر شود. وزن مولکولی پلیمر با کنترل نسبت منومر به آغازگر کنترل می شود. محققان با استفاده از ترکیب آغازگرها شامل ترکیبات آلی-لیتوم، دی آمین-آلکیل اتر و سدیم آلکوکسید/فنوکسید، امکان انجام واکنش در دماهای بالاتر را فراهم کرده اند. انجام واکنش دردمای بالا موجب افزایش سرعت واکنش و سهولت در حذف حلال می شود.

مهم ترین مواد مورد استفاده در پلیمرشدن محلولی به روش آنیونی زنده، منومر، حلال، آغازگر، عامل توزیع کننده، گونه عامل دار، خاتمه دهنده و مواد خالص ساز است. منومرهای مورد استفاده در فرایند تولید SSBR، بوتادین و استایرن هستند که به دلیل حضور بازدارنده ها در آن ها (به دلیل عدم واکنش های خودبخودی)، باید قبل از مصرف، خالص شوند. هگزان و سیکلوهگزان متداول ترین حلال های استفاده شده در این فرایند هستند. به منظور توزیع استایرن در بوتادین از عامل توزیع کننده استفاده می شود. گونه عامل دار نیز برای عامل دار کردن زنجیرها برای واکنش با افزودنی ها و همچنین به منظور شاخه دار کردن مورد استفاده قرار می گیرد.

۴-۱ شروع

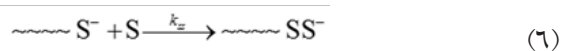
در واکنش شروع، کربانیون بار منفی همراه با یون لیتیوم بار مثبت تشکیل می شوند. فرایند رشد زنجیر پلیمری از طریق افزودن واحدهای منومری به کربانیون به پیش می رود. هنگامی که آغازگر به حلال اضافه می شود به صورت زوج یون باقی می ماند. این زوج یون ها به صورت تعادلی در حلال در طول واکنش قرار می گیرند. واکنش های شروع به صورت زیر است. Bu گروه بوتیل و M منومر (استایرن یا بوتادین) است.



نکته مهم، انحلال پذیری آغازگر در حلال است.

۴-۴ کوپلیمر شدن

واکنش های کوپلیمر شدن توسط معادلات زیر توصیف می شود.



توزیع اتفاقی استایرن و بوتادین است. همان طور که در متن گفته شد، حلال نقش مهمی در ثوابت سینتیکی و توزیع هر منومر در زنجیر کوپلیمر دارد. در صنعت از حلال های هیدروکربنی در کنار عوامل توزیع کننده برای حصول کوپلیمر شدن اتفاقی استفاده می شود. از جمله عوامل توزیع کننده مورد استفاده در صنایع ترکیبات شامل اکسیژن از جمله اترها است [۱۹ و ۲۰].

۵ خواص و ساختار

ساختار نهایی کوپلیمر تولیدی روی خواص پلیمر از جمله دمای انتقال شیشه ای تأثیرگذار است. علاوه بر این، ریزساختار پلیمر عمدتاً با مقدار وینیل آن شناسایی می شود که روی خواص مکانیکی لاستیک سبز اثر می گذارد. مقدار بیشتر استایرن منجر به افزایش مقاومت سایشی و فاکتور اتلاف که نشان دهنده بهبود چنگ زنی به سطح خیس است، می شود؛ این در حالی است که میزان بوتادین بیشتر خواص الاستیک را تحت الشعاع قرار می دهد. ویولا و همکاران نشان دادند که استفاده از اصلاح کننده تتراهیدروپیرانیل اتر موجب افزایش میزان ساختار ۱-۲-وینیل در مقایسه با اصلاح کننده های مرسوم ۲- متوکسی متیل تتراهیدروفوران و ۲-اتوکسی متیل-تتراهیدروفوران، می شود. همچنین توزیع استایرن در کوپلیمر شدن در این حالت به خصوص در دماهای بالاتر نسبت به تتراهیدروفوران ها بهتر می شود که از دیدگاه اقتصادی مورد توجه است [۲۱].

طبیعت زنده زنجیرهای پلیمری در پلیمر شدن محلولی آنیونی SBR منجر به ایجاد پیوند زنجیر پلیمری با پرکننده می شود. شکل ۵ حالت مختلف عامل دار شدن زنجیر پلیمری را نشان می دهد. به منظور بهبود پیوندزنی افزودنی ها به پلیمر، علاوه بر انتهای زنجیر، عامل دار کردن باید در سطح آن نیز صورت پذیرد.

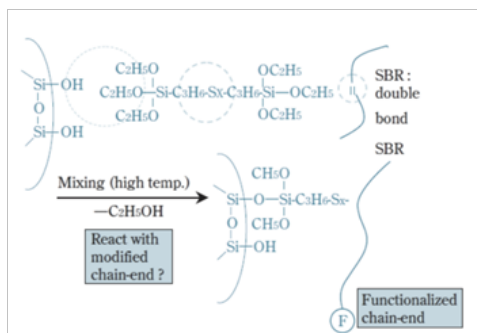
بر اساس گزارش منتشر شده از شرکت سومیتومو، اعمال سیلیکا به شاخه های SSBR موجب بهبود هم زمان دو ویژگی مقاومت غلتکی و چنگ زنی به سطح خیس می شود. طرح واره واکنش عامل دار کردن لاستیک سبز در شکل ۶ آمده است.

به منظور بهبود بازدهی پیوندزنی سیلیکا، محققان استفاده از آغازگر آمینواستایرن/۲-بوتیل لیتیوم را پیشنهاد کردند [۲۳].

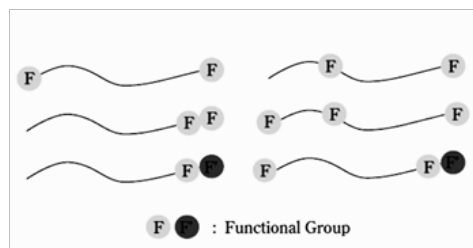
هوگان و همکاران [۲۴] عامل دار کردن SSBR را با

دو واکنش اول به ترتیب جورپلیمر شدن استایرن و بوتادین را با ثوابت سرعت k_{ss} و k_{bb} نشان می دهد. واکنش های سوم و چهارم واکنش های ضربدری پلیمر شدن با ثوابت سینتیکی k_{sb} و k_{bs} است. در طول جورپلیمر شدن، استایرن بسیار سریع تر از بوتادین واکنش می دهد. با این وجود در کوپلیمر شدن، ابتدا در مخلوط پلیمری نمی شود. بخش زیادی از بوتادین در ابتدا به زنجیر کوپلیمر همراه با مقدار کمی از استایرن وارد می شود. تنها پس از مصرف تمامی بوتادین ها، استایرن به صورت قطعه های پلی استایرن حاضر می شود. حلال مورد استفاده برای کوپلیمر شدن اثر چشمگیری روی ثوابت سرعت دارد. برای کوپلیمر شدن استایرن-بوتادین در حلال سیکلو هگزان، نسبت فعالیت k_{bb}/k_{bs} تقریباً ۵۰ برابر k_{ss}/k_{sb} است. این امر منجر به کوپلیمر شدن با شرایط ارائه شده در بالا، می شود.

کوپلیمرهای قطعه ای و دو قطعه ای هنگامی که کوپلیمر شدن در غیاب عامل توزیع کننده انجام می گیرد، تشکیل می شوند. این کوپلیمر شدن ها کاملاً متفاوت با کوپلیمر شدن اتفاقی است. این ساختار شامل قطعه های پلی استایرن شیشه ای همراه با قطعه های پلی بوتادین لاستیکی است. گرچه این قطعه ها اساساً ناسازگار هستند؛ اما به صورت ناهمگون به یکدیگر پیوند زده شده اند. کوپلیمر حاصل دو دمای انتقال شیشه ای، مدول بالا، آبرفتگی کم، سختی بالا، اکستروژن خوب، مقاومت سایش بالا و نقطه شکست پایین دارد که در کاربردهای کفش، عایق های کابل و سیم، تسمه نقاله و شلنگ ها کاربرد داشته، مناسب صنایع لاستیک (عمده مصرف SBR) نیست. کوپلیمر خوب در این حوزه، کوپلیمر با



شکل ۶ طرح واژه واکنش عامل دار کردن SSBR [۲۲]

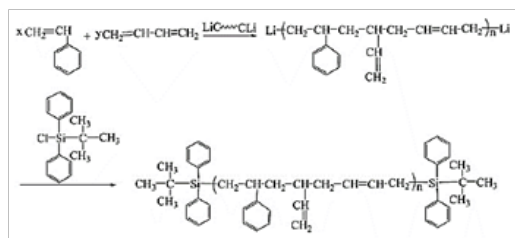


شکل ۵ حالات مختلف عامل دار کردن زنجیر پلیمری [۲۲]

به دلیل برهم کنش بهتر با سیلیکا به عنوان لاستیک سبز در بخش ترد لاستیک پیشنهاد شد.

کین و همکاران [۲۹] روشی نوین برای افزایش خواص لاستیک سبز پیشنهاد کردند. آن‌ها کوپلیمر SSBR با انتهای هیدروکسیل و ایزوسیانات متقارن به همراه پلی‌ال سنتز کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که در قیاس با دیگر الاستومرهای سبز، این کوپلیمر مقاومت سایشی، مقاومت غلتکی و چنگ‌زنی به سطح خیس، به ترتیب ۶/۹۴، ۸/۶۹ و ۸/۱۳ درصد بیشتری دارد. حضور گروه عاملی بزرگ‌ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان، موجب کاهش اثر پایین و بهبود پراکنش پرکننده در ماتریس پلیمر می‌شود (شکل ۷). همچنین هنگامی که انتهای زنجیر به استایرن-ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان ختم شود پراکنش پرکننده بهتر از زمانی است که انتهای زنجیر به بوتادین-ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان ختم شود. بنابراین برای ترد لاستیک‌های سبز مناسب است [۳۰].

۶ کامپوزیت‌های SSBR



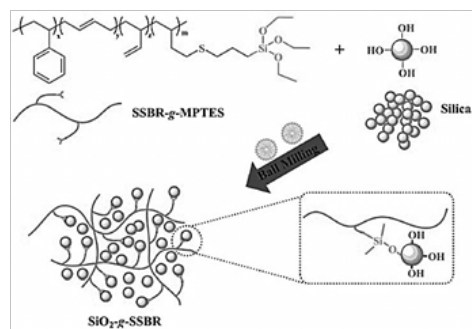
شکل ۷ سازوکار واکنش SSBR با ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان [۳۰]

استفاده از هیدروکسیل‌های شامل گوگرد مانند ۲-متیل-۲-تیاژولین، ۲-بنزیل تیو-۲-تیاژولین، ۲-دودسیل-۲-تیاژولین و ۲-دی‌متیل آمینو-۲-تیاژولین گزارش کردند. محصول نهایی اتلاف، پسماند و خستگی کمتر، چسبندگی مرطوب و فرایندپذیری بهتر نشان داد. محققان همچنین عامل دار کردن SSBR با پیرولیدین را روشی جذاب برای بهبود پیوندزنی لاستیک سبز با دوده عنوان کردند [۲۵]. سون و همکاران [۲۶] به منظور بهبود پراکنش سیلیکا در لاستیک سبز، از گروه‌های عاملی آمینی استفاده کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت حاصله دارای استحکام کششی، استحکام سایشی بالا و مقاومت غلتکی پایین است. چوی و همکاران [۲۷] نشان دادند که علاوه بر میزان استایرن و واحدهای ۱-۲ وینیل، درصد شبکه‌ای شدن نیز روی خواص چنگ‌زنی به سطح خیس و مقاومت غلتکی اثرگذار است. طبق پیشنهاد آن‌ها به منظور حصول میزان خوب هر دو ویژگی، مقدار استایرن، واحد ۱-۲ وینیل و درصد شبکه‌ای شدن به ترتیب باید در محدوده ۱۵-۱۸ درصد، ۵۰-۴۵ درصد و بالای $10^{-4} \times 1/5$ مول بر سانتی متر مکعب باشد.

اثر ساختار شیمیایی SSBR روی توزیع پرکننده و برهم کنش آن با لاستیک سبز توسط لوو و همکاران [۲۸] بررسی شد. بدین منظور، آن‌ها پیوندزنی سیلیکا به سه لاستیک SSBR اصلاح نشده، ستاره‌ای و اصلاح شده درون زنجیری توسط ۳-مرکاپتوپروپیونیک اسید، همچنین خواص آن‌ها را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که میزان بهینه اصلاح‌کننده برای بیشینه پخش سیلیکا ۱۴/۲ درصد وزنی است. همچنین SSBR اصلاح شده

آن برای رقیق سازی سیلیکا به ۱۰٪ وزنی، سیکلو هگزان اضافه و عملیات شروع شد (شکل ۸). نتایج نشان داد که کامپوزیت SSBR تهیه شده به این روش مقاومت غلتکی پایین تری (به میزان ۳۴/۲٪) نسبت به نمونه اصلاح نشده دارد. کامپوزیت مذکور همچنین دارای چنگ زنی به سطح خیس و استحکام کششی بالاتری نسبت به کامپوزیت SSBR اصلاح نشده بوده که برای کاربردهای لاستیک سبز بسیار مهم است.

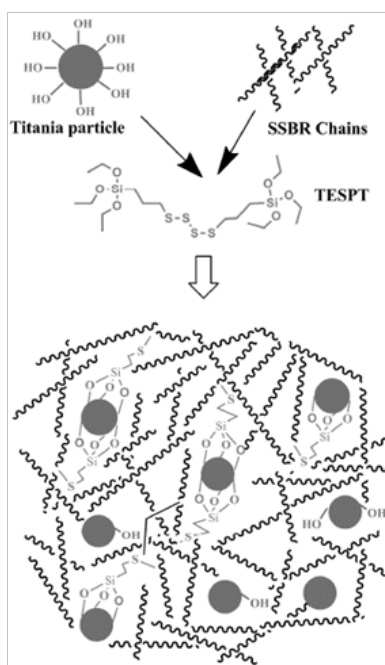
رامان و همکاران [۳۲] به وسیله کنترل غلظت و اندازه ذرات سیلیکای تهیه شده به روش سل-ژل خواص مکانیکی کامپوزیت SSBR-سیلیکا را بهبود دادند. در این کار از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ماده سیلیکا استفاده شد. لاستیک سبز تقویت شده با سیلیکای تهیه شده به روش سل-ژل، نسبت به سیلیکاهای تجاری مرسوم، گرانروی مونی کم تری نسبت به لاستیک تقویت نشده نشان داد. گرانروی مونی کم تر به دلیل خواص رئولوژیکی خوب و سهولت در فرایند پذیری، بسیار مطلوب است (شکل ۹). با استفاده از این روش داس و همکاران [۳۳] نیز از نانوذرات تیتانیای تقویت لاستیک سبز SSBR به میزان بالا استفاده کردند (شکل



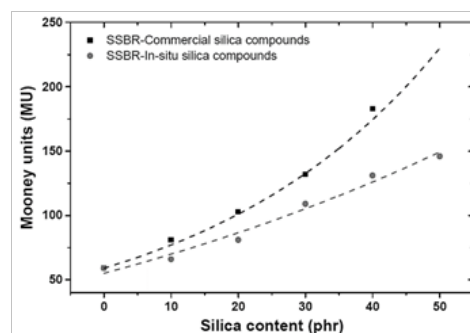
شکل ۸ طرح واره پیوند زدن SSBR-۳-مرکاپتوپروپیل تری اتوکسی سیلان به سیلیکا به وسیله روش بال میل [۳۱]

به منظور حفظ استحکام در لاستیک ها، الاستومرهای خام باید ابتدا پخت و سپس با پرکننده های تقویت کننده ترکیب شوند. دوده و سیلیکا مرسوم ترین تقویت کننده های این صنعت هستند. به دلیل اینکه سطح سیلیکا با گروه های سیلانول آب دوست پوشش داده شده است، نسبت به دوده تمایل کم تری به پلیمرهای هیدروکربنی دارد. بنابراین به منظور بهبود پیوند زنی سیلیکا به پلیمر، محققین تحقیقات گسترده ای در خصوص عامل دار کردن پلیمر یا اصلاح سطح سیلیکا انجام داده اند.

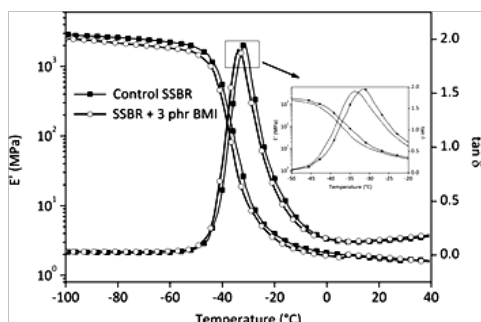
ژائو و همکاران [۳۱]. روشی ساده، سبز و با بازدهی بالا برای افزایش پراکنش سیلیکا درون SSBR پیوند زده شده با ۳-مرکاپتوپروپیل تری اتوکسی سیلان معرفی کردند. در این تحقیق، سیلیکا همراه با SSBR پیوندی به درون محفظه بال میل ریخته شد و پس از



شکل ۱۰ سازوکار واکنش تقویت SSBR با تیتانیای تهیه شده به روش سل-ژل [۳۳]



شکل ۹ اثر سیلیکاهای مختلف بر گرانروی مونی لاستیک سبز [۳۲]

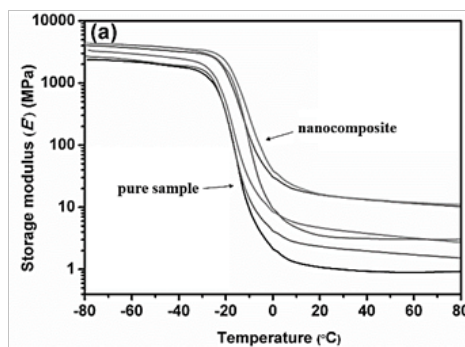


شکل ۱۳ مدول ذخیره و فاکتور اتلاف بر حسب دما برای SSBR و ولکانش نشده و SSBR پیوند زده شده با ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری-فلرومتیل سولفونیل) ایمید [۳۵]

به نانولوله‌های کربنی چنددیواره، از نیترات هیدروژن و آب برای افزایش میزان گروه‌های هیدروکسیل و نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده شد. اثر هم‌افزایی سیلیکا و نانولوله‌های کربنی چند دیواره موجب افزایش چنگ زنی به سطح خیس و کاهش مقاومت غلتکی و همچنین کاهش چشمگیر پسماند حرارتی لاستیک شد. سوبرامانیام و همکاران [۳۵] نیز به منظور تقویت از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری-فلرومتیل سولفونیل) ایمید (نانولوله‌های اصلاح شده با مایع یونی) بهره گرفتند. به دلیل ماهیت نرم‌نندگی مایع یونی، نانوکامپوزیت SSBR-نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، خواص مکانیکی ضعیف نشان دادند (شکل ۱۲ و ۱۳).

نتیجه‌گیری

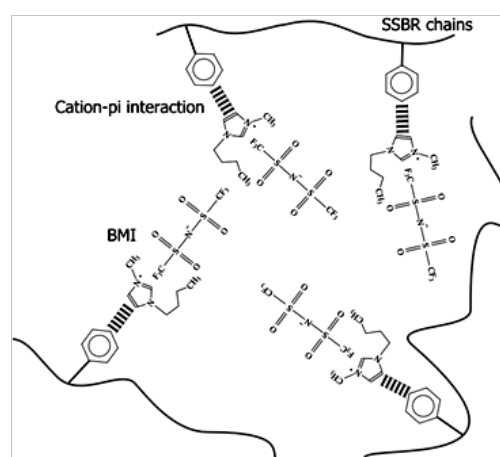
امروزه به دلیل شرایط زیست‌محیطی و قوانین وضع شده، نیاز صنایع لاستیک به لاستیک سبز گسترش یافته است. در این میان، سنتز لاستیک استایرن-بوتادین به روش پلیمرشدن زنده در فاز محلولی توجهات را به سمت خود جلب کرده است. اهمیت بهبود خواص لاستیک سبز بر پایه SSBR، محققان را مجاب به انجام تحقیقات چشمگیر در زمینه‌های تغییر ریزساختار، عامل دار کردن و بهبود پراکنش تقویت‌کننده‌ها در ماتریس لاستیک کرده است. با توجه به روند روبه‌رشد این صنعت، پیش‌بینی می‌شود که تحقیقات در این حوزه در سال‌های پیش‌رو به‌خصوص در قاره آسیا دو چندان شود.



شکل ۱۱ اثر تیتانیای تهیه شده به روش سل-ژل بر مدول ذخیره SSBR [۳۳]

استفاده از روش فوق منجر به افزایش برهم‌کنش پرکننده-ماتریس و بهبود خواص مکانیکی شد. افزایش مدول ذخیره، جابجایی قله منحنی فاکتور اتلاف-دما به دماهای بالاتر و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای نشان‌دهنده اثر تقویت‌کنندگی پرکننده به دلیل برهم‌کنش قوی آن با ماتریس است. شکل ۱۱ بهبود مدول ذخیره کامپوزیت مذکور را نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است حضور نانوذرات تیتانیا به میزان مختلف منجر به افزایش قابل توجه مدول ذخیره می‌شود.

اخیراً از نانولوله‌های کربنی برای تقویت لاستیک سبز استفاده شده است. کونگ و همکارانش [۳۴] ترکیب نانوکامپوزیت‌های سیلیکا/نانولوله‌های کربنی چنددیواره را برای تقویت SSBR معرفی کردند. به منظور پیوند سیلیکا



شکل ۱۲ طرح‌واره برهم‌کنش ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری-فلرومتیل سولفونیل) ایمید با SSBR [۳۵]

مراجع

1. Morton M., ed. Rubber Technology. Springer Science and Business Media, **2013** .
2. <https://www.grandviewresearch.com>
3. <http://www.rubberstudy.com>
4. Jasna V. C., and Ramesan M. T., Preparation, Characterization, Dielectric Properties and Solvent-Imbibing Behavior of Styrene–Butadiene Rubber/Zinc Sulfide Nanocomposites, *International Journal of Plastics Technology*, *22*, 217-233, **2018**.
5. Process Economics Program Report 64A, Solution Styrene-Butadiene Rubber, **2013**.
6. Zubov A., Pokorny J., and Kosek J., Styrene–Butadiene Rubber (SBR) Production by Emulsion Polymerization: Dynamic Modeling and Intensification of the Process, *Chemical Engineering Journal*, *207*, 414-420, **2012**.
7. Diez J., Bellas R., López J., Santoro G., Marco C., and Ellis G., Study of the Crosslink Density, Dynamo-Mechanical Behavior and Microstructure of Hot and Cold SBR Vulcanizates. *Journal of Polymer Research*, *17*, 99, **2010**.
8. Lee K. Y., and Lee B. J., Process for Preparing Styrene-Butadiene Rubber or Butadiene Rubber by Solution Polymerization, U.S. Pat. 6,133,388, **2000**.
9. Halasa A. F., Preparation and Characterization of Solution SIBR via Anionic Polymerization. *Rubber Chemistry and Technology*, *70*, 295-308, **1997**.
10. Liu X., Zhao S., Zhang X., Li X., and Bai Y., Preparation, Structure, and Properties of Solution-Polymerized Styrene-Butadiene Rubber with Functionalized End-Groups and its Silica-Filled Composites, *Polymer*, *55*, 1964-1976, **2014**.
11. Steinhäuser N., Gross T., and Lucassen A., Functionalized High Vinyl Diene Rubbers, U.S. Pat. 12/676,640, **2011**.
12. Moutinho M., Tadeus M., Remigio Dos Santos M., and Hardy D., Oil Extended Functionalized Styrene-Butadiene Copolymer, U.S. Pat. 9,902,837, **2018**.
13. Viola G. T., Soddu L., Isidori S., Taccioli A. and Masi F., Process for the Preparation of SBR Rubbers with an Improved Processability and a Lower Lolling Resistance, U.S. Pat. 6,858,683, **2005**.
14. Viola G. T., Soddu L., Isidori S., Taccioli A. and Masi F., Process for the Preparation of SBR Rubbers with an Improved Processability and a Lower Rolling Resistance, E.P. Pat. 20010940587, **2003**.
15. Abbasian M., Namazi H. and Entezami A. A., Living Radical Graft Polymerization of Styrene to Styrene Butadiene Rubber (SBR) with 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO). *Polymers for Advanced Technologies*, *15*, 606-611, **2004**.
16. Tkachev A.V. and Sedykh V.A., Modern Technologies for Anionic Polymerisation of Monomers., 143 **2013**.
17. <http://www.iisrp.com>
18. Werner O., and Sumner A., Rubber Gels and Rubber Compounds Containing Phenolic Resin Adducts, U.S. Pat. 6,737,478, **2004**.
19. Young R. J., and Lovell P. A., *Introduction to Polymers. CRC Press*, **2011**.
20. Akira H. and Hadjichristidis N., Anionic Polymerization: Principles, Practice, *Strength, Consequences and Applications. Springer*, **2015**.
21. Viola G. T., Trombini C., and Musiani L., Anionic Copolymerization of Conjugated Dienes and Vinyl Arenes in the Presence of Alkyl Ethers of Tetrahydropyranyl Methanol, U.S. Pat. 5,914,378, **1999**.
22. Inagaki K., Hayashi M. and Imai A., Development of the Solution SBRs for High-performance Tires, *Sumitomo Kagaku*, 13-23, **2004**.
23. Dickstein W. H. and Lillya C. P., Blocked-Amine Functional Initiator for Anionic Polymerization, *Macromolecules*, *10*, 3882-3885, **1989**.
24. Hogan T. E., Rademacher C., Hergenrother W. and Lawson D. F., Functionalized Polymers and Improved Vulcanizates Therefrom, U.S. Pat. 7,723,440, **2010**.
25. Hsu W. L., Halasa A. F., Christian S. M. and Kerns M. L., Synthesis of Elastomers Having Low Hysteresis, U.S. Pat. 6,515,087, **2003**.
26. Sun C., Wen S., Ma H., Li Y., Chen L., Wang Z., Yuan B., and Liu L., Improvement of Silica Dispersion in Solution Polymerized Styrene–Butadiene Rubber via Introducing Amino Functional Groups, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *58*, 1454-1461, **2018**.
27. Choi S.S., Kwon H.M., Kim Y., Ko E., and Lee K.S., Hybrid Factors Influencing Wet Grip and Rolling Resistance Properties of Solution Styrene-Butadiene Rubber Composites, *Polymer International*, *67*, 340-346, **2018**.
28. Luo Y., Qu L., Su H., Chan T. W., and Wu S., Effect of Chemical Structure of Elastomer on Filler Dispersion and Interactions in Silica/Solution-Polymerized Styrene Butadiene Rubber Composites Through Molecular Dynamics Simulation. *RSC Advances*, *6*,14643-50, **2016**.

29. Qin X., Han B., Lu J., Wang Z., Sun Z., Wang D., Russell T. P., Zhang L., and Liu J., Rational Design of Advanced Elastomer Nanocomposites Towards Extremely Energy-Saving Tires Based on Macromolecular Assembly Strategy. *Nano Energy*, 48, 180-188. **2018**.
30. Wang L., Zhao S., Li A., and Zhang X., Study on The Structure and Properties of SSBR with Large-Volume Functional Groups at the End of Chains. *Polymer*, 51, 2084-2090, **2010**.
31. Gao W., Lu J., Song W., Hu J. and Han B., Solution Mechanochemical Approach for Preparing High-Dispersion SiO₂-g-SSBR and the Performances of Modified Silica/SSBR Composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 17, 7146-7155, **2019**.
32. Raman V. S., Das A., Stöckelhuber K. W., Eshwaran S. B., Chanda J., Malanin M., Reuter U., Leuteritz A., Boldt R., Wießner S., and Heinrich G., Improvement of Mechanical Performance of Solution Styrene Butadiene Rubber by Controlling the Concentration and the Size of In situ Derived Sol-Gel Silica Particles, *RSC Advances*, 6, 33643-33655, **2016**.
33. Das C., Bansod N. D., Kapgate B. P., Rajkumar K., and Das A., Incorporation of Titania Nanoparticles in Elastomer Matrix to Develop Highly Reinforced Multifunctional Solution Styrene Butadiene Rubber Composites, *Polymer*, 162, 1-10, **2019**.
34. Kong L., Li F., Wang F., Miao Y., Huang X., Zhu H., and Lu Y., High-Performing Multi-Walled Carbon Nanotubes/Silica Nanocomposites for Elastomer Application. *Composites Science and Technology*, 162, 23-32, **2018**.
35. Subramaniam K., Das A., Simon F. and Heinrich G., Networking of Ionic Liquid Modified CNTs in SSBR, *European Polymer Journal*, 49, 345-352, **2013**.

آموزش پلیمر در دانشگاه‌های دولتی مالزی

چین هان چان و چی هونگ هو

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

چکیده

در سال ۲۰۱۴ رشد اقتصادی مالزی تقریباً ۶ درصد، با نرخ تورم ۳ درصد و نرخ بیکاری ۲/۹ درصد، بود. این کشور از رشد اقتصادی مناسبی در سال‌های اخیر برخوردار بوده است. در حال حاضر وضعیت استخدامی افراد فارغ‌التحصیل ماهر بومی مالزی مورد توجه و گفتگو است. مهمترین نکات مورد توجه استخدامی به شرح زیر هستند: (۱) آیا فارغ‌التحصیل‌ها برای ورود به بازارکار فزاینده دیجیتالی از مهارت‌های لازم برخوردارند یا خیر؟، (۲) آیا مواد درسی و تعلیمات آموزشی آنان همگام با اقتصاد دانش‌بنیان مورد نیاز در بازار جهانی پیش می‌رود و (۳) آیا آنان می‌توانند با اقتصاد برپایه فناوری‌های دقیق پیچیده رو به افزایش رقابت کنند؟

شرکت‌های تولیدی لاستیک مالزی متشکل از بخش تولید، صنعت لاتکس (رنگ و نقاشی و پوشش دهنده‌ها، چسب‌ها، درزگیرها، لاتکس ویژه برای پوشش دهی با شیوه غوطه‌وری: دست‌کش‌ها و بالون‌های لاستیکی)، تولیدکنندگان محصولات لاستیکی و پلاستیکی از بیشترین کارآفرینان فارغ‌التحصیل پلیمری در مالزی هستند. این گزارش بر آموزش پلیمر در دانشگاه‌های دولتی مالزی که نیازمند منابع انسانی آموزش دیده و ماهر در صنایع متمرکز است.

واژه‌های کلیدی:

آموزش پلیمر

دانشگاه

مالزی

مقدمه

مالزی کشوری چندنژادی، چند فرهنگی و چند زبانی با ۳۰ میلیون جمعیت است. نژاد مالایایی با اکثریت جمعیت حدود ۵۸ درصد و پس از آن نژاد چینی است که حدود ۲۴ درصد و هندی‌ها حدود ۷ درصد و سایر نژادها حدود ۱۱ درصد شامل می‌شوند. زبان رسمی مالزی زبان مالایایی است، اما انگلیسی زبان اصلی تجارت و داد و ستد است. مالزی در طی سال‌های ۱۹۷۰ از یک کشور صرفاً تولیدکننده مواد خام به کشوری با اقتصاد پویای چندبخشی تبدیل شد که در برگیرنده فناوری‌های پیشرفته مختلف، بر پایه دانش نوین و

تا اوت ۲۰۱۴ را تشکیل می‌داد سنجش کلی استخدامی لاستیک و پلاستیک نشان می‌دهند که فارغ التحصیل‌های بومی مالزیایی برای صنایع فناورانه و کاربری شدید از مهارت کافی برخوردار نیستند. بخش صنعت پلاستیک به طور مشخص شامل بسته‌بندی پلاستیکی، اجزای الکترونیکی و الکترونیک و خودرو، محصولات مصرفی و صنعتی است. تولید مواد خام پلاستیک مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌آکریلونیتریل-کو-بوتادی‌ان-کو-استایرین، پلی‌استایرین، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌اتیلن ترفتالات و غیره از اهمیت کوچکی برخوردارند. بخش محصولات لاستیکی در بخش تولید مواد خام (لاستیک طبیعی و سنتزی متشکل از لاستیک جامد و لاتکس) و تولید محصول لاستیکی (دست‌کش

سرمایه‌های متمرکز است. مالزی از تولیدکنندگان اصلی لاستیک و پلاستیک در آسیاست. امروزه حدود ۱۵۰۰ تولیدکننده در بخش پلاستیک و حدود ۳۵۰ تولیدکننده در بخش لاستیک فعال هستند. در سال ۲۰۱۴ محصولات لاستیکی ۳ درصد کالای صادراتی (۱۰۰۰۰ میلیون واحد پول مالزی RM) ارزیابی شد. در سال ۲۰۱۲ از کل ۵۹۸۱۸۰ مکان‌های مورد نیاز شغلی در بخش تولید، فقط ۴۳۲۶ استخدام گزارش شد و وضعیت تا سال ۲۰۱۴ آنچنان پیشرفتی حاصل نکرد (جدول ۱). داده‌ها روند کلی جویندگان شغل را در جذب مشاغل خدماتی با مقایسه مشاغل بر پایه فناوری و نیروی نشان می‌دهد. جویندگان شغل دارای مدرک تحصیلی دانشگاهی حدود ۳۴/۲ درصد کل جویندگان شغلی (۴۰۱۸۲۷) از ژانویه

جدول ۱ بازار کار سال ۲۰۱۴ در مالزی

بخش	استخدام	شغل پر نشده	شغل پر شده	جویندگان شغل گروه سنی	در صد
خدماتی	۵۹/۴٪	۱۸۶۵۳۸	۸۸۲۴	۱۵-۱۹	۱۵/۹
صنایع	۱۶/۴٪	۲۵۹۸۳۱	۱۳۹۱۰	۲۰-۲۴	۶۲/۳
کشاورزی	۱۲/۴	۱۶۲۹۹۹۴	۳۰۱۸	۲۵-۲۹	۱۵/۹
ساختمان		۱۴۵۶۸۶	۱۴۴۵		
نشانگرهای بازار کار					
نیروی کار	۱۳۸۹۴۰۰۰				
استخدام	۱۳۴۸۳۴۰۰				
بدون شغل (۲/۹٪)	۴۱۰۷۰۰				

* طبق گزارش کل استخدام‌ها به ۱۳/۵ میلیون نفر از ژانویه تا ژوئن ۲۰۱۴

** تعداد مشاغل پر نشده به ثبت رسیده ۷۵۷۰۳۱

*** کل جویندگان شغل ۴۰۱۸۳۷

دولتی وجود دارد که برنامه رشته پلیمر را ارائه می دهند.

۱. دانشگاه ساینس مالزی: کارشناسی در مهندسی پلیمر (USM)

۲. دانشگاه پرلیس مالزی (کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر) (Ui MAP)

۳. دانشگاه تکنولوژی مارا (کارشناسی در فناوری پلیمر) (UiTM)

برنامه های مدرک دانشگاهی USM فقط بر دوره های پلیمر تمرکز دارند. این دوره ها به طور مشخص با مقدمه ای بر پلیمر، مواد پلاستیک و الاستومری، سنتز پلیمر، ساختار و خواص پلیمرها، ترمودینامیک پلیمرها، آزمون خواص پلیمر و شناسایی خواص، آمیزه های پلیمری، پلاستیک، فراورش پلاستیک و لاتکس، محصولات مهندسی پلیمر، کامپوزیت های پلیمر، کاربردهای الکترونیکی پلیمرها، چسبها و پوشش های پلیمری، پلیمرهای سازگار با محیط و غیره.. را آموزش می دهند.

دانشگاه ردیف دوم (UniMAP) تنها دانشگاه دولتی است که مدرک کارشناسی ارشد در مهندسی پلیمر را با برنامه درسی ارائه می دهد، UPSI (دانشگاه سلطان ایدریرس پندیدکان) آشنایی با پلیمرها را در چارچوب مواد پیشرفته در برنامه کارشناسی ارشد ارائه می دهد. در برنامه های دیگر رشته های علوم، موضوع علوم پلیمر در دانشگاه های مالزی که بخشی از مدرک علوم کارشناسی است در برنامه های رشته شیمی و علوم مواد گنجانده شده اند.

در بین ۲۰ دانشگاه دولتی در مالزی فقط ۱۳ مورد برنامه مدرک علوم با شیمی پلیمر یا تکنولوژی پلیمر با ۴-۳ ساعت واحد ارائه می دهند.

این دروس معمولاً در سال های دوم و سوم از دوره سه ساله مدرک کارشناسی ۳ ساله ارائه می شود. بطور معمول جزیی از درس عملی (آزمایشگاهی) در دوره گنجانده می شود. هرچند دوره های آزمایشگاهی در برنامه های کارشناسی علوم اجباری نیست.

صنعت لاتکس یکی از بزرگترین کارآفرینان در مالزی است. اما دوره های تکنولوژی لاتکس و شیمی اغلب در برنامه های علوم گنجانده نشده است. در دانشگاه هایی که دوره علوم شیمی ارائه می شود و مباحث مربوط به مواد و پلیمرها را دارند مجهز به دستگاه های تشخیص پلیمرها مانند تجزیه گر گرما وزنی، تجزیه گر مکانیک

لاستیکی، تایر و تیوب های داخلی، کفش، بازسازی ترد و تایر و غیره) فعالیت دارند.

در سال های اخیر لاتکس طبیعی حیطه مناسبی را در تولید لاستیک های طبی یافته است. در نتیجه به قطب تجاری چند میلیون دلاری با فرصت های شغلی و درآمد حاصل از صادرات تبدیل شده است.

در پرتو توسعه اخیر اقتصادی صنعت لاستیک و پلاستیک تقاضا برای نیروی کار مورد نیاز افزایش یافته، توسعه نیروی انسانی ماهر در دستور کار قرار گرفته است. برای ایجاد نیروی انسانی ماهر و کارگران با مهارت های لازم، می بایست مراکز آموزشی عالی یا مراکز آموزش فنی توسعه پیدا کنند. سؤال این است که آیا مواد درسی پلیمری و آموزشی که در دانشگاه های منطقه ای تدریس می شود در مسیر تحقق اهداف و نیازهای بازار شغلی است؟ برای ادامه بحث تمرکز خود را روی مراکز آموزشی عالی (یا دانشگاه ها) قرار می دهیم. تعداد اندکی از دانشگاه های خصوصی برنامه آموزشی برای مدرک علوم ارائه می دهند که در اغلب آنها علوم پلیمر به عنوان رشته اصلی نیستند. هزینه اجرای برنامه آزمایشگاهی در علوم پلیمر بالاست و در نتیجه برای دانشگاه های خصوصی مقرون به صرفه نیست. در نتیجه بر برنامه جاری مدرک علمی دانشگاهی در علوم پلیمر در دانشگاه های دولتی مالزی، متمرکز می شویم.

برنامه آموزشی پلیمر در دانشگاه های دولتی مالزی

دانشگاه ها در مالزی به سه گروه تقسیم می شوند: دانشگاه های پژوهشی، دانشگاه های علمی متمرکز و دانشگاه های جامع. تا امروز تعداد ۲۰ دانشگاه دولتی شامل ۵ مورد دانشگاه پژوهشی، ۴ مورد دانشگاه جامع و ۱۱ دانشگاه علمی متمرکز در کشور مالزی فعال اند. دانشگاه های پژوهشی (نسبت دانشجویان کارشناسی به تکمیلی ۵۰:۵۰ است) تمرکز روی برنامه های پژوهشی دارند. دانشگاه های علمی متمرکز (نسب کارشناسی به تکمیلی ۵۰:۵۰) روی موارد ویژه مرتبط با ماموریت ویژه دانشگاه فعال اند و دانشگاه های جامع (نسبت کارشناسی به تحصیلات تکمیلی ۷۰:۳۰) دوره ها و مطالعات مختلف را ارائه می دهند. در بین این دانشگاه ها تنها ۳ دانشگاه

فارغ‌التحصیلان باید به طور دقیق و تشریحی راجع به رشته تحصیلی با دیدگاه شغل محوری توجیه شوند. نبود ابتکار و مهارت‌های متفکرانه به روشنی دیده می‌شود. بعضی از فارغ‌التحصیلان نیاز به تفسیر نتایج آزمون‌های تجزیه‌ای و بعضی دیگر نیاز به شناخت جهت‌گیری شغلی دارند. بطور کلی آنان از عدم اعتماد به نفس رنج می‌برند.

این مشکلات ضرورت نگاهی جدید به برنامه‌های درسی و ارتباط دوره‌های کارشناسی علوم در دانشگاه‌ها را با واقعیت اقتصاد کشور در ارتباط با نیاز بخش لاستیک و پلاستیک ضروری می‌سازد. واضح است که بسیاری از این صنایع لاستیک و پلاستیک نیاز به نیروی انسانی بسیار ماهر دارند، در نتیجه تقویت استعدادها بومی برای صنایع به عنوان اقدامی ملی در رأس فعالیت‌های راهبردی کشور قرار گرفته است. شاید با کمک نیروهای شیمی‌دان، فیزیک‌دان و مهندسانی که اطلاعات و دانش عمیق راجع به پلیمر داشته باشند بتوان در مدیریت کارخانه‌ها و فراورش پلیمرها، طراحی مواد جدید و سنتز آن‌ها، تشخیص و شناسایی خواص، آزمون و ارزیابی‌های روی مواد با کاربردهای جدید نیازهای پایدار صنایع پلیمر کشور را برطرف کرد. تعداد ۱۱۰۴۵ نفر از نیروهای مهاجرت کرده به مالزی (با مهارت‌های بسیار بالا) که ۱۰/۵ درصد کل نیروهای خارجی مقیم کشور را در برمی‌گیرند، طبق گزارش ژانویه تا ژوئن ۲۰۱۴ بخش تولید سهم مثبت و بسیار شاخصی در توسعه اقتصادی به عهده دارند.

پیشنادهای لازم برای راهبردهای آینده

بطور کلی، مواد درسی مدرک کارشناسی علوم که توسط دانشگاه‌های دولتی ارائه می‌شوند باید با نیازهای وزارت آموزش مالزی، استانداردها و مقررات آنها منطبق باشد. نقش دانشگاه اعطای دانش پایه، اساسی و جامع به کارشناسان و دانش-آموختگان تحصیلات تکمیلی است به این امید که در صنعت بتوانند مهارت لازم را داشته باشند.

در برنامه اصلی دوره‌های آموزشی، شیمی پلیمر، فیزیک پلیمر، فراورش پلیمر و تکنولوژی لاتکس باید در نظر گرفته شوند. آزمایشگاه‌های عملی برای ارتقا و دانش و بینش و نحوه برخورد با دستگاه‌هایی مانند

دینامیکی، سوانگاری ژل تراوایی، میکروسکوپ الکترونی پویشی، طیف سنجی فوریه مادون قرمز هستند که برای پژوهش در سطح کارشناسی و کارشناسی ارشد در رشته‌های علوم و مهندسی پلیمر استفاده می‌شوند.

آسیب‌های اصلی شرکت‌های محصولات لاستیکی مالزی به شرح زیر است:

۱. مالزی با تولید پائین صنعتی قدرت رقابت با سایر کشورها مانند چین، هندوستان و ویتنام را ندارد.
۲. نبود ابتکار در سرمایه‌گذاری روی کیفیت محصولات و خدمات رسانی، بطور مشخص به دلیل نبود فرهنگ پژوهش و توسعه که ضامن رشد آتی شرکت‌ها است، موجب عقب ماندگی شده است.
۳. عدم توانایی در تولید فناوری و نیروکار ماهر و وابستگی شدید به کار نیمه ماهر خارجی به دلیل کاهش هزینه‌ها

برای ارتقای بخش‌های لاستیک و پلاستیک با محصولات با ارزش افزوده بالای صنعتی، نیازی فوری و شدید به نیروی کار ماهر برای اشتغال در بخش پژوهش و توسعه بنگاه‌ها وجود دارد. نیروهایی با مدرک کارشناسی در پلیمر و رشته‌های مرتبط با پلیمر که فاقد چنین توانایی هستند باید با برنامه مدون و حساب شده آموزشی در علوم و تکنولوژی پلیمر با هدف رفع کمبود نیروی ماهر مورد نیاز در صنعت آموزشی ببینند. عدم وجود آموزش عملی در برنامه کارشناسی و نبود فرصت کاری در صنعت برای آنان از جمله ضعف‌های سیستم است. هم‌اکنون زمان آن است که برنامه‌های آموزشی در دانشگاه‌های مالزی بازنگری شوند و محتوای درسی برای تحقق نیازهای دانش محور اقتصاد متحول شود. بدون چنین تحول دانشی امکان رقابت جهانی برای مالزی در عرصه علوم و تکنولوژی قابل تصور نیست و هیچ چشم‌انداز امید بخشی برای آن دیده نمی‌شود.

نظر کارآفرینان روی فارغ‌التحصیلان جدید

بسیاری از صنعت‌گران معتقدند فارغ‌التحصیلان دانشگاه‌های دولتی و خصوصی تحت برنامه جامع آموزشی با دیدگاه شغل محوری می‌توانند نیاز کارآفرینان را برآورده کنند. مشاهدات کلی اینست که

نتیجه گیری

وضعیت آموزش پلیمر در مالزی با تمرکز بر برنامه‌های دانشگاه‌های دولتی تشریح شد. برهمکنش قوی بین صنعت، دولت و دانشگاه‌ها ضرورتی اجتناب ناپذیر در طراحی نظام آموزشی هدفمند منطبق با نیازهای صنعت بومی است.

ویسکومترها، دیلاتومترها، اسمومترها و روش‌های آماری در تولید و تکرار پذیری و دقت از اهمیت خاصی برخوردارند.

علاوه بر آن بر اساس نظریه جمعی، دستگاه‌های جدید باید به راحتی در دسترس باشند هرچند دستگاه‌های پیچیده را می‌توان از دوره کارشناسی حذف کرد.

