



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال نهم، شماره ۱
شماره پیاپی ۳۳، بهار ۱۴۰۳، بهاء ۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- ۵ پلیمرهای متخلخل و پیشرفت‌های اخیر در ...
پرستو فولادی، میلاد غنی
- ۱۶ تأثیر افزودنی‌ها و مستریج بر بهبود خواص ...
مرضیه حسینی، حمیدرضا حیدری
- ۲۵ بررسی ویژگی‌های ساختاری واکس‌های پلی‌اتیلن ...
مینا علیزاده اقدم
- ۳۶ مروری بر عوامل تأثیرگذار بر رفتار جریان ...
علی ریاضتی
- ۴۹ سکوی ساخت و تولید هوشمند پلیمرها: مهندسی ژنوم ...
زینب سادات حسینی
- ۵۹ مروری بر روش‌های تحریک حرارتی عملگرهای ...
محمدامیر بخشی، علی معظمی گودرزی، فتنه مرشد سلوک

تبلیغات

۶۸

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سردبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجآباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

در ابتدای سال ۱۴۰۳ ضمن تبریک سال نو و آرزوی سلامتی و موفقیت برای همه شما بزرگواران و عزیزان در جامعه دانشگاهی و صنعتی کشور، لازم می‌داند گزارشی از آمار مقالات فصل‌نامه علمی-ترویجی پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران طی ۸ سال گذشته، به علاقه‌مندان این مجله با هدف دریافت نظرات هدایت بخش و منتقدانه آنان ارائه نماید.

مطابق جدول ذیل در طی ۸ سال گذشته، از مجموع ۴۱۷ مقاله دریافت شده، ۲۲۶ مقاله پذیرفته شده (حدود ۵۴ درصد)، ۱۴۴ مقاله عدم پذیرش (۳۶ درصد) و ۴۹ مقاله مرجوع (۱۱ درصد) شده‌است. نرخ پذیرش مقالات در محدوده ۴۵ تا ۶۵ درصد متغیر بوده است. علل عمده عدم پذیرش‌ها، اول صبغه علمی پژوهشی بودن برخی مقالات بوده است که با حفظ هویت علمی-ترویجی فصل‌نامه در تضاد است. دوم ارسال مقالاتی با محتوای قدیمی و متکی به مراجع تاریخ گذشته که نه تنها برای مخاطبان پیام جدیدی ندارد، بلکه برای محققان فعال در این عرصه‌ها ملال‌آور و دور از انتظار است. سوم عدم توجه به پیشرفت سریع موضوعات علمی جذاب و عدم بهره‌گیری از مراجع روزآمد در نگارش و تدوین مقالات.

میزان بازدید و مشاهده چکیده مقالات طی سال اخیر، ۱۷۳۸۳ و دریافت فایل مقالات ۳۸۵۲ از طریق سایت نشریه بوده است.

سال	مقالات دریافتی	مقالات پذیرفته شده (درصد)	عدم پذیرش	مرجوعی برای اصلاح و ارسال مجدد
۱۳۹۵	۵۴	۲۸ (۵۲)	۱۹	۷
۱۳۹۶	۶۰	۲۸ (۴۷)	۳۰	۲
۱۳۹۷	۴۴	۲۹ (۶۶)	۱۴	۱
۱۳۹۸	۴۷	۲۸ (۶۰)	۱۴	۵
۱۳۹۹	۵۶	۳۲ (۵۷)	۱۳	۱۱
۱۴۰۰	۵۸	۲۸ (۴۸)	۲۲	۸
۱۴۰۱	۵۳	۲۷ (۵۱)	۲۰	۶
۱۴۰۲	۴۵	۲۶ (۵۸)	۱۲	۹
تعداد کل	۴۱۷	۲۲۶ (۵۴)	۱۴۴	۴۹

جا دارد از همه شما بزرگواران که نتیجه مطالعات خود را به صورت مقالات علمی-ترویجی با کیفیت مطلوب به دبیرخانه ارسال می‌کنید، همچنین تلاش‌های بی‌شائبه اعضای دبیرخانه نشریه، ویراستار ارجمند و سایر دست‌اندرکاران فصل‌نامه تشکر و قدردانی نمایم و با یاری باریتعالی و حمایت‌های روزافزون شما عزیزان شاهد شکوفایی هر چه بیشتر این فصل‌نامه باشیم. راهبرد فصل‌نامه در سال نهم کماکان حفظ صبغه علمی-ترویجی خود و استقبال از مقالات کیفی اساتید، دانشجویان، پژوهشگران و به ویژه صنعتگران کشور در موضوعات متنوع پلیمری، متمرکز بر آخرین دست آوردها و طرح چالش‌های جدید است.

با آرزوی توفیق الهی

دبیرخانه نشریه

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های آلی کووالانسی
مغناطیسی،
استخراج مغناطیسی فاز
جامد،
سازوکار استخراج آلاینده‌های
مواد غذایی،
ایمنی مواد غذایی

پلیمرهای متخلخل و پیشرفت‌های اخیر در به کارگیری چارچوب‌های آلی کووالانسی در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی برای تجزیه و تحلیل مواد غذایی

پرستو فولادی، میلاد غنی*

مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده ...

چارچوب‌های آلی کووالانسی مغناطیسی (Magnetic Covalent Organic Frameworks)، از جاذب‌های مورد استفاده در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی (Magnetic Solid-Phase Extraction) هستند که به دلیل ستر آسان، سازگاری با محیط زیست، تخلخل بالا، تغییرات آسان گروه‌های عاملی و ساختارهای از پیش مهندسی شده، به طور گسترده در استخراج و تجزیه و تحلیل مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مقاله، به تشریح روش MSPE مبتنی بر پلیمر MCOF پرداخته خواهد شد. همچنین، آخرین روش‌های طراحی و ساخت MCOFهای مختلف به طور خلاصه توضیح داده می‌شود. توسعه و کاربرد MCOFs همراه با فناوری MSPE ظرفیت زیادی در نظارت بر ایمنی مواد غذایی نشان می‌دهد. MCOFها به دلیل خواص ساختاری و شیمیایی منحصر به فردشان مانند خواص مغناطیسی قوی، سطح ویژه زیاد، گروه‌های عاملی، تخلخل دائمی و پایداری شیمیایی عالی، جاذب مغناطیسی عالی در نظر گرفته می‌شوند. گروه‌های عاملی MCOFها با مونومرها یا پلیمرهای حاوی گروه‌های عاملی مختلف، رویکردی علمی برای توسعه MCOFهای جدید هستند که می‌توانند به طور موثر آلاینده‌های موجود در مواد غذایی را جذب کنند. به طور موثر اثر بافت را حذف می‌کنند و بازده استخراج را بهبود می‌بخشد. این بررسی، پیشرفت اخیر کاربرد MCOFs را در پیش‌تخلیظ و تجزیه و تحلیل آفت‌کش‌ها، داروها، افزودنی‌های پلیمری، محصولات گرماکافت و سایر انواع آلاینده‌های غذایی بیان می‌کند. در نهایت، چالش‌های آینده و راه‌حل‌های احتمالی در تجزیه و تحلیل نمونه‌های مواد غذایی را مورد بررسی قرار می‌دهد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

ایمنی مواد غذایی، به دلیل ماهیت سمی و بیماری‌زای آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در مواد غذایی همواره به‌عنوان مشکل عمده بهداشت عمومی در نظر گرفته شده است. آلاینده‌های موجود در بافت مواد غذایی شامل زمینه‌های متعددی از جمله بقایای آفت‌کش‌ها، بقایای داروهای آنتی‌بیوتیک، افزودنی‌های پلیمری و محصولات گرماکافت، یون‌های فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها هستند که سلامت انسان و تعادل اکولوژیکی را به شدت تهدید می‌کنند. در عمل، روش متداولی برای تجزیه و تحلیل و تشخیص آلاینده‌ها در بافت‌های نمونه غذایی، از ترکیب فنون سوانگاری نوین، از جمله سوانگاری مایع با کارایی بالا (High-Performance Liquid Chromatography)، سوانگاری سیال فوق بحرانی (Supercritical Fluid Chromatography)، سوانگاری نوین (Gas Chromatography)، پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma) و ترکیب آن‌ها با طیف‌سنجی جرمی (Mass Spectrometry) به کار گرفته می‌شود. وجود کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، ویتامین‌ها و مواد معدنی به‌عنوان سامانه پیچیده‌ای از بافت نمونه غذایی، مشکلات زیادی را در استخراج آلاینده‌ها ایجاد کرده است. برای آماده‌سازی نمونه، روش‌های مختلف پیش‌تغلیظ، توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفته است، از آن جمله می‌توان استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction)، میکرواستخراج فاز جامد (Solid Phase Microextraction)، استخراج سیال فوق بحرانی (Supercritical Fluid Extraction) و استخراج جذبی با میله همزن (Stir Bar Adsorption Extraction) را نام برد. با توجه به پیچیدگی بافت‌های غذایی، بیشتر این فناوری‌های پیش‌تغلیظ به تجهیزات پیچیده نیاز دارند که گران، پرزحمت و خلاف اصل شیمی سبز هستند [۱]. MSPE به دلیل مزایای فراوان از جمله سریع، سبز، ساده و موثر بودن، به‌طور گسترده در تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذایی به‌کار می‌رود و رویکردی امیدوارکننده برای حل نواقص روش‌های معمول استخراج است. علاوه بر این، در سال‌های اخیر محبوبیت MSPE به‌شدت به جاذب‌های مغناطیسی جدید با خواص جذب عالی برای تحلیل باقی‌مانده‌های آلاینده گره خورده است. جاذب‌های مغناطیسی معمولاً از نانوذرات مغناطیسی (Magnetic Nanoparticles) و اجزای اصلاح‌کننده یا گروه‌های عاملی تشکیل شده‌اند. اجزای اصلاح‌کننده یا گروه‌های عاملی، نقش مهمی در فناوری MSPE ایفا می‌کنند که مستقیماً بر بازده استخراج و انتخاب‌پذیری تأثیر می‌گذارد. اخیراً، توسعه ساخت نانومواد متخلخل، کاربرد MSPE را در تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذایی به میزان زیادی

ارتقا داده است. گروه‌های عاملی مختلفی بر روی سطح MNP ها پیوند زده شده‌اند، مانند مواد مبتنی بر کربن، چارچوب‌های فلز-آلی (Metal-Organic Frameworks)، COFها و پلیمرهای قالب مولکولی (Molecularly Imprinted Polymers)، که باعث بهبود عملکرد MNPها و کاربرد گسترده آن‌ها در تجزیه و تحلیل مواد غذایی شده است. COFها نوع جدیدی از مواد بلوری متخلخل هستند که از عناصر سبک (C, B, O, Si, N) تشکیل شده و توسط پیوندهای کووالانسی قوی به هم متصل شده‌اند. این مواد در حدود یک دهه گذشته، پیشرفت زیادی داشته و به دلیل مزایای آن از جمله سطح ویژه بالا، تخلخل قابل تنظیم، پایداری شیمیایی عالی، ساختار قابل کنترل و عملکرد آسان، توجه زیادی را در فنون پیش‌تغلیظ به خود جلب کرده است. با این حال، بیشتر COFها چگالی کمی دارند و جداسازی آن‌ها از بافت‌های غذایی پیچیده، دشوار است. این امر استفاده از آن‌ها را در روش‌های جداسازی و غنی‌سازی محدود می‌کند. استفاده از کامپوزیت‌های مبتنی بر COF با فناوری MSPE در تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذایی تنها در سال‌های اخیر پدیدار شده است و نشان‌دهنده پیشرفت در زمینه فعلی کنترل ایمنی نمونه‌های غذایی است. در این مقاله، ابتدا به بررسی پلیمرهای متخلخل پرداخته شده و سپس روش‌های مختلف برای تهیه جاذب‌های مغناطیسی مبتنی بر COF به‌طور خلاصه توضیح داده شده‌اند. همچنین، فرایند MSPE و سازوکارهای استخراج احتمالی برای آلاینده‌های مختلف با جزئیات شرح داده شده‌اند. علاوه بر این، کاربردهای اخیر MCOFs به‌عنوان جاذب MSPE در تجزیه و تحلیل مواد غذایی، به ویژه برای آفت‌کش‌ها، داروها، افزودنی‌های پلیمری و محصولات گرماکافت و سایر انواع آلاینده‌های نمونه‌های غذایی برجسته شده‌اند. در نهایت، چالش‌ها و راه‌حل‌های احتمالی توسعه بیشتر MCOF برای تجزیه و تحلیل ایمنی نمونه‌های غذایی ذکر شده‌اند.

پلیمرها، مولکول‌های بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی مولکول‌های بسیار کوچک‌تر ساخته شده‌اند. به مولکول‌های کوچکی که مولکول پلیمر را به وجود می‌آورند مونومر می‌گویند. واکنشی که طی آن این مولکول‌ها به هم متصل می‌شوند، پلیمری شدن نامیده می‌شود. از آنجایی که پلیمرها از اتصال تعداد زیادی مونومر ساخته می‌شوند، از جرم مولکولی بالایی برخوردارند. گاهی، پلیمرها را درشت مولکول نیز می‌نامند. درشت مولکول‌ها معمولاً برای مولکول‌های بزرگ با ساختمان پیچیده به کار می‌روند؛ در حالی که عبارت پلیمر برای مولکول‌های بزرگی که از تکرار واحدهای ساده ساخته

بارگذاری آن‌ها بر روی بستر، بازیابی کاتالیزور از محیط واکنش را با مشکل روبه‌رو می‌سازد و امکان جمع‌آوری تمام کاتالیزور استفاده‌شده پس از پایان هر دوره میسر نخواهد بود. به همین دلیل ممکن است بازده واکنش پس از چند چرخه تا حد زیادی کاهش یابد. مورد بعدی، تجمع نانوذرات و به هم چسبیدن آن‌ها در طول انجام واکنش است. حال اگر از پلیمری متخلخل به‌عنوان بستر جامد استفاده شود و نانوذرات در داخل حفرات آن ثابت شوند؛ نه تنها به راحتی از محیط واکنش خارج می‌شوند، بلکه دیگر امکان تجمع نانوذرات با یکدیگر نیز فراهم نخواهد شد. در سال ۲۰۱۳ لی و همکاران فلزات مختلف مانند طلا، پلاتین، مس و روی را در داخل حفرات موجود در هیبرید چارچوب تری‌آزینی آلی/کربن‌نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄-CTF) قرار دادند. در ادامه این گروه با استفاده از نانوکامپوزیت‌های چندمنظوره‌ی تهیه‌شده علاوه بر احیای پارانیتر و فنول، اقدام به احیای آب و تولید گاز هیدروژن کردند [۳].

۱-۱- الف- طبقه بندی پلیمرهای آلی متخلخل

پلیمرهای آلی متخلخل بر اساس پارامترهایی همچون مونومرهای سازنده، اتصالات به وجود آمده میان مونومرها یا ساختار نهایی پلیمر به دست آمده در چند دسته‌ی کلی تقسیم می‌شوند که در ادامه به صورت اجمالی به آن‌ها اشاره شده است:

- ۱) چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)
 - ۲) پلیمرهای دارای میکروحفره‌های ذاتی (PIMs)
 - ۳) چارچوب‌های آروماتیک متخلخل
 - ۴) پلیمرهای میکرو متخلخل مزدوج و اتصال عرضی شده (HCPs)/(CMPs)
 - ۵) پلیمرهای متخلخل بر پایه‌ی واحدهای کربازول (CPOPs)
 - ۶) پلیمرهایی با اتصالات بنزایمیدازولی (BILPs)
 - ۷) پلیمرهای آلی میکرو متخلخل (MOPs)
 - ۸) شبکه‌های متخلخل بر پایه‌ی اتصالات ایمینی (PINs)
- هرکدام از پلیمرهای بیان‌شده دارای ویژگی‌های منحصر به فرد یا مشترک با دیگر گروه‌ها هستند. به‌عنوان مثال COFها دارای شبکه‌های دو یا سه‌بعدی بلوری و منظم هستند، اما در CMPها ساختارهای کاملاً آمورف مشاهده می‌شود و PIMها از شبکه‌های سه‌بعدی پلیمری ناشی از درهم پیچیدگی زنجیره‌ها و برقراری اتصالات بین‌زنجیره‌ای ایجاد می‌شوند. در چنین پلیمرهایی تنظیم میزان و نوع تخلخل علاوه بر نوع مونومر انتخابی از شرایط انجام فرایند نیز تأثیر می‌پذیرد [۴]. در میان پلیمرهای متخلخل مطرح‌شده، COFها به دلیل داشتن درصد بالایی از اتم‌های ناهمگن در ساختار، وجود هر دو نوع حفره‌ی میکروپور و مزوپور و سنتز نسبتاً آسان در مقایسه با دیگر

می‌شوند به کار می‌رود. تاریخچه کشف پلیمر به سال ۱۸۳۹ برمی‌گردد که در آن چارلز گودیر در اثر وولکانش (پخت کردن) لاستیک طبیعی با گوگرد موفق به تولید لاستیک مصنوعی شد. لاستیک طبیعی شیر آبه یا لاتکسی است که از یک درخت بومی در منطقه آمریکای شمالی و مرکزی استخراج می‌شود. امروزه به افتخار گودیر بزرگ‌ترین شرکت لاستیک سازی گودیر در شهر اکرون در ایالت متحده آمریکا قرار دارد. سال ۱۹۰۹ فنول فرمالدهید موسوم به بالکیت که در تهیه‌ی قطعات الکتریکی کلیدها و پریزها مصرف زیادی دارد ساخته شد. در میانه‌ی جنگ جهانی دوم یعنی سال ۱۹۴۲ نایلون و پلی‌اتیلن ساخته شد. در سال ۱۹۷۴ پلیمرهای هادی یا رسانا که در صنایع الکتریکی کاربرد دارند توسط گروه شیراکاوا ساخته شدند. با توجه به تاریخچه گفته شده تصور زندگی بدون پلیمرها بسیار سخت خواهد بود. انواع مختلفی از پلیمرهای متخلخل وجود دارد که شامل پلیمرهای شبکه‌ای متخلخل، پلیمرهای متخلخل با چارچوب آلی، چارچوب آلی بر پایه تری‌آزین، چارچوب آلی بر پایه بنزایمیدازول و چارچوب آلی کووالانسی می‌شوند که در ادامه به آن‌ها خواهیم پرداخت.

۱-۱- پلیمرهای آلی متخلخل

پلیمرهای متخلخل به دلیل داشتن دو مزیت عمده‌ی تنوع شیمیایی و فرآیندپذیری آسان در میان سایر مواد متخلخل از جایگاه ویژه‌ای برخوردار بوده و طی چند سال گذشته، پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. به دلیل طبیعت پیوندهای کووالانسی موجود در این پلیمرها، این ترکیبات نسبت به ژئولیت‌ها که به گونه‌های اسیدی و بازی حساس هستند، از پایداری فیزیکی و شیمیایی بسیار بالاتری برخوردارند. علاوه بر این، وزن مولکولی این ترکیبات به دلیل استفاده از عناصر سبکی مانند O, N, B, H, C، در ساختار آن‌ها پایین است. عوامل ذکر شده در مجموع منجر به صنعتی شدن تولید این دسته از مواد متخلخل شده است [۲]. استفاده‌ی صنعتی از پلیمرهای متخلخل به سال‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۵۰ برمی‌گردد. در ابتدا از این مواد در صنعت تصفیه‌ی آب و صنایع دارویی و غذایی استفاده می‌شد، پس از آن، این ترکیبات کاربرد تجاری پیدا کرده و به‌طور گسترده در باتری‌های یون لیتیوم، ابرخازن‌ها، غشاهای جداسازی، کیسه‌های دیالیز و ستون‌های سوانگاری نفوذ ژل مورد استفاده قرار گرفتند. از جمله کاربردهای این دسته از پلیمرها، استفاده از آن‌ها به‌عنوان بستر فرایندهای کاتالیزوری است. نانوذرات فلزی به‌عنوان کاتالیزورهای قوی و پرکاربرد در فرایندهای کاتالیزوری زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرند، با این حال استفاده از این ذرات بدون

تنظیم بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پلیمر براساس گروه‌های عاملی ایجاد شده مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بسیار بالای این گروه از پلیمرها، روش‌های سنتز نسبتاً آسان و همچنین تولید پلیمرهای مقرون‌به‌صرفه که ناشی از فراوانی و سهولت دسترسی به مونومرهای اولیه است این دسته از پلیمرها به‌صورت صنعتی تولید شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۱-۳ الف- طبقه‌بندی COFها

به‌طور کلی COFها بر اساس گروه‌های عاملی ایجاد شده در ساختار شبکه‌ی پلیمری پس از انجام واکنش پلیمر شدن در چهار گروه اصلی طبقه‌بندی می‌شوند. هر یک از این گروه‌ها دارای خواص فیزیکی و شیمیایی کاملاً متفاوتی هستند. به همین دلیل کاربردهای ویژه‌ای را به خود اختصاص می‌دهند [۷].

COFهای با پیوندهای بورونات-استر: این گروه را می‌توان اولین دسته از COFها دانست که نخستین بار در سال ۲۰۰۵ توسط یاغی و همکارانش سنتز شدند.

COFهایی با اتصالات ایمیدی: سنتز این دسته از COFها اولین بار در سال ۲۰۱۴ توسط یان و همکارانش گزارش شد. وی مشاهده کرد که گروه جدیدی از COFها را می‌توان از طریق واکنش‌های ایمیدی شدن تهیه کرد که سطح ویژه بسیار بالایی داشته و پتانسیل فوق‌العاده‌ای در جذب مولکول‌های رنگ و ره‌ایش دارو از خود نشان می‌دهند [۸]. علاوه بر این پلیمرهای تهیه‌شده توسط این گروه اخیراً شیان و همکاران COF جدیدی بر پایه‌ی اتصالات ایمیدی تهیه کرده‌اند که دارای قابلیت نشر فلورسانس بوده است و در حضور پیکریک اسید به‌صورت انتخاب‌پذیر نشر فلورسانس آن خاموش می‌شود [۹]. COFهای ایمینی: گروه دیگری از COFها دارای اتصالات ایمینی بین واحدهای سازنده‌ی خود هستند. این دسته از COFها که اولین بار در سال ۲۰۰۹ توسط یاغی و همکارانش سنتز شدند بر اساس مونومرهای سازنده به دو گروه تقسیم می‌شوند [۱۰]:

(۱) COFها: شیف باز

COFهایی که از واکنش میان یک گروه آمینی و یک گروه آلدهیدی تهیه می‌شوند.

(۲) هیدرازید COFها:

COFهایی که از واکنش میان یک گروه هیدرازیدی با یک گروه آلدهیدی تهیه می‌شوند.

چارچوب‌های آلی کووالانسی بر پایه‌ی اتصالات ایمینی به دلیل مزایای عمده‌ای که نسبت به گروه‌های دیگر دارند مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. پایداری شیمیایی و قابل

گروه‌ها قابل تجاری‌سازی بوده و کاملاً انتخابی مولکول‌ها در مواردی همچون غشاهای به‌کار رفته در سلول‌های سوختی یا میزبان گونه‌های واکنش‌دهنده، گازها، یون‌ها و حتی گونه‌های فلزی باشند. در این راستا ژائو و همکاران پرفلوئورین COF با توانایی بسیار بالا در جذب گاز CO₂ و انتخاب پذیری مناسب نسبت به گازهای CO₂ و N₂ را سنتز کرده‌اند [۵].

۱-۲ کامپوزیت‌های COF - پلیمر

پلیمرها متشکل از بسیاری از زیرواحدهای تکراری دارای خواص منحصر به فردی از جمله استحکام، گرانش و کشسانی، پایداری شیمیایی و تولید متناسب هستند. پلیمرها به دلیل طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های ذاتی، نقش مهمی در تشکیل کامپوزیت‌های کاربردی دارند. تاکنون سامانه‌های کامپوزیتی COF-پلیمر با ویژگی‌های منحصر به فرد ایجاد شده است. خارول و همکاران، COF و پلیمر را برای ایجاد غشای ماتریس هیبریدی ترکیب کردند که جزء COF می‌تواند تا ۵۰٪ بارگذاری شود. سپس از کامپوزیت برای جداسازی گاز استفاده شد. با افزایش بارگذاری COF، نفوذپذیری کامپوزیت برای H₂ در یک مخلوط گاز به صورت خطی افزایش می‌یابد. با بارگذاری COF به میزان ۴۰٪، نفوذپذیری H₂ با افزایش انتخاب‌پذیری H₂/CH₄ (از ۱۵۵ به ۱۶۵/۵) و H₂/N₂ (از ۶۹ به ۷۹) سه برابر پلیمر اولیه افزایش می‌یابد. با استفاده از مزایای خواص یکپارچه از هر دو پلیمر و COF، این مطالعات کامپوزیت‌های COF-پلیمر را به زمینه تحقیقاتی متفاوت ارتقا می‌دهد که قادر به مقابله با برخی از مشکلات عملی در زمینه‌های انرژی پاک و پایداری زیست‌محیطی مانند کاتالیز ناهمگن، جذب گاز و جداسازی (به عنوان مثال N₂/CO₂، H₂/CO₂، CH₄/CO₂) و جداسازی فاز مایع است. هنگامی که آن‌ها به‌صورت غشا ساخته می‌شوند، محصولات کامپوزیت به‌دست آمده انعطاف‌پذیر و قابل پردازش و از پایداری حرارتی و شیمیایی خوبی برخوردار هستند. از آنجا که تشکیل غشاهای کامپوزیتی COF معمولاً نیازمند ترکیب COF با مواد تثبیت‌کننده است، می‌توان برای رفع مشکل چسبندگی سطحی بین COF و مواد تثبیت‌کننده، پیشرفت‌های بیشتری انجام داد تا عملکرد غشای حاصل افزایش یابد [۶].

۱-۳ شبکه‌های آلی کووالانسی (COFs)

در میان پلیمرهای بررسی شده، COFها به دلیل داشتن ساختار شبکه‌ای منظم‌تر نسبت به دیگر گروه‌ها که منجر به کنترل‌پذیری بهتر اندازه و شکل حفرات بر اساس انتخاب مونومر اولیه می‌شود و همچنین تنوع بسیار بالا در ساختار شیمیایی و قابل

تعداد چرخه‌های بالا نشان داد [۱۳]. دیناری و همکاران نیز با استفاده از واکنش نوکلئوفیلی میان ملامین و سیانوریک کلرید، COF بر پایه‌ی واحدهای تری آزین در فشار محیط و دمای پایین سنتز کردند [۱۴]. به‌منظور جذب پارابن از محیط در سال ۲۰۱۸ دیناری و همکاران اقدام به سنتز CTF بر پایه‌ی سیانوریک کلرید با استفاده از واکنش فریدل کرافتس بر روی سطح Fe_3O_4 عامل‌دار شده کردند. CTF سنتز شده توسط این گروه خاصیت مغناطیسی داشته و به راحتی پس از انجام فرایند جذب با استفاده از مغناطیس قابل جداسازی از محیط واکنش است.

۲ طبقه‌بندی و طراحی استخراج‌کننده مبتنی بر MCOFs

تهیه جاذب‌های مغناطیسی، نقشی اساسی در فناوری MSPE ایفا می‌کند. به‌دلیل ویژگی‌هایی از جمله سنتز بسیار آسان، مغناطیس‌سازی قابل کنترل، قابلیت استفاده مجدد و هزینه کم تلفیق COFs و مواد مغناطیسی برای ساخت MCOFs، این ترکیبات به‌طور فزاینده‌ای در فناوری MSPE استفاده می‌شود. تا کنون روش‌های مختلفی برای تهیه MCOF بر اساس خواص مورد انتظار و اثرات هم‌افزایی جاذب‌ها ایجاد شده‌است. توسعه فنون‌های مختلف منجر به تهیه MCOF با ظرفیت مغناطیسی و جذب بالا برای جداسازی سریع آلاینده‌های هدف از مواد غذایی پیچیده شده‌است. برای بهبود بیشتر بازده استخراج، حذف تداخل‌کننده‌ها از بافت‌ها و ساده‌سازی روش‌های تحلیل، MCOFهای مختلف با ویژگی‌های ساختاری و عاملی ویژه به‌طور مداوم مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بر اساس این روش‌های سنتز پیشرفته، انواع MCOFهای جدید در سال‌های اخیر طراحی شده‌اند. پیشرفت‌های این MCOFهای جدید، دلگرم‌کننده و باعث توسعه سریع آماده‌سازی نمونه بر اساس فناوری MSPE می‌شود.

– طبقه‌بندی استخراج‌کننده MSPE مبتنی بر MCOFs: با توجه به ترکیب و گروه‌های عاملی، MCOFها عمدتاً به سه دسته تقسیم می‌شوند: MCOF، MCOFهای اصلاح‌شده و MCOFهای مبتنی بر فلزات (Fe/Co/Ni).

به‌طور خلاصه، ساخت MCOFها فقط شامل MNP و COF است. گروه‌های عاملی و ساختار خود اجزای آلی MCOFها، میل ترکیبی خاصی به آلاینده‌های آلی و مواد معدنی خاص، از خود نشان می‌دهد. برای MCOFهای اصلاح‌شده، جزء کاربردی سوم به‌عنوان مثال، فلزات نجیب، چارچوب‌های آلی، سطح‌فعال‌ها یا کمپلکس‌های یونی معرفی شده‌است که به MCOFها، گروه‌های عاملی خاصی را می‌بخشد و کاربرد MCOFها را در فناوری MSPE گسترش می‌دهد. نوع دیگری

نسبت به ساختارهای حاوی بور در اغلب حلال‌های آلی و محیط‌های آبی بسیار بالاتر است. همچنین این ساختارها ویژگی‌های بلوری و تنظیم پذیری بهتری نسبت به شبکه‌های تری آزینی از خود نشان می‌دهند.

اتم‌های نیتروژن موجود در این ساختارها مکان‌های جذب فعالی برای یون‌های فلزی و مولکول‌های آلی مختلف هستند به همین خاطر این ترکیبات به‌طور گسترده در جذب فلزات سنگین و رنگ‌های موجود در پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال ۲۰۱۶ سان و همکاران، به‌منظور جذب و جداسازی فلز جیوه از آب دریا و تصفیه‌ی آب شرب اقدام به ساخت غشاهایی بر پایه‌ی COFهای ایمینی کردند. این گروه در ابتدا COF مورد نظر را سنتز کرده، سپس ساختار تهیه‌شده را با استفاده از گروه‌های تیولی در حضور کاتالیزور آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل اصلاح کردند.

۴-۱ COFهای تری آزینی (CTFs):

آخرین گروه از COFها، CTFها هستند. برخی از محققان برای این گروه سرشاخه‌ای مجزا با عنوان پلیمرهای آلی کووالانسی بر پایه‌ی تری آزین تخصیص می‌دهند و این به‌دلیل تفاوت در برخی از خواص همچون حد بلوری شدن و تخلخل در ساختار است. در سال ۲۰۰۸ توماس و همکارانش برای اولین بار، شبکه‌ی تری آزینی را با استفاده از واکنش خودتراکمی مونومرهای دی‌سیانوبنزن سنتز کردند [۱۱]. در این روش، CTFها در ماه‌های نسبتاً بالایی سنتز شده و با استفاده از یک محیط اسیدی غلیظ خلص‌سازی می‌شوند که شرایط مذکور موجب پایین آمدن خاصیت بلوری و کم‌شدن میزان تخلخل نهایی در پلیمر می‌شود. از طرف دیگر تعداد مونومرهایی که قادر به تحمل چنین شرایط سختی برای سنتز باشند بسیار کم است و این امر سنتز این ترکیبات را با مشکل روبرو کرده‌است. اخیراً تان همکارانش گزارش واکنشی تراکمی را منتشر کرده‌اند که در آن CTFها در شرایط ملایم‌تر و دمای پایین‌تر با استفاده از گروه‌های عاملی آمیدین سنتز می‌شوند [۱۲]. کارایی بسیار بالای CTFها در تهیه‌ی باتری‌های یون لیتیوم، جذب گازها و فعالیت فوتوکاتالیزوری موجب شد تا محققان تلاش‌های بیشتری در این زمینه انجام داده و به روش‌های سنتز جدیدی دست یابند. با استفاده از مونومرهای دارای واحدهای تری آزین بومیلک و همکارانش CTF جدیدی را با استفاده از واکنش تراکمی شیف باز میان گروه‌های آلدهیدی و آمینی تهیه کردند. پلیمر تهیه‌شده نتایج بسیار خوبی در ذخیره‌سازی انرژی با ظرفیت حداکثر 354 Fg^{-1} و امکان استفاده و بازیابی مجدد را در

مونومر از COFs بر روی گروه‌های عاملی MNPs با یک روش مونومر واسطه پیوند می‌شود. سپس، مونومر دیگری از طریق واکنش تراکم در پلیمری شدن درجای COFها روی پوسته MNPها شرکت می‌کند. متداول‌ترین مسیر، اصلاح با سیلیکای دارای گروه عاملی آمینو بر روی سطح MNPها از طریق ترکیب تترا اتیل ارتوسیلیکات و عوامل جفت‌کننده سیلان و یا عامل دار کردن آمینو در محل MNPها با پلی‌دوپامین است. سپس، آلدئید موجود بر روی مونومرهای COF با گروه‌های آمینو از طریق واکنش تراکمی ترکیب می‌شود. پس از آن، MNPهای پیوندشده با مونومرهای آلدئید در COFها به‌عنوان پل عمل می‌کنند و مونومر آمینو دیگری در واکنش تراکم بعدی برای به دست آوردن MCOF با ساختارهای ایمین شرکت می‌کند. اصلاح سطح MNPها محل اتصال کووالانسی مشخصی را ارائه می‌دهد که الگوی دقیقی برای رشد درجا COFها فراهم می‌کند. در همین حال، اصلاح موثر از مشکلات تجمع و اکسایش جلوگیری می‌کند و مسیری امکان پذیر برای ساخت موفقیت آمیز جاذب‌های MCOF فراهم می‌کند.

روش سنتز درجا، روش سنتز درجا، COFهای عاملی سنتز شده را در محلول پیش‌ساز یون‌های فلزی مغناطیسی پراکنده می‌کند و متعاقباً محل یون‌های فلزی مغناطیسی را از طریق ساختار خاص در COFها کاهش یا کمپلکس می‌کند تا آن‌ها را روی سطح COFها بی‌حرکت کند. شکل MCOFهای سنتز شده ساختارهای هسته-پوسته کلاسیک نیستند و ساختارهای گسسته مختلفی را نشان می‌دهند که ممکن است به دلیل واکنش‌های کاهش یا کمپلکس شدن در محلول پیش‌ساز بدون قالب‌های خاص باشد. روش توسعه یافته باعث کاهش و جامد شدن یون‌های فلزی می‌شود و از شسته شدن یون‌های فلزی جلوگیری می‌کند. روش سنتز درجا عمدتاً شامل MCOFهای مبتنی بر Fe/Co/Ni است. این روش سنتز، انواع MCOFها را گسترش می‌دهد و کاربرد MSPE را در تجزیه و تحلیل آلاینده‌ها بیشتر می‌کند.

روش پلیمری شدن مونومر، روش پلیمری شدن مونومر به‌عنوان واکنش سنتز یک مرحله‌ای، برای سنتز کارآمد MCOFs توسعه یافته و استفاده شده است. پلیمری شدن مونومر مستقیماً MCOFها را تحت شرایط خاصی با مخلوط کردن مونومرهای COFs سنتز می‌کند. در طول فرایند سنتز، به‌طور هم‌زمان هر مونومر در واکنش تحت شتاب کاتالیزور شرکت می‌کند. با مونتاژ نانو یون‌های مغناطیسی، COFها می‌توانند به تجمع سطحی دست یابند. MCOFهای آماده شده دارای تخلخل و سطح بالا، ظرفیت جذب فوق‌العاده و سینتیک جذب عالی

از MCOFها، با اتصال ساختاری خاص که COFها را با اجزای ساختاری مختلف به‌عنوان حامل‌های عاملی غیرمغناطیسی (Fe/Co/Ni) و آلیاژهای آن‌ها به‌عنوان آهنربا ترکیب می‌کنند، تهیه می‌شوند [۱۵]. شکل‌های گزارش شده MCOFها عمدتاً کروی با ساختار کلاسیک هسته-پوسته هستند و به‌طور طبیعی اشکال لوله‌ای، گلبگ مانند، خارپشت دریایی و مکعبی نیز ساخته شده‌اند. پیوند موفقیت آمیز اجزای مختلف اصلاح شده در MCOF بر اساس روش‌های مصنوعی مختلف است.

طراحی استخراج کننده MSPE مبتنی بر MCOFs با توجه به مقالات و گزارش‌های ارسال شده، روش‌های ساخت COFها به‌صورت بسته بندی، رشد درجا، سنتز درجا و پلیمری شدن مونومر خلاصه می‌شود. در ادامه، مختصری از مواد و روش‌ها با توجه به ترکیب‌های مختلف بیان می‌شود.

روش بسته‌بندی، فرایند سنتز MCOF در مرحله اول با روش ترکیبی خاصی با بسته‌بندی در MNPهای مورد نیاز به دست می‌آیند. سپس، MNPها به‌عنوان الگو و واحدهای COF با پوشش مستقیم یا غیرمستقیم روی سطح MNP پیچیده تا MCOFها ساخته شوند. روش بسته بندی مستقیم توسط MNPها به‌عنوان هسته نمایش داده می‌شود، و لیگاندهای آلی COFها، به‌طور مستقیم بر روی سطح MNPها تراکم شده تا MCOF را تشکیل دهند. این روش، مستقیماً گروه‌های عاملی را معرفی می‌کند که ساده‌ترین و مؤثرترین روش است. در مقابل، روش بسته‌بندی غیرمستقیم شامل اصلاح یک مرحله‌ای از MNP توسط عوامل پوشش‌دهنده برای تشکیل واسطه است. اصلاح لایه روی سطح MNPها منجر به تبدیل لایه میانی به‌عنوان الگوی پایه می‌شود و تراکم سطحی مونومرهای COF تحقق می‌یابد. تا امروز، چندین پلیمر مانند اتیل ارتوسیلیکات و پلی‌دوپامین به‌عنوان اصلاح‌کننده‌های میانی استفاده شده‌اند. وجود پوشش میانی به‌طور مؤثری از اکسایش و تجمع MNPها جلوگیری می‌کند و شرایط مطلوبی را برای استخراج کارآمد و بهبود پراکندگی MCOFها در بافت‌های پیچیده فراهم می‌کند. روش استاندارد برای تهیه MCOF ساختار هسته-پوسته است که در کاربردهای عملی رایج است.

روش رشد درجا، روش رشد درجا با روش بسته‌بندی متفاوت است. روش رشد درجا نیاز به اصلاح گروه‌های عاملی MNPهای سنتز شده دارد و گروه عاملی اصلاح شده می‌تواند تحت واکنش تراکم با مونومر گونه‌های COF قرار گیرد. به‌طور خاص، گروه‌های عاملی از طریق واکنش پیوند به سطح MNPهای پراکنده وارد می‌شوند تا مراکز مغناطیسی اصلاح شده با گروه‌های عاملی خاص را تشکیل دهند. پس از آن، یک

روش پیشرفته برای استخراج و جداسازی سریع آلاینده‌ها در بافت‌های نمونه‌های غذایی بر اساس اعمال میدان مغناطیسی خارجی است. با وجود پیچیدگی بافت نمونه و آلاینده‌ها، برهم‌کنش‌های خاص و قوی بین جاذب‌ها و گونه‌های هدف برای حذف تداخل‌های بافت مهم هستند. بنابراین، مطالعه فرایند جذب بین جاذب‌ها و گونه‌های هدف برای بهبود ظرفیت جذب، گامی ضروری است که کاربرد MCOFs را در تجزیه و تحلیل ایمنی مواد غذایی گسترش می‌دهد.

روش MSPE. روش MSPE مبتنی بر جاذب MCOF در شکل ۱ به‌عنوان چند مرحله ساده نشان داده شده است. برای از بین بردن بخشی از تداخل و به‌دست آوردن محلولی حاوی گونه‌ی هدف معمولاً، نمونه‌های غذا تحت فرایند خاصی مانند پودر کردن، آسیاب کردن و حل کردن قرار می‌گیرند، سپس مقدار معینی از MCOFها در محلول پخش می‌شوند و گونه‌ها هدف در مرحله بعد از پخش شدن، برای مدتی فراصوت و جذب می‌شوند. پس از آن، با اعمال نیروی مغناطیسی خارجی، MCOFهای پخش شده را می‌توان به سرعت از محلول بافت جدا کرد. حجم مناسبی از حلال برای پخش مجدد MCOFها و انجام مرحله واجذبی استفاده می‌شود و شستشوی گونه‌های هدف با تکان دادن برای یک دوره زمانی به دست می‌آید. پس از آن، نیروی مغناطیسی خارجی برای جداسازی اعمال می‌شود و حلال واجذبی جمع‌آوری شده و با گاز نیتروژن خشک می‌شود. پخش شدن MCOFها باعث ایجاد تماس کافی بین گونه‌های هدف و جاذب، در بافت‌های پیچیده شده و منجر به جداسازی سریع و کارآمد می‌شود. نیروی مغناطیسی خارجی برای مشکل استفاده از سانتریفیوژ و صاف کردن را مرتفع می‌کند. همچنین

هستند [۱۶]. به‌طور خلاصه، روش‌های آماده‌سازی مختلفی برای سنتز MCOF توسعه داده شده‌اند که پایه‌ای برای کاربرد گسترده MCOF در تجزیه و تحلیل ایمنی مواد غذایی هستند. در این میان، روش بسته‌بندی ساده‌ترین عملکرد را دارد و روش استاندارد برای تهیه MCOFها محسوب می‌شود. شرایط واکنش این روش ملایم است و اکثر MCOFهای به‌دست آمده دارای ساختارهای معمولی هسته-پوسته هستند. ابتدا قالب پلیمری مشابه روش بسته‌بندی از طریق روش رشد درجا سنتز می‌شود و تحت هدایت الگو، مونومرهای COF به‌طور منظم به رشد درجا دست می‌یابند و MCOFهای حاصل نیز دارای ساختار مشخصی هستند. برخلاف گزارش‌های قبلی، COFها ابتدا به روش سنتز درجا تهیه می‌شوند و نانوذرات مغناطیسی از طریق سازوکارها و گروه‌های عاملی منحصربه‌فرد به COFها، متصل می‌شوند. در نتیجه، ساختار COFها در حالی که خواص مغناطیسی قوی را به مجموعه می‌بخشد پایدار می‌ماند. در مقابل، روش‌های پلیمری شدن مونومر به‌ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا شرایط لازم برای واکنش و کاتالیزورها نسبتاً سخت است. تمام روش‌های غیرطبیعی توسعه‌یافته دارای مزایا و معایبی هستند که دامنه کاربرد آنها را محدود می‌کند.

۳ سازوکار عملکرد MSPE بر اساس MCOFs

برای حل مشکلات جمع‌آوری COFها از بافت‌های پیچیده در طول پیش‌تخلیظ نمونه برای بافت‌های پیچیده، کامپوزیت‌های مغناطیسی مبتنی بر COF توسعه یافته‌اند. تهیه موفقیت‌آمیز MCOFهای مختلف، جاذب‌های مغناطیسی مبتنی بر COF را در فرایند MSPE نمونه‌های مواد غذایی محبوب می‌کند. MSPE



شکل ۱ طرحواره تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذا و روش استخراج فاز جامد مغناطیسی بر اساس MCOFs.

به عنوان میزبان برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی عمل کنند. در حلال‌های آبی، نیروهای موثر پیوند هیدروژنی به طور کلی نیازمند استحکام قوی پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین MCOFها و گونه‌ها هدف هستند تا از تداخل محیط جلوگیری شود. به طور کلی گروه دهنده پیوند هیدروژنی و پذیرنده پیوند، نقش اصلی را در اثر استحکام پیوند هیدروژنی ایفا می‌کند.

۴. تعامل آب‌گریز. جذب آب‌گریز با استفاده از برهم‌کنش آب‌گریز گونه هدف و جاذب در محیط آبی انجام می‌شود. چندین آلاینده آلی به دلیل آب‌گریزی قوی با $\log K_{ow}$ بالا و pK_a کم می‌توانند به راحتی از بافت آبی فرار کنند و بر روی سطح MCOFs جذب شوند. در همین حال، سطح MCOFها را می‌توان با گروه‌های مختلف آب‌دوست به عنوان مثال، N-H، O-H اصلاح کرد که می‌تواند پراکندگی یکنواخت را القا کند.

۵. پیوند π - π . پوشش MCOF به عنوان ساختاری مزدوج که از ترکیب واحدهای ساختمانی آلی تشکیل شده است شناخته می‌شود. MCOFها دارای سامانه الکترون ناپایدار بزرگ است که می‌تواند برهم‌کنش‌های قوی با ترکیبات آروماتیک ایجاد کند. سازوکار جذب رایج برای آلاینده‌های آلی، به ویژه ترکیبات آروماتیک، ترکیب π - π با MCOFها در نظر گرفته می‌شود. بیشتر این ترکیب با انباشتن ساختارهای حلقه بنزن از لیگاند‌های آلی و آلاینده‌های هدف مربوطه انجام می‌شود. در همین حال، توزیع شعاعی اتم‌های کربن که توسط گروه‌های عاملی در MCOFها و اتم‌های کربن گونه‌های هدف به هم مرتبط شده‌اند، ترکیب π - π را تشکیل می‌دهند.

۶. نیروی واندروالس. به عنوان نیروی برهم‌کنش بین مولکولی، نیروی واندروالس نقشی ضروری در فرایند MSPE ایفا می‌کند. با توجه به ویژگی‌های ساختار متخلخل و تخلخل بالای MCOFها، ترکیبات مولکولی کوچک با اندازه‌های خاص در مکان‌های خالی MCOFها محصور شده‌اند که برهم‌کنش‌های بین مولکولی را افزایش می‌دهد. در همین حال، اکثر MCOFها دارای سطح ویژه بالایی هستند که فضای تشخیص کافی برای مولکول‌های گونه‌های هدف و شرایط مطلوب برای تشکیل برهم‌کنش‌های واندروالس را فراهم می‌کند.

۷. سایر تعاملات. به غیر از عوامل فوق، واکنش کووالانسی بین MCOFها رخ می‌دهد و گونه‌های هدف عامل مهمی برای تضمین جذب کارآمد است. اصلاح جهت‌دهی تیول، آلایل، حلقه پیریدین، وینیل و سایر گروه‌های عاملی، کمپلکس MCOFها را با یون‌های مختلف فلزات سنگین به منظور جذب موثر یون‌های فلزات سنگین در بافت‌های مختلف هدایت می‌کند.

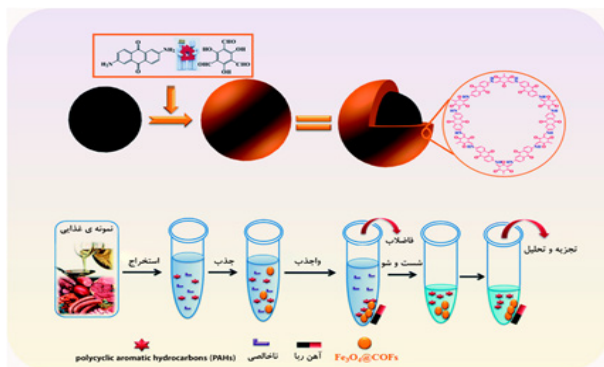
از فشار برگشتی بالا و مشکلات گرفتگی ناشی از ستون SPE جلوگیری می‌کند [۱۷]. به طور کلی، MSPE فن آماده‌سازی سریع و کارآمدی است. MCOFها می‌توانند به عنوان استخراج‌کننده‌های مغناطیسی در MSPE استفاده شوند.

سازوکار احتمالی استخراج گونه‌ها در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی مبتنی بر MCOFs. خواص ویژه برجسته جاذب‌ها برهم‌کنش‌های متعدد بین MCOFها و گونه‌های هدف را ممکن و کارایی جذب را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، بر اساس ویژگی‌های قابل اصلاح MCOFs، مولکول‌های کوچک با گروه‌های عاملی مختلف اغلب با اصلاح پس از سنتز کمپلکس می‌شوند MCOFها. عامل‌دار حاصل گزینش‌پذیری بالا و کارایی جذب عالی را برای گونه‌های هدف نشان می‌دهند. کشف سازوکار جذب نقش اساسی در توسعه جاذب‌های خاص و بهبود ظرفیت جذب برای آلاینده‌های مختلف دارد. دلایل احتمالی برای میل ترکیبی بالا بین MCOFها و گونه‌های هدف در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

۱. سطح ویژه بالا. سطح ویژه بالای MCOFها چندین محل اتصال را برای گونه‌های هدف فراهم می‌کند که باعث افزایش سطح تماس بین گونه‌های هدف و MCOF می‌شود. به عنوان پلیمر بلوری متخلخل، COFها به طور گسترده به دلیل تخلخل دائمی، سطح ویژه بزرگ و ساختار منافذ قابل تنظیم، استفاده می‌شوند. در ترکیب با MCOFها، همراه با MNPها توزیع اندازه منافذ متعدد، سطح ویژه وسیع و خواص مغناطیسی قوی که شرایط مطلوبی را برای جداسازی سریع فراهم می‌کند را نشان می‌دهد. به طور خاص سطح ویژه عالی، مکان‌های فعال تعاملی کافی بین MCOF و گونه‌ها هدف را تضمین می‌کند و ساختار قابل تنظیم، محیط رسانا و گزینش‌پذیری را برای گونه هدف فراهم می‌کند.

۲. برهم‌کنش بر اساس نیروهای الکترواستاتیکی. MCOFها را می‌توان باردار کرده و با بارهای خاص، تغییر داد. در این راستا، چندین واحد یونی برای ایجاد COFهای یونی (Ionic covalent Organic Frameworks) استفاده شده که بر روی سطح MNPها بارگذاری شدند تا MCOFهای باردار را تشکیل دهند MCOFهای غنی از تبادل یونی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی را با برخی از گونه‌های دارای بار مخالف ایجاد می‌کنند و می‌توانند کارایی جذب را بهبود بخشند.

۳. برهم‌کنش بر اساس پیوند هیدروژنی. وجود برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی قوی بین گونه‌های هدف و گروه‌های عاملی حاوی هیدروژن به عنوان مثال، O-H، N-H در MCOFها نیز نقشی فراوان دارد. اکثر MCOFها از طریق ترکیب COF و MNP ساخته می‌شوند COFهای عاملی اصلاح‌شده سطحی می‌توانند



شکل ۲ روش سنتزی مواد $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TpDA})$ و استفاده از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TpDA})$ به عنوان جاذب برای MSPE.

که به سلامت عمومی آسیب جدی وارد می‌کند. به عنوان ماده‌ای غیرطبیعی یا طبیعی، افزودنی‌های غذایی برای بهبود رنگ، ظاهر، طعم و ماندگاری مواد غذایی اضافه شده است. این افزودنی‌ها مانند نیترات‌ها، قرمز سودان و گلوتامات سدیم به دلیل قیمت‌های پایین و اثرات آشکار که باعث آلودگی جدی مواد غذایی شده است، خودسرانه توسط تولیدکنندگان به مواد غذایی اضافه می‌شوند. پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا، بخشی ضروری بسته‌بندی مواد غذایی هستند و کاربرد گسترده نرم‌کننده‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها و نیز پشتیبانی قوی برای حمل و نقل و نگه‌داری مواد غذایی فراهم کرده است. متأسفانه، این پلیمرها از طریق استفاده نادرست از مواد بسته‌بندی، خطرات جدی ایمنی مواد غذایی را به همراه دارند. با توجه به سرطان‌زایی و سمیت بالای این افزودنی‌های پلیمری، ایجاد روش‌های اندازه‌گیری کارآمد، ایمن و سریع برای ایمنی مواد غذایی حیاتی است. علاوه بر این، چندین محصول گرماکافت معطر مانند هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) سلامت انسان را به خطر انداخته‌اند. بیشتر PAHها از احتراق ناقص مواد آلی و تجزیه حرارتی در طی فرآوری مواد غذایی به دست آمده‌اند و تجمع بیش از حد آن باعث اختلال در سامانه غدد درون‌ریز و تولید مثل انسان می‌شود. MCOFها انتخابی مناسب برای استخراج و تجزیه و تحلیل PAH در غذا در نظر گرفته می‌شوند. به عنوان مثال، شی و همکاران، ۱،۳،۵-تری فرمیل فلوروگلوکوسینول و ۲،۶-دیامینو آنتراکینون متراکم شده بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی از طریق پیوند بر اساس جاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpDA}$ ، یک فرایند MSPE ساده و سریع برای PAHها در روغن خوراکی و گوشت‌های کبابی ایجاد کردند (شکل ۲).

۴ کاربرد MCOF بر اساس فناوری MSPE در تجزیه و تحلیل گونه‌های هدف در نمونه‌های غذایی

تجزیه و تحلیل ایمنی مواد غذایی نقش مهمی در کاهش آلودگی مواد غذایی و حفظ سلامت انسان ایفا می‌کند. به ویژه، آلاینده‌های مختلف از جمله باقی‌مانده آفت‌کش‌ها، بقایای داروها، افزودنی‌های پلیمری، محصولات گرماکافت و سایر آلاینده‌ها هستند. در هنگام پردازش و ذخیره‌سازی، مواد غذایی در معرض خطر قرار می‌گیرند که به طور جدی زندگی و سلامت انسان را تهدید می‌کند [۱۸]. برای تجزیه و تحلیل دقیق آلاینده‌ها، عصاره‌گیری‌های عالی با ساختار و خواص خاص در تجزیه و تحلیل مواد غذایی به کار گرفته شد. با تکیه بر فناوری MSPE، توسعه و به‌کارگیری MCOFها کلیدی مناسب برای تحلیل گونه‌های هدف مواد غذایی است.

-تجزیه و تحلیل و اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها. برای افزایش کشاورزی، از سموم دفع آفات به طور گسترده در تولیدات کشاورزی استفاده می‌شود تا آسیب آفات، علف‌های هرز و قارچ‌ها به محصولات کاهش یابد. با این حال، استفاده بیش از حد می‌تواند باعث مهاجرت سموم در زنجیره غذایی شود، و اثرات قرار گرفتن در معرض این سموم تهدیدهای جدی برای سلامت عمومی دارد. کمیسیون اروپا حداکثر حد باقی‌مانده (Maximum Residue Limits) آفت‌کش‌ها را در بافت‌های غذایی مختلف برای تضمین ایمنی جهانی مواد غذایی تبیین کرده است. بنابراین، تجزیه و تحلیل بقایای آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی و مواد غذایی برای محافظت از انسان در برابر قرار گرفتن در معرض آلودگی ضروری است. به طور کلی، روش‌های کمی و کیفی سنتی تجزیه و تحلیل بقایای آفت‌کش‌ها عمدتاً بر فنون‌های سوانگاری نوین متکی هستند. با توجه به وجود کمی باقی‌مانده آفت‌کش‌ها و پیچیدگی بافت‌های غذایی، فناوری MSPE به طور گسترده برای جداسازی و پیش‌تخلیظ گونه‌های هدف به کار گرفته شده است. رایج‌ترین آفت‌کش‌ها در تولیدات کشاورزی عبارتند از سموم اورگانوفسفره (OPPs)، علف‌کش‌های فنیل اوره (PUHs)، آفت‌کش‌های پیرتروید (PPs) و علف‌کش‌های فنوکسی‌کربوکسیلیک اسید (PCAs).

-تجزیه و تحلیل و اندازه‌گیری افزودنی‌های پلیمری و قابل تجزیه در اثر حرارت. افزودنی‌های پلیمری موجود در مواد غذایی را می‌توان به انواع مختلفی از جمله افزودنی‌های غذایی و پلیمرهایی که در بسته‌بندی استفاده می‌شود تقسیم کرد. اکثر آن‌ها از تولید مواد شیمیایی منشاء می‌گیرند و استفاده بیش از حد ممکن است باعث نفوذ به بدن انسان در زنجیره غذا شود

۵ نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

توسعه فنون آماده‌سازی نمونه مؤثر همراه با فنون سوانگاری جدید، برای تعیین اجزای مضر در بافت‌های غذایی پیچیده است. از دیدگاه پیشرفت تحقیقات فعلی، توسعه و کاربرد MCOFs همراه با فناوری MSPE ظرفیت زیادی در نظارت بر ایمنی مواد غذایی نشان خواهد داد. MCOFs به دلیل خواص ساختاری و شیمیایی منحصر به فردشان مانند خواص مغناطیسی قوی، سطح ویژه بزرگ، گروه‌های عاملی، تخلخل دائمی و پایداری شیمیایی عالی، جاذب مغناطیسی عالی در نظر گرفته می‌شوند. گروه‌های عاملی MCOFs با مونومرها یا پلیمرهایی که حاوی گروه‌های عاملی مختلف، رویکردی علمی برای توسعه MCOFs جدید هستند که می‌توانند به‌طور موثر آلاینده‌های موجود در مواد غذایی را جذب کنند. به‌طور موثر اثر

بافت را حذف می‌کند، و بازده استخراج را بهبود می‌بخشد. پیشرفت اخیر کاربرد MCOFs به‌عنوان استخراج‌کننده‌های مغناطیسی در MSPE برای تجزیه و تحلیل مواد غذایی در این مقاله برجسته شده است. مواد خام برای تهیه MCOFs، مانند محلول‌های پیش‌ساز آهن‌زبا و مونومرهای مختلف COF، بیشتر از تولیدات شیمیایی تأمین می‌شوند. ضروری است که به دنبال آماده‌سازی سبز باشیم. به‌طور کلی، انواع جدید روش‌های پیوند MCOF باید گسترش یابد و MCOFsهایی با پایداری عالی، بازده استخراج بالا و حفاظت از محیط زیست به دست آید. با نگاه به آینده، چشم‌انداز روشنی برای ایمنی مواد غذایی از طریق توسعه MCOFs نوآورانه و پیشرفت‌های مستمر در زمینه تجزیه و تحلیل مواد غذایی ایجاد خواهد شد.

مراجع

1. Qin P., Chen D., Li D., Li M., Mu M., Gao Y., Zhu S., Lu M., Synthesis of Spindle-like Amino-Modified Zn/Fe Bimetallic Metal-Organic Frameworks as Sorbents for Dispersive Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Phytohormones in Vegetable Samples, *Food Chem.*, 409, 13527, **2023**.
2. Liang J., Huang Y. B., Cao R., Metal-Organic Frameworks and Porous Organic Polymers for Sustainable Fixation of Carbon Dioxide into Cyclic Carbonates, *Coord. Chem. Rev.*, 378, 32-65, **2019**.
3. Zhou M., Wang T., He Z., Xu Y., Yu W., Shi B., Huang K., Synthesis of Yolk-Shell Magnetic Porous Organic Nanospheres for Efficient Removal of Methylene Blue from Water, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7, 2924-2932, **2019**.
4. Ryu S. H., Lee D. H., Lee S. M., Kim H. J., Ko Y. J., Ko K. C., Son S. U., Morphology Engineering of a Suzuki Coupling-Based Microporous Organic Polymer (MOP) Using a Sonogashira Coupling-Based MOP for Enhanced Nitrophenol Sensing in Water, *Chem. Commun*, 55, 9515-9518, **2019**.
5. Castaldo R., Avolio R., Cocca M., Gentile G., Errico M. E., Avella M., Carfagna C., Ambrogio V., A Versatile Synthetic Approach toward Hyper-Cross-Linked Styrene-Based Polymers and Nanocomposites, *Macromolecules*, 50, 4132-4143, **2017**.
6. Biswal B. P., Chaudhari H. D., Banerjee R., Kharul U. K., Chemically Stable Covalent Organic Framework (COF)-Polybenzimidazole Hybrid Membranes: Enhanced Gas Separation through Pore Modulation, *Chem. A Eur. J.*, 22, 4695-4699, **2016**.
7. Reddy S. S., Kalla R. M. N., Varyambath A., Kim I., Sulfonic Acid Functionalized Hyper-Cross-Linked Polymer: An Efficient Heterogeneous Acid Catalyst for the Synthesis of N-Containing Bisphosphonates, *Catal. Commun*, 126, 15-20, **2019**.
8. James A. M., Harding, S., Robshaw T., Bramall N., Ogden M. D., Dawson R., Selective Environmental Remediation of Strontium and Cesium Using Sulfonated Hyper-Cross-Linked Polymers (SHCPs), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 22464-22473, **2019**.
9. Gao H., Ding L., Bai H., Li L., Microporous Organic Polymers Based on Hyper-Crosslinked Coal Tar: Preparation and Application for Gas Adsorption, *Chem Sus Chem*, 10, 618-623, **2017**.
10. Uribe-Romo F. J., Hunt J. R., Furukawa H., Klöck C., O'Keeffe M., Yaghi O. M., A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4570-4571, **2009**.
11. Kuhn P., Antonietti M., Thomas A., Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 3450-3453, **2008**.
12. Wang K., Yang L. M., Wang X., Guo L., Cheng G., Zhang C., Jin S., Tan B., Cooper A., Covalent Triazine Frameworks via a Low-Temperature Polycondensation Approach, *Angew Chem. Int. Ed.*, 56, 14149-14153, **2017**.
13. Bhanja P., Bhunia K., Das S. K., Pradhan D., Kimura R., Hijikata Y., Irle S., Bhaumik A., A New Triazine-Based Covalent Organic Framework for High-Performance Capacitive Energy Storage, *Chem Sus Chem*, 10, 921-929, **2017**.
14. Dinari M., Momeni M. M., Afshari M., Fabrication and Characterization of Hybrid Films Based on Polyaniline and Graphitic Carbon Nitride Nanosheet, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, **2016**.
15. Yan Z., He M., Chen B., Hu B., Covalent Triazine Frameworks/Cobalt Composites for Magnetic Solid Phase Extraction of Pyrethroids from Food Samples Followed by Gas Chromatography-Flame Ionization Detection, *Adv. Sample Prep*, 1, 100006, **2022**.
16. Liu G., Chen H., Zhang W., Ding Q., Wang J., Zhang L., Facile Mechano-Chemistry Synthesis of Magnetic Covalent Organic Framework Composites for Efficient Extraction of Microcystins in Lake Water Samples, *Anal. Chim. Acta*, 1166, 338539, **2021**.
17. Liu X., Li S., Wang D., Ma Y., Liu X., Ning M., Theoretical Study on the Structure and Cation-anion Interaction of Triethylammonium Chloroaluminate Ionic Liquid, *Comput. Theor. Chem.*, 1073, 67e74, **2015**.
18. Pandiselvam R., Kaavya R., Jayanath Y., Veenuttranon K., Lueprasitsakul P., Divya V., Kothakota A., Ramesh S.V., Ozone as a Novel Emerging Technology for the Dissipation of Pesticide Residues in Food Sea, *Trends Food Sci. Technol.*, 97, 38e54, **2020**.

تأثیر افزودنی‌ها و پیمانان اصلی بر بهبود خواص پلی‌الفین‌های بازیافت‌شده

مرضیه حسینی، حمیدرضا حیدری
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

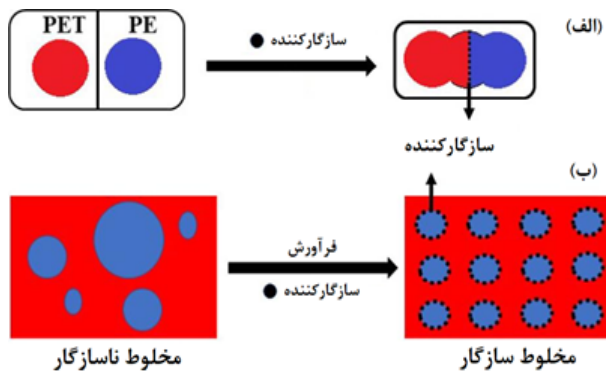
اگرچه بازیافت محصولات پلیمری برای محیط‌زیست و اقتصاد مفید است، اما هدف اصلی دستیابی به کارایی پلیمرهای خام (دست‌نخورده) در پلیمرهای بازیافت‌شده است. بهترین نوع بازیافت برای داشتن حداکثر کارآمدی انرژی و حداقل پیامدهای زیست‌محیطی، بازیافت از نوع مکانیکی است. با این حال، تفاوت‌هایی بین پلیمرهای دست‌نخورده و بازیافتی وجود دارد. به دلیل تغییرات ساختاری و وجود ناخالصی‌ها در پلیمر، رسیدن به بازیافتی باکیفیت سخت است. اینکه پلیمر بازیافت‌شده برای به‌دست‌آوردن کاربردهای جدید مناسب است یا خیر، توسط آزمون‌های مکانیکی (مانند آزمون کشش، ضربه‌پذیری) و آزمون‌های فیزیکی (مثل پایداری هیدرولیکی، زبری سطح) و آزمون‌های عملیاتی (اکستروژن و قالب‌گیری) در شرایط استاندارد سنجیده می‌شود. وقتی آزمون‌های بالا صورت گیرد، اکثر پلیمرهای بازیافتی الزاماتی را که برای کاربردهای مختلف نیاز دارند برآورده نمی‌کنند، مگر این‌که از افزودنی‌هایی استفاده کنیم که خواص آن‌ها را بهبود ببخشد. این افزودنی‌ها ممکن است شامل عوامل جفت‌کننده، بهبوددهنده‌های ضربه، غیرفعال‌کننده‌های فلزی، تنظیم‌کننده‌های جریان مذاب، ضد اکسندرها، پیمانان اصلی‌ها و غیره باشند و هر کدام به طریقی موجب بهبود ویژگی‌های خاص پلیمرها شوند.

واژه‌های کلیدی:

پلاستیک،
بازیافت،
مستربج‌های افزودنی،
خواص فیزیکی و مکانیکی،
پلی‌الفین

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ma.hosseini@ippi.ac.ir



شکل ۱ الف) عملکرد سازگارکننده و ب) اثر سازگارکننده در فرآورش مخلوط [۴].

مخلوط‌های پلیمری، از سازگارکننده‌ها استفاده می‌شود (شکل ۱). سازگارکننده‌ها با کاهش دادن کشش سطحی در مذاب، جلوگیری از رشد فاز پراکنده، افزایش چسبندگی در مرز بین دو فاز و به حداقل رساندن جدایی فازها در حالت جامد، سطوح مشترک پلیمرها را اصلاح و از لایه‌لایه شدن آن‌ها جلوگیری می‌کنند. در شکل ۱ نمایی از نقش سازگارکننده در مخلوط‌های باز یافتی آمده است [۳، ۴].

مناسب‌ترین سازگارکننده برای هر مخلوط پلیمری، بر اساس ساختار شیمیایی پلیمر مورد استفاده انتخاب می‌شود و در واقع دستورالعمل کلی برای تمامی مخلوط‌ها وجود ندارد؛ بنابراین هر سازگارکننده‌ای باید بر اساس پلیمرهای موجود در ترکیب تطبیق داده شود.

به منظور ایجاد سازگاری، از سازگارکننده‌های واکنش‌پذیر و غیر واکنش‌پذیر استفاده می‌شود. سازگارکننده‌های واکنش‌پذیر با گروه‌های عاملی پلیمر تشکیل پیوند کووالانسی می‌دهند. رایج‌ترین این سازگارکننده‌ها، پلی‌الفین‌ها یا کوپلیمرهای گلیسیدیل متاکریلات پیوندشده با مالئیک‌انیدرید و اکریلیک‌اسید هستند. علاوه بر این مونومرهای واکنش‌پذیر می‌توانند در همان محل واکنش، سازگارکننده‌ها را تشکیل دهند. سازگارکننده‌هایی که واکنش‌پذیر نیستند، معمولاً در یکی از اجزای مخلوط حل می‌شوند. از جمله این نوع سازگارکننده‌ها می‌توان به کوپلیمرهای اتیلن‌اکریل‌استر یا کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرن-بوتادین-استایرن یا کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرن-ایزوپرن اشاره کرد. مثال‌های زیر، اثر حضور سازگارکننده‌ها را در مخلوط‌های باز یافتی ناهمگن نشان می‌دهد:

PE/PET: ترجیحاً با کوپلیمرهای قطعه‌ای اتیلن-گلیسیدیل متاکریلات یا استایرن-اتیلن-بوتیلن-استایرن-پیوندشده با مالئیک‌انیدرید کوپلیمرهای بلوک سازگار می‌شود.

۱ مقدمه

با افزایش مصرف محصولات پلیمری، نیاز به تولید مواد اولیه پلیمری نیز رشد هم‌سویی دارد. می‌دانیم که اکثر پلیمرها از منابع پتروشیمیایی تهیه و به‌عنوان منابع تجدیدناپذیر در نظر گرفته می‌شوند. از سوی دیگر، آلودگی محیط‌زیست ناشی از محصولات پلیمری ره‌اشده در طبیعت رو به افزایش است. یک راه‌حل کارآمد برای پاسخ‌گویی به نیاز مواد اولیه پلیمری و هم‌چنین حفظ محیط‌زیست، بازیافت محصولات پلیمری است. در روش بازیافت پلیمرها، زباله‌های پلیمری پس از دسته‌بندی و شستشو طی فرایندهایی دوباره گرما می‌بینند و شکل می‌گیرند. این روش سبب می‌شود که بتوانیم زباله‌ها و انرژی را خیلی خوب مدیریت و هم‌چنین از منابع طبیعی محافظت کنیم [۱].

معمولاً پلیمرهای بازیافت‌شده بدون اضافه‌کردن افزودنی‌ها، خواص مناسبی ندارند. اضافه‌کردن افزودنی‌ها باید طول عمر و ظاهر پلیمرهای بازیافتی را بهبود ببخشد. برای ترکیب‌بندی مجدد پلیمرهایی با مشخصات مختلف، طیف کاملی از افزودنی‌ها از جمله سازگارکننده‌ها، اصلاح‌کننده‌های ضربه، پایدارکننده‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این افزودنی‌ها که بر روی بستر پلیمر تأثیر می‌گذارند، بر خواص کلی کامپوزیت هم اثرگذارند. پژوهشگران بیش‌تر تمرکز خود را در رابطه با افزودنی‌ها بر روی پایداری و سازگاری پلیمرهای بازیافتی گذاشته‌اند [۲].

۲ ایجاد سازگاری در مخلوط پلیمرهای باز یافتی

متأسفانه زباله‌های پلاستیکی بیش‌تر مخلوطی از چند پلیمر مختلف هستند. در فرایند بازیافت محصولات پلاستیکی، اجزای مخلوط پلاستیکی ناهمگن، با یکدیگر سازگار نیستند. این عدم سازگاری به ساختار شیمیایی پلیمرهای مخلوط وابسته است. به‌عنوان مثال PET و PP به‌دلیل اینکه از لحاظ شیمیایی با یکدیگر متفاوت هستند، در فرایند تولید محصولات پلاستیکی فازهای جداگانه‌ای تشکیل می‌دهند. وجود نقص در سطح مشترک پلیمرها باعث پارگی آن می‌شود. پلیمرهایی که ساختارهای متفاوتی دارند، از لحاظ ترمودینامیکی با یکدیگر مخلوط نمی‌شوند و بنابراین مخلوط همگنی به‌دست نمی‌آید. در مخلوط، پلیمر با غلظت بیشتر به‌عنوان فاز پیوسته یا بستر و پلیمر با غلظت کم‌تر به‌عنوان فاز پراکنده در نظر گرفته می‌شود. با این وجود چسبندگی بین مولکولی بین فاز پیوسته و فاز پراکنده بسیار کم است و سبب می‌شود که خواص مکانیکی مطلوبی از این مخلوط مشاهده نشود. به‌منظور ایجاد مخلوطی همگن از پلیمر بازیافتی و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی

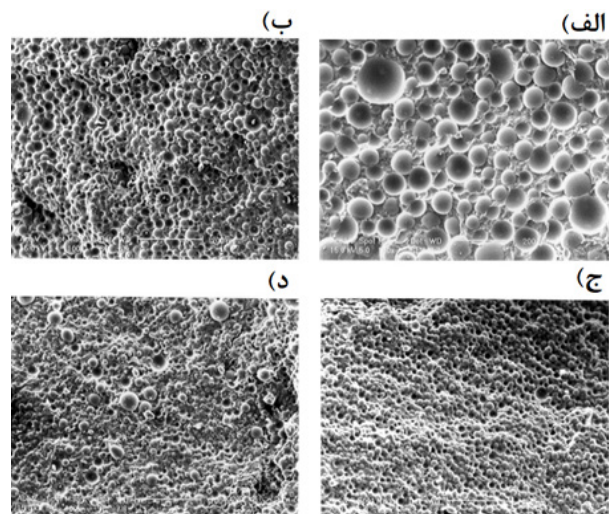
دیگری وجود داشته باشد، می‌تواند باعث خراب شدن محصول نهایی بازیافت شده شود. چگالی ویژه HDPE بسیار کمتر از PET است؛ بنابراین از طریق جداسازی شناوری-غوطه‌وری می‌توان این دو نوع پلاستیک را از هم جدا کرد. با این حال، چگالی ویژه HDPE مشابه PP است، به این معنی که جداسازی شناوری-غوطه‌وری نمی‌تواند برای جدا کردن آن‌ها استفاده شود. در این حالت باید از روش‌های جداسازی دیگری بهره گرفت. در نهایت پس از جداسازی، HDPE خرد و ذوب می‌شود و سپس به شکل دانه مانند خنک می‌شود که می‌تواند برای تولید دوباره محصولات مختلف استفاده شود [7].

۳-۲ پلی‌اتیلن با چگالی پایین (LDPE)

LDPE برای تولید کیسه‌های پلاستیکی استفاده می‌شود. از لحاظ فنی LDPE می‌تواند بازیافت شود اما همان‌طور که قبلاً گفته شد، بازیافت باید از لحاظ اقتصادی به صرفه باشد. محصولات تولیدی با LDPE سبک و ارزان‌قیمت هستند و بازیافت آن‌ها شاید از لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نباشد. همچنین، کیسه‌های پلاستیکی در دستگاه‌های بازیافت دچار گره‌خوردگی می‌شوند که فرایند بازیافت را با مشکل مواجه می‌کنند. با وجود این مشکلات، از LDPE بازیافتی می‌توان در فیلم‌های بسته‌بندی استفاده کرد [8].

۳-۳ پلی‌پروپیلن (PP)

PP پلیمری گرمانرم با طیف وسیعی از خواص و کاربردها است که در برابر مواد شیمیایی، لکه‌دار شدن و محو شدن رنگ، پرتو فرابنفش و سایش بسیار مقاوم است و چگالی کمی دارد که باعث سبکی و دوام آن می‌شود. PP دارای نقطه‌ی ذوب بالا و پایداری حرارتی عالی است که آن را برای استفاده در کاربردهای پزشکی و غذایی مناسب می‌سازد. بازیافت پلاستیک PP مزایای بی‌شماری دارد. ابتدا میزان زباله‌هایی را که به محل‌های دفن زباله فرستاده می‌شود، کاهش می‌دهد و این به حفظ محیط‌زیست کمک می‌کند، زیرا نیاز انسان به منابع نفت و انرژی را کاهش می‌دهد. بازیافت PP می‌تواند باعث کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای شود و قیمت تولید محصولات PP را کاهش دهد. یکی از نکات مهم در مورد بازیافت PP، گازگیری مواد در حین ذوب پلاستیک است. مواد PP به علت رنگ و افزودنی‌های شیمیایی در حین بازیافت، گاز تولید می‌کنند و به همین دلیل باید دستگاه دانه‌سازی تهیه شود که دارای سامانه‌ی گازگیر باشد. PP را می‌توان با جمع‌آوری مواد اولیه و ذوب آن به دانه بازیافتی تبدیل کرد. سپس از این دانه‌ها برای ایجاد محصولات



شکل ۲ تصاویر SEM مخلوط‌های PET/PP: الف) بدون سازگارکننده، ب) ۵٪ سازگارکننده، ج) ۱۰٪ سازگارکننده و د) ۱۵٪ سازگارکننده [۵].

تریپلیم‌های اتیلن-بوتیل‌آکریلات-گلیسیدیل متاکریلات به‌طور متناوب استفاده شد که منجر به بهبود قابل توجهی در استحکام ضربه شده است، (شکل ۲) [۳].

مخلوط PE/PP: ناخالصی‌های PP در PE سبب می‌شود که استحکام ضربه‌ای و ازدیاد طول به شدت کاهش پیدا کند. افزودن ۱۰-۲ درصد از کوپلیمر تصادفی اتیلن‌پروپیلن (EP)، که استحکام ضربه‌ای را به مقدار مؤثری افزایش خواهد داد [۵].

۳ پلیمرهای قابل بازیافت

۳-۱ پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE)

HDPE برای بازیافت، یکی از آسان‌ترین پلیمرهای شناخته شده است که در اکثر مراکز بازیافت پذیرفته می‌شود. در آمریکا نرخ بازیافت برای این ماده حدود ۳۰٪ است. هدف از بازیافت HDPE کاربرد برای ظروف غیرخوراکی است؛ مانند شوینده‌ها، پاک‌کننده‌های خانگی و غیره همچنین HDPE رنگ‌شده در تولید لوله‌ها کاربرد دارد. در بعضی از موارد، HDPE بازیافتی می‌تواند به محصولات دیگری هم‌چون نیمکت‌ها و سایر محصولات پلاستیکی بادیوم تبدیل شود [۶]. به‌طورکلی HDPE در مراکز مختلفی بازیافت می‌شود، چرا که یکی از انواع پلیمرهایی است که بازیافت آن بسیار راحت می‌باشد. شرکت‌های بازیافت محصولات HDPE را جمع‌آوری می‌کنند و این محصولات را به مراکز بزرگ می‌برند تا بازیافت شوند. این محصولات ابتدا تمیز می‌شوند تا مواد ناخواسته از آن‌ها جدا شوند و سپس تصفیه می‌شوند تا فقط HDPE برای بازیافت باقی بماند. اگر در پلاستیک‌هایی که قرار است بازیافت شوند مواد

می‌شوند و می‌توانند به‌عنوان ماده‌ی اولیه در تولید پوشاک و صنایع نساجی استفاده شوند. هم‌چنین بطری‌های PET می‌توانند دوباره به بطری‌های PET تبدیل شوند. در حقیقت آن‌ها از پلیمرهایی هستند که می‌توانند بارها و بارها به همان شکل بازیافت شوند [۱۱].

چندین روش برای بازیافت انرژی و بازیافت شیمیایی وجود دارد. ضایعات اغلب برای بازیافت انرژی سوزانده می‌شوند و به‌عنوان افزودنی در کامپوزیت‌های بتن یا گلیکولیز برای تولید مخلوطی از مونومرها و لیگومرها استفاده می‌شود. از آن‌جایی که بازیافت انرژی مستلزم کاهش چرخه‌ی مواد است، بازیافت شیمیایی به مقادیر قابل توجهی از مواد شیمیایی و مراحل پردازش سخت نیاز دارد که مستلزم مسائل سمی و زیست‌محیطی است [۱۲]. شکل ۴ انواع روش‌های بازیافت شیمیایی PET را نشان می‌دهد [۱۳].

PET که معمولاً در صنعت نساجی به آن پلی‌استر گفته می‌شود، یکی از مهم‌ترین پلی‌استرهای گرمانرم است که به‌دلیل استحکام کششی، ضربه‌پذیری، فرایندپذیری، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی بالا دارای کاربردهای گسترده‌ای هم‌چون ساخت بطری، لیاف، قالب‌گیری و حتی ورق‌های صنعتی است. لیاف PET که ابتدا توسط شرکت دوپونت ثبت شد، بیش از ۵۰٪ از بازار لیاف مصنوعی جهان را به خود اختصاص داده است. در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰، فیلم ساخته‌شده از آن در پرتو ایکس، عکس‌برداری، کاست ضبط و هم‌چنین مواد اولیه‌ی بسته‌بندی انعطاف‌پذیر مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از روش‌های قالب‌گیری دمشی برای افزایش کشش PET آغاز و منجر به ایجاد ساختارهای سه‌بعدی شد و در نتیجه در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰ تعداد تولیدکنندگان بطری‌های سبک و نشکن PET افزایش یافت. این پیشرفت‌ها در فرایند تولید PET منجر

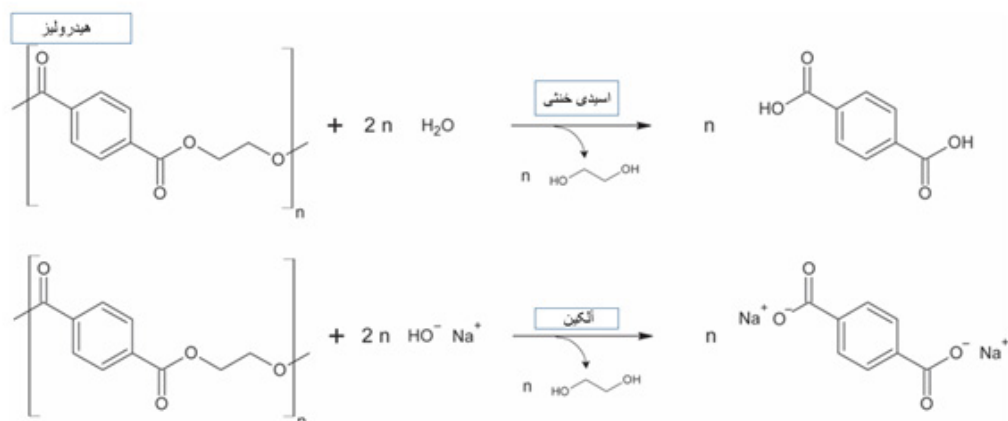


شکل ۳ بازیافت PP [۱۰].

جدید مانند مبلمان، محصولات کشاورزی و سایر اقلام پلاستیکی استفاده می‌شود [۱۰، ۹]. مطابق شکل ۳ نماد PP بازیافت عدد ۵ داخل یک مثلث است. این اعداد در زیر بطری‌ها یا انتهای درب بطری‌ها درج می‌شوند. این کد برای شناسایی و طبقه‌بندی انواع رزین‌های پلاستیکی استفاده می‌شود [۱۰].

۳-۴ پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)

متداول‌ترین پلیمری که در حال حاضر بازیافت می‌شود، PET است. با این وجود، بعضی از کشورها هم‌چنان برای رسیدن به نرخ بازیافت مناسب مشکل دارند. به‌عنوان مثال کشورهای اروپایی، هند و کره جنوبی به نرخ بالای ۵۰٪ رسیده‌اند، اما کشورهای چین و آمریکا هنوز مقادیر بسیار کمی از PET‌های مصرفی را بازیافت می‌کنند. آخرین آمارهای جهانی که در سال ۲۰۱۱ منتشر شده است، به ما می‌گوید که تقریباً ۷/۵ میلیون تن از PETها جمع‌آوری شده است. در فرایند بازیافت، ظروف PET به تکه‌های کوچکی تبدیل شده و سپس مثل نخ ریسیده



شکل ۴ روش‌های بازیافت شیمیایی PET (آبکافت خشی، اسیدی و قلیایی) [۱۳].

نبوده است. بازیافت مواد شیمیایی این مزیت را دارد که پلیمری شدن پلیمرهای پارانرژی انجام شده در حین ساخت اولیه PET را معکوس کند که از لحاظ ارزیابی چرخه عمر، عاملی کلیدی محسوب می‌شود. پلیمر شدن پسماندهای PET را می‌توان با آب‌کافت، متانولیز و گلیکولیز انجام داد و به رزین PET یا دیگر پلی‌استرهای غیراشباع تبدیل کرد. چهارمین روش بازیافت، روش بازیافت انرژی یا سوزاندن ضایعات PET است. با سوزاندن پسماند می‌توان به انرژی حرارتی ذخیره شده در ضایعات PET از طریق بهبود انرژی شیمیایی آن‌ها دست یافت. این روش به دلیل انتشار گازهای سمی موجود باعث آلودگی هوا و خطرات جدی برای سلامتی جانداران می‌شود و چندان مطلوب نیست [۱۵].

در پژوهشی مورفولوژی در ترکیبات پلیمری پلی‌اتیلن ترفتالات/ پلی‌اتیلن و تأثیر آن بر خواص مخلوط مورد مطالعه قرار گرفته است. اختلاط و آماده‌سازی مخلوط فرایندی، عامل مهمی برای نوع مورفولوژی ترکیب به دست آمده و خواص ترکیب نهایی است؛ بنابراین از دو فرایند اختلاط مختلف استفاده می‌شود. در روش اول همه اجزا با هم مخلوط می‌شوند و روش دوم شامل روش اختلاط دو مرحله‌ای با استفاده از دو نوع پیمانه اصلی مختلف است. مورفولوژی مخلوط‌های PET/HDPE با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شده تا تأثیر فرایند اختلاط و ترکیبات مختلف بر شکل‌شناسی و برهم‌کنش‌های بین PET و HDPE مورد مطالعه قرار گیرد (شکل ۵). خواص سطح با اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس، اثر اکستروژن بر رفتار حرارتی نمونه‌ها با اندازه‌گیری‌های DSC و تعیین برهم‌کنش بین اجزای ترکیبی با استفاده از طیف‌سنجی FTIR بررسی شد. می‌توان نتیجه گرفت که نوع فرایند اختلاط و سازگارکننده، از عوامل مهم برای دست‌یابی به سازگاری بالا در مخلوط‌های PET/HDPE هستند [۱۶].

در تحقیقی دیگر مخلوط PET/HDPE از ترکیبات مختلف و با افزودن پیمانه اصلی PE-M (PET/HDPE) به مقدار ۹۰/۱۰ و پیمانه اصلی E-M (EPDM/HDPE) به مقدار ۹۰/۱۰ با استفاده از اکستروژن در دو فرایند اختلاط مختلف استفاده شده است. اولین مورد شامل مخلوط کردن همه اجزا با هم و روش دیگر اختلاط دو مرحله‌ای است که ابتدا پیمانه اصلی تهیه و در مرحله‌ی دوم با پلیمرها مخلوط می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که نوع فرایند اختلاط تأثیر زیادی بر خواص مخلوط دارد و فرایند اختلاط دو مرحله‌ای باعث مورفولوژی یکنواخت‌تر و منظم‌تر می‌شود که در نهایت به خواص بهتر ترکیب کمک می‌کند. مورفولوژی‌های متنوعی در سراسر محدوده‌ی ترکیبی

به تنوع کاربردهای صنعتی آن شد که افزایش تقاضای مصرف‌کنندگان را در پی داشت. مجموعه‌ی ظرفیت تولید جهانی نیز در سال ۲۰۰۸ بالغ بر ۶۴۴۰۰ کیلو تن بود. الیاف و بطری‌های پلی‌استر به ترتیب ۶۳/۵٪ و ۳۰/۳٪ از این ظرفیت جهانی را به خود تخصیص داده‌اند؛ درحالی‌که کاربرد پلی‌استر در تولید فیلم و رزین مهندسی فقط ۶/۲٪ است. محصولات PET مانند الیاف و بطری‌ها به بخش عمده‌ای از زندگی بشر تبدیل شده‌اند؛ به طوری‌که تولید و مصرف مداوم آن‌ها افزایش یافته‌است. PET برخلاف دیگر پلیمرهای طبیعی، پلیمری غیرقابل تجزیه در محیط طبیعی است که در صورت پراکندگی در محیط‌زیست باعث آلودگی می‌شود. روش‌های ایجاد خواص زیست‌تخریب‌پذیری در این ماده‌ی شیمیایی، بسیار پیچیده و پرهزینه هستند؛ بنابراین مدیریت ضایعات PET با مفهوم استفاده‌ی مجدد (Recycling)، به دلیل افزایش PET و عدم تجزیه‌ی آن در محیط‌زیست به موضوع اجتماعی مهمی تبدیل شده است [۱۴].

پسماندهای PET را می‌توان به روش‌های مختلفی از جمله روش‌های شیمیایی و مکانیکی بازیافت کرد. روش بازیافت اولیه همان اکستروژن مجدد یا روش کلاسیک بازیافت PET است که شامل بازیافت مواد فرسوده برای تولید محصولات اصلی می‌شود. از آنجایی‌که پلیمرهای مختلف و سایر مواد مانند کاغذ، رنگ‌دانه‌ها، فلزات و چسب‌ها به‌عنوان مواد بسته‌بندی پلاستیکی کاربرد دارند، این امر ضرورت فرایند بازیافت را نشان می‌دهد. اگرچه این روش بازیافتی بسیار دشوار است. از طرفی دارای مزایایی هم‌چون سادگی فرایند و کم هزینه بودن است. بازیافت ثانویه همان روش بازیافت مکانیکی است که در دهه ۱۹۷۰ تجاری شد. این روش با پردازش مجدد ضایعات PET به گرانول پس از جداسازی و شستشوی پلیمر از آلاینده‌ها، آسیاب و خرد کردن انجام می‌شود. انتشار زباله‌های PET مسئله‌ی اصلی در بازیافت مکانیکی است، زیرا پیچیدگی و آلودگی این زباله‌ها انجام فرایند بازیافت مکانیکی را دشوار می‌کند. کاهش کیفیت محصول نیز عیب اصلی این فرایند محسوب می‌شود، چرا که گرمای هم‌جوشی باعث اکسایش نوری و تنش مکانیکی ناشی از واکنش معکوس می‌شود؛ بنابراین این روش بازیافتی برای تولید محصولاتی با استانداردهای کیفی بالا مناسب نیست. سومین روش بازیافت همان بازیافت شیمیایی است که به دلیل محدودیت‌های زیاد بازیافت مکانیکی زباله‌های PET، پتانسیل بالایی داشته، باعث بازیابی ترکیبات پتروشیمی زباله‌های PET می‌شود. استفاده از این روش به دلیل قیمت پایین مواد اولیه‌ی پتروشیمی در مقایسه با هزینه‌های فرایند تولید مونومرها یا الیگومرهای PET از ضایعات آن، مقرون‌به‌صرفه

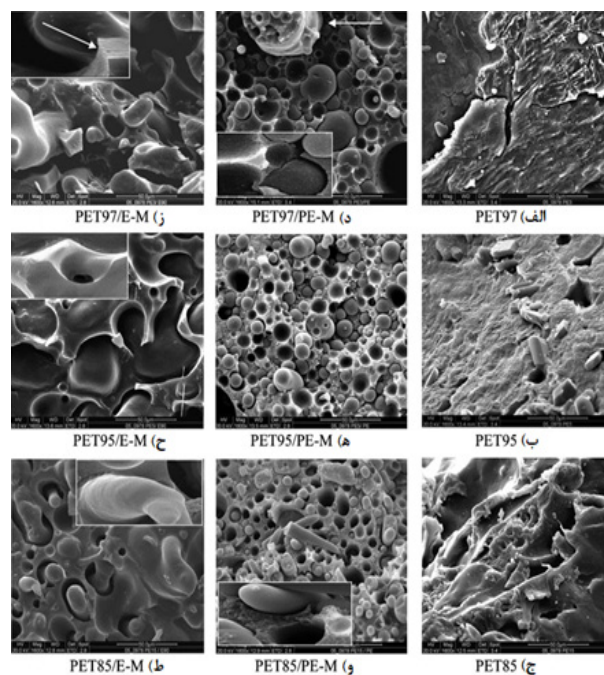
باشند. به‌طور کلی عوامل جفت‌کننده جرم مولکولی کمی دارند و واکنش‌پذیر هستند و عمدتاً به‌منظور افزایش چسبندگی پرکننده‌ی لاستیکی و چسبندگی پلیمر به الیاف شیشه استفاده می‌شوند؛ از آنجایی که سازگارکننده‌ها از جنس پلیمرند و عمدتاً در مخلوط‌های پلیمری عمل می‌کنند. عوامل جفت‌کننده بازه‌ی وسیعی از ترکیبات شیمیایی هستند که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به اسیدهای چرب و نمک‌های آن‌ها (مانند کلسیم استئارات، سیلان‌های ارگانیک که به‌طور گسترده برای الیاف شیشه، تیتانیوم‌ها، زیرکونات‌ها و انیدریدها استفاده می‌شود) اشاره کرد، به‌عنوان مثال عوامل جفت‌کننده‌ی سیلانی استحکام کششی، ازدیاد طول و ضربه‌پذیری مخلوط PP/PET را افزایش می‌دهند. عوامل جفت‌کننده‌ی تیتانیومی می‌توانند ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست را افزایش دهند. هم‌چنین مقاومت ضربه‌ای را با اضافه‌کردن تنها ۱٪ از آن به مخلوط پلاستیک اندکی افزایش می‌دهد؛ در صورتی‌که برای رسیدن به همین مقدار مقاومت ضربه‌ای، از افزودن ۲۰-۱۰٪ از CPE به مخلوط پلاستیک استفاده می‌شود [۳].

۴-۲ بهبوددهنده‌های ضربه

این اصلاح‌کننده‌ها معمولاً از ترکیبات الاستومری بر پایه‌ی بوتادین هستند، مانند استایرن-بوتادین-استایرن (SBS)، استایرن-ایزوپرن-استایرن (SIS) یا کوپلیمرهای اتیلن-پروپیلن-دی‌ان (EPDM) که عمدتاً از ساختار سازگارکننده‌ها هستند. با افزودن این اصلاح‌کننده‌ها به مواد بازیافتی، مقاومت به ضربه و ازدیاد طول افزایش پیدا می‌کند، در حالی‌که مدول کاهش می‌یابد. انتخاب مناسب این اصلاح‌کننده‌ها به نوع پلیمری که قرار است چقرمه شود، بستگی دارد. بهبوددهنده‌های ضربه بیشتر برای PS، PP، و پلاستیک‌های مهندسی مانند PA، PBT، و PET کاربرد دارند [۳].

۴-۳ غیر فعال‌کننده‌های فلزی

یون‌های فلزی مانند یون‌های Al، Ti و Cu می‌توانند تخریب پلیمرها را تسریع کنند. این مسئله در مواردی که پلیمرها در تماس مستقیم با فلز هستند مانند سیم‌کشی‌ها و کابل‌ها، بسیار نگران‌کننده است. به‌طور کلی، کاتالیزورهای فلزی مورد استفاده برای تشکیل پلیمر ممکن است در طول تولید به‌سادگی در آن محصور شوند. این امر به‌طور معمول در مورد کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در PP صادق است. در این موارد می‌توان غیرفعال‌کننده‌های فلزی را برای بهبود پایداری اضافه کرد [۱۸]. غیر فعال‌کننده‌های فلزی با یون‌های فلزی، تشکیل کمپلکس



شکل ۵ تصاویر SEM از مخلوط‌های خالص PET/HDPE ترکیب‌بندی‌های مختلف: ۱۵/۸۵، ۱۰/۹۰، ۵/۹۵، ۳/۹۷ و مخلوط‌های اکستروژده شده با پیمانه اصلی PE-M و E-M [۱۷].

مخلوط‌های مورد مطالعه مشاهده می‌شود، از ساختارهای پراکنده گرفته تا ساختارهای به‌هم‌پیوسته و نقطه‌ی وارونگی فاز. علاوه‌براین، نتایج به‌دست‌آمده توسط FTIR نشان می‌دهد که برهم‌کنش فازها در مخلوط‌ها عمدتاً ماهیت فیزیکی و به‌ندرت شیمیایی دارند و برهم‌کنش فیزیکی به افزایش درجه‌ی بلورینگی کمک می‌کند و بر مورفولوژی مخلوط‌ها تأثیر می‌گذارد. بررسی انرژی آزاد سطح، روشی بسیار مناسب برای تعیین خواص سطحی پلیمرها است و به پیش‌بینی امتزاج‌پذیری آن‌ها در ترکیب کمک می‌کند. نتایج به‌دست‌آمده نشان‌دهنده‌ی چسبندگی خوب هر دو پلیمر PET و HDPE با سازگارکننده‌ی PE-M است که عامل سازگارکننده خوبی برای ترکیب PET/HDPE است [۱۷].

۴ افزودنی‌ها و فرایندهای دیگر به‌منظور افزایش کیفیت بازیافت

۴-۱ عوامل جفت‌کننده

عوامل جفت‌کننده، مولکول‌های واکنش‌پذیری هستند که با پرکننده، الیاف و بستر پلیمر واکنش شیمیایی می‌دهند که سبب افزایش چسبندگی اجزای مخلوط می‌شود. بعضی از سازگارکننده‌های واکنشی هم ممکن است چنین نقشی را داشته

ناخواسته را جذب می‌کند [۴].

۴-۶ پایدار کننده‌های نوری

نور به‌خصوص در محدوده‌ی UV می‌تواند سبب پدیده‌ی اکسایش نوری شود که سبب تخریب و گسیختگی زنجیرهای پلیمری می‌شود. برای جلوگیری از وقوع چنین پدیده‌ای، از پایدارکننده‌های نوری استفاده می‌شود. جاذب‌های UV از جمله قدیمی‌ترین پایدارکننده‌های نوری هستند که پرتو مضر UV را جذب و آن را به انرژی گرمایی تبدیل می‌کنند. بدین صورت جاذب‌های UV از زنجیرهای پلیمری آسیب‌پذیر محافظت می‌کنند. قابل ذکر است که هیدروکسی‌بنزوفنون و هیدروکسی‌فنیل‌بنزوتتری‌آزول جاذب‌های مناسبی برای نور UV هستند و در جاهایی استفاده می‌شوند که شفافیت و عدم تأثیرگذاری افزودنی بر خواص مطلوب دیگر مهم است [۲].

۴-۷ براق کننده‌های نوری

براق کننده‌های نوری که عامل براق کننده‌ی فلورسنت هم نامیده می‌شوند، به‌منظور کاهش زردی پلیمرها به‌خصوص پلیمرهای بازیافتی که ناشی از استفاده و پیرشدگی آنهاست، به‌کار برده می‌شوند. برخی از پلیمرها مانند PMMA، PS، PU، PE، PVC و کوپلیمرها به عوامل براق کننده نیاز دارند. نکته‌ی مهمی که باید در این ترکیبات براق کننده به آن توجه شود، این است که حتماً باید حلقه‌ی آروماتیک و یا حلقه‌ی هتروسیکل آروماتیک در آن حضور داشته باشد. هم‌چنین پیوندهای دوگانه، بدون هیچ‌گونه فاصله‌ای از هم به‌طور مزدوج در این ترکیبات حضور داشته باشند. بیش‌تر ترکیبات براق کننده از خانواده‌ی استیلن یا ۴،۴-دی‌آمینو استیلن، بی‌فنیل، هتروسیکل‌های پنج عضوی (تریازولها، آگرازولها، ایمیدازولها و غیره) یا سامانه‌های هتروسیکلیک شش عضوی (کومارینها، نفتالامیدها، تریازینها و غیره) هستند [۱].

۴-۸ ضد اکسندها

ضد اکسندها می‌توانند از بین رفتن خواص مکانیکی ناشی از تخریب گرمایی مکانیکی را طی مراحل فرایند مجدد مواد بازیافتی، متوقف یا کند کنند؛ به عبارت دیگر، وجود ضد اکسندها می‌تواند به‌شدت مقاومت در برابر اکسایش پلیمر را در طول فرایند مجدد بهبود بخشد؛ بنابراین نقش ضد اکسندها جلوگیری از اکسایش محیطی در طول فرایند و مصرف محصول است. ضد اکسندها مورد استفاده در پلیمرها بیش‌تر به دو دسته‌ی اولیه و ثانویه طبقه‌بندی می‌شوند. ضد اکسندهای اولیه مانند فنولها و

می‌دهند و تأثیرات منفی را که فلز بر روی پلیمر می‌گذارد، کاهش می‌دهند؛ مثل پایداری اکسایش کاهش یافته. در نانوکامپوزیت LLDPE مشاهده شده است که با افزودن جاذب‌های UV هم‌چون بنزوتتری‌آزول، بنزوفنون و هیدروکسی‌فنیل‌تریازین طول عمر فیلم نانوکامپوزیت بهبود پیدا کرده است.

۴-۴ تنظیم کننده‌های جریان مذاب

برای تنظیم جریان مذاب پلیمر با توجه به نوع فرایند، امکانات محدودی وجود دارد. به‌عنوان مثال در پلی‌پروپیلن برای افزایش جریان مذاب (گرانروی مذاب کم‌تر، وزن مولکولی کم‌تر)، از ایجادکننده‌های رادیکال مانند پراکسیدها، هیدروکسیل‌آمین‌استرها یا آزوآلکانها و در پلیمرهایی مانند PET و PA که از روش تراکمی به‌دست می‌آیند، از شکست آبکافتی استفاده می‌شود. کمک‌فرایندها، روان‌کننده‌ها، واکسها و افزودن الیگومرها ممکن است به بهبود فرایند کمک‌کنند، به‌طوری‌که باعث کاهش گرانروی مذاب و افزایش دبی خروجی می‌شوند. برای کاهش جریان مذاب (گرانروی مذاب بیش‌تر، وزن مولکولی بالاتر) نیز می‌توان در برخی موارد از جمله پلی‌آمیدها از مولکول‌های ترمیم‌کننده، ترکیبی از افزودنی فعال مانند دی‌اکسیرانها و یک افزودنی که اثر کاتالیزوری دارد، استفاده کرد [۴].

۴-۵ کاهش دهنده‌های بو

گاهی اوقات در فرایندهای پلیمری از مواد افزودنی مانند نرم‌کننده‌ها و بازدارنده‌های شعله استفاده می‌شود و بوی ناخواسته را در محصولات نهایی متصاعد می‌کنند که سبب محدود شدن کاربرد نهایی آن می‌شود. از این رو افزودنی ضدبو استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال، ترکیبات استری در پلیمر اتیل‌بوتیل‌استایرن یا کلر موجود در پلی‌وینیل‌کلرید در برخی از کاربردها نیازمند افزودنی ضدبو هستند. یک راه‌حل، استفاده از خوشبوکننده‌ی عطرهاست که راه‌حلی کوتاه‌مدت است، زیرا با از بین رفتن عطر، بوی بد آن برمی‌گردد. این روش می‌تواند در ایجاد جذابیت محصول نهایی مؤثر باشد. به‌عنوان مثال برخی از شرکت‌ها، برای کاربرد زیره‌ی کفش پلی‌یورتان از افزودنی‌های خوشبوکننده استفاده می‌کنند تا برای محصول نهایی جذابیت ایجاد کنند. در برخی از گریدهای پروفیل و صنایع ساختمانی که از پلی‌وینیل‌کلرید استفاده می‌کنند، استفاده از وانیل یا خوشبوکننده‌های ارزان برای حذف بوی ناخواسته‌ی آمیزه متداول است. راهکار دیگر استفاده از مواد جاذب بو است که با به دام انداختن یا کپسوله‌سازی مولکول‌های فرار، بوهای

نتیجه‌گیری

پیمانه اصلی در صنعت بازیافت شدیداً مورد توجه قرار دارد و نقش مهمی در افزایش مقاومت پلیمرها و بهبود ویژگی‌های آن‌ها ایفا می‌کند، اما مواد مورد استفاده و ترکیبات پیمانه اصلی باید به‌طور دقیق‌تر در نظر گرفته شوند تا اثرات آن‌ها کاملاً مشخص شود. بازیافت صنعتی است که باید به آن پرداخته شود، زیرا منابع حیاتی انسان در کره زمین بسیار محدود بوده و انسان باید در مصرف آن‌ها بسیار محتاط باشند. از جمله پلیمرهایی که در صنعت بازیافت بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان به PP، LDPE، HDPE و PET اشاره کرد. با استفاده از مقاوم‌سازی محصولات بازیافتی، می‌توان به افراد کمک کرد که برای مدت طولانی از آن استفاده کنند و این مسئله باعث می‌شود که منابع کمتری از بین بروند. این افزودنی‌ها ممکن است شامل عوامل جفت‌کننده (افزایش سازگاری مخلوط‌ها)، بهبوددهنده‌های ضربه (افزایش مقاومت ضربه‌ای پلیمر)، غیرفعال‌کننده‌های فلزی (جلوگیری از تخریب پلیمرها توسط یون‌های فلزی)، تنظیم‌کننده‌های جریان مذاب (افزایش جریان مذاب پلیمر)، ضداکسنده‌ها (جلوگیری از اکسایش پلیمر)، پیمانه اصلی‌های رطوبت‌گیر (جاذب رطوبت حین فرایند)، کاهش‌دهنده‌های بو، پایدارکننده‌ها و براق‌کننده‌های نوری و غیره باشند. استفاده از این مواد معمولاً برای بهبود ویژگی‌های خاص پلیمرها استفاده می‌شود. هم‌چنین افزودنی‌های پیمانه اصلی ممکن است باعث بهبود مقاومت مکانیکی، مقاومت حرارتی، مقاومت در برابر UV، استحکام و غیره در پلیمرها شوند. این بهبودها ممکن است از طریق استفاده از مواد افزودنی خاص، ترکیبات شیمیایی مناسب یا حتی تراکم مناسب مواد در پیمانه اصلی انجام شود.

آریل‌آمین‌ها با از بین بردن رادیکال‌های آزاد (مولکول‌های جدا شده از زنجیر پلیمری)، از اکسایش پلیمرها جلوگیری می‌کنند و ضداکسنده‌های ثانویه از جمله ترکیبات فسفیت و گوگرد با تجزیه‌ی مولکول‌های رادیکالی اکسیژن‌دار منتشر شده، آن‌ها را به محصولات پایدار تبدیل می‌کنند. محققان آلمانی تأثیر ضداکسنده‌ها را بر بازیافت پلیمری ضایعاتی که از مجموعه‌ای جداگانه از بسته‌بندی‌ها به‌دست آمده است، مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که مدول الاستیک و استحکام کششی در حضور ضداکسنده، کمی بهبود یافته درحالی‌که ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است [۳].

۴-۹ پیمانه‌های اصلی رطوبت‌گیر

با توجه به مرحله‌ی شستشو در مواد پلیمری بازیافتی، رطوبت بسیار زیادی در این مواد وجود دارد. هم‌چنین برخی از مواد خام پلیمری، پرکننده‌ها و رنگ‌دانه‌ها نیز به‌دلیل ماهیت قطبی ممکن است دارای رطوبت بالایی باشند. پیمانه اصلی رطوبت‌گیر به‌عنوان عامل خشک‌کننده و جاذب آب، برای حذف رطوبت در مواد خام پلیمری و بازیافتی از قبیل پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن (LDPE, LLDPE, HDPE) در فرایند تولید فیلم با روش دمش یا بادی، فرایند قالب‌گیری تزریقی و قالب‌گیری بادی کاربرد دارد. پیمانه اصلی رطوبت‌گیر می‌تواند با مشکلات ناشی از رطوبت که در طول فرایند تولید محصولات پلاستیکی ایجاد می‌شوند، مقابله کند. مزایای استفاده از پیمانه اصلی رطوبت‌گیر شامل کاهش و حذف نقص چشم ماهی و حباب، کاهش کدری، افزایش سرعت تولید، افزایش استحکام محصول، کاهش خوردگی اکسترودر و افزایش خواص مکانیکی است [۴].

مراجع

1. <https://insights.globalspec.com/article/14792/how-to-recycle-polymer>.
2. Geyer R., Jambeck J.R., Law K. L. Production, Use, and Fate of all Plastics Ever Made., *Science Advances*, 3, e1700782, **2017**.
3. Pfaendner, R., Additives to Upgrade Mechanically Recycled Plastic Composites., In Management, Recycling and Reuse of Waste Composites, *Woodhead Publishing*, 253-280, **2010**.
4. Ding Q., Zhu H., The Key to Solving Plastic Packaging Wastes: Design for Recycling and Recycling Technology., *Polymers*, 15, 1485, **2023**.
5. Akbari M., Zadhoush A., Haghighat M., PET/PP Blending by Using PP-g-MA Synthesized by Solid Phase., *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3986-3993, **2007**.
6. Geyer B., Lorenz G., Kandelbauer A. Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate)–A Review Focusing on Chemical Methods., *Express Polymer Letters*, 10, 559-586, **2016**.
7. Strangl M., Ortner E., Buettner A., Evaluation of the Efficiency of Odor Removal from Recycled HDPE Using a Modified Recycling Process., *Resources, Conservation and Recycling*, 146, 89-97, **2019**.
8. Strangl M., Fell T., Schlummer M., Maeurer A., Buettner A., Characterization of Odorous Contaminants in Post-Consumer Plastic Packaging Waste Using Multidimensional Gas Chromatographic Separation Coupled with Olfactometric Resolution., *Journal of Separation Science*, 40, 1500-1507, **2017**.
9. Zdiri K., Elamri A., Hamdaoui M., Harzallah O., Khenouss N., Brendlé J., Reinforcement of Recycled PP Polymers by Nanoparticles Incorporation., *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11, 296-311, **2018**.
10. Latkin C.A., Dayton L., Yi G., Balaban A., The (Mis) Understanding of the Symbol Associated with Recycling on Plastic Containers in the US: A Brief Report., *Sustainability*, 14.15, 9636, **2022**.
11. <https://www.plasticsforchange.org/blog/which-plastic-can-be-recycled>.
12. Geyer B., Lorenz G., & Kandelbauer A., Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate)–A Review Focusing on Chemical Methods., *Express Polymer Letters*, 10, 559-586, **2016**.
13. Güçlü G., Yalçınyuva T., Özgümüş S., Orbay M., Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry., *Thermochimica Acta*, 404, 193-205, **2003**.
14. Geyer B., Lorenz G., Kandelbauer A., Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate)–A Review Focusing on Chemical Methods., *Express Polymer Letters*, 10, 559-586, **2016**.
15. Awaja F., Pavel D., Recycling of PET., *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477, **2005**.
16. Kratofil Krehula L., Hrnjak-Murgić Z., Jelenčić, J., Study of Masterbatch Effect on Miscibility and Morphology in PET/HDPE Blends., *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29, 74-93, **2015**.
17. Clarke J., Clarke B., Freakley P.K., Sutherland I., Compatibilising Effect of Carbon Black on Morphology of NR–NBR Blends., *Plastics, Rubber and Composites*, 30, 39-44, **2001**.
18. Lindqvist K., Andersson M., Boss A., Oxfall H., Thermal and Mechanical Properties of Blends Containing PP and Recycled XLPE Cable Waste., *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 386-394, **2019**.

واژه‌های کلیدی:

واکس پلی اتیلن،
درجه شاخه‌ای بودن،
اکسایش،
پیوند غیر اشباع،
بلورینگی

بررسی ویژگی‌های ساختاری واکس‌های پلی اتیلن با طیف‌سنجی فروسرخ

مینا علیزاده‌ا قدم*

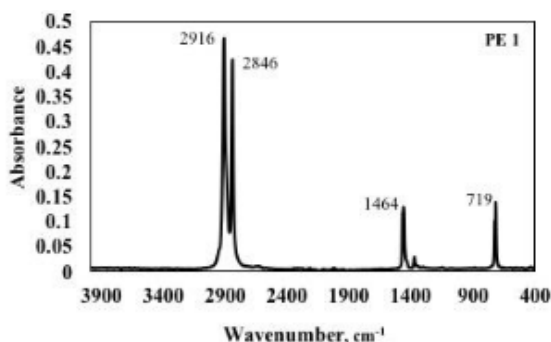
تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، پژوهشکده مواد پلیمری و
دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده ...

واکس‌های پلی اتیلن، اولیگومرهای اتیلن هستند که به دلیل خواص منحصر به فرد مانند بلورینگی بالا، خطی بودن و حلالیت کم در حلال‌ها در صنایع مختلفی از جمله الکتروتکنیک، لاستیک، نساجی، تولید کودها و... کاربرد دارند. طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) آزمونی ساده و رایج در شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی پلی اتیلن مانند تعیین ساختار، ترکیب شیمیایی و بلورینگی است. خواص فیزیکی واکس پلی اتیلن وابستگی زیادی به میزان شاخه‌ای بودن آن دارد. قله در 1378 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات تغییر شکل متقارن گروه‌های متیل است، برای تعیین تعداد شاخه‌ها و ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیل در ناحیه $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ و متیلن در ناحیه $720\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ برای شناسایی نوع شاخه‌ها استفاده می‌شود. جذب پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن و نیز گروه‌های کربونیل که به واسطه اکسایش واکس پلی اتیلن در ساختار آن وارد می‌شوند، بررسی شد. با تعیین ضریب جذب یا جذب مولی، ارتباط مقدار جذب با تعداد گونه‌های جذب کننده، طبق قانون بیر-لامبرت مورد مطالعه قرار گرفت. برخی روابط تجربی نیز بر مبنای طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته به منظور برقراری این ارتباط معرفی شدند. همچنین، ارزیابی بلورینگی واکس با جداسازی جذب دوگانه در محدوده $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ (مربوط به ارتعاشات گهواره‌ای متیلن) به جذب‌های مربوط به ناحیه بلورین و آمورف انجام شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_alizadeh@sut.ac.ir*



شکل ۱ طیف FTIR از نمونه واکس پلی اتیلن [۲].

گروه‌های کربونیل به ساختار واکس می‌شود. جذب‌های مربوط در جدول ۲ ارائه شده است.

در مراجع [۴،۵] نیز از جذب پلی اتیلن در عدد موجی 2019 cm^{-1} برای به‌هنجار کردن داده‌های جذب نسبت به ضخامت نمونه استفاده شده است.

۲ تعیین درجه شاخه‌ای بودن پلی اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ

نوع و میزان شاخه‌های کوتاه (SCBs) تأثیر بسزایی در خواص فیزیکی پلی اتیلن دارد. در پلی اتیلن خطی با چگالی پایین (LLDPE)، شاخه‌های کوتاه توسط کوپلیمره شدن اتیلن با ۱-اولفین‌ها در پیکره زنجیر اصلی ایجاد می‌شود و کومونومر ۱-اولفین تعیین‌کننده نوع شاخه کوتاه ایجاد شده است. تحلیل دقیق ساختار شاخه‌ای از طریق طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C NMR}$) قابل انجام است، اما استفاده رایج از آن دشوار است [۱۲]. با این روش می‌توان نوع و تعداد شاخه‌ها (تا شاخه هگزیل) را تعیین کرد. از سوی دیگر، استفاده از

۱ مقدمه

توسعه پویا در سنتز پلی اولفین‌ها با شکل‌گیری محصولات جانبی واکس‌ها (Waxes) همراه است. واکس‌های پلی اتیلن، اولیگومرهای اتیلن هستند که وزن مولکولی متوسط پایین‌تر از 10000 g/mol دارند. واکس‌های پلی اولفین، همچنین می‌توانند با سنتز مستقیم از اولفین‌ها و تخریب حرارتی پلی اولفین‌ها یا پسماند آن‌ها تولید شوند [۱]. واکس‌های پلی اتیلن به دلیل خواص منحصربه‌فرد مانند بلورینگی بالا، خطی بودن، حلالیت کم در حلال‌ها، سختی (Hardness) در دماهای بالا و فراهم نمودن روانی (Lubrication) در روغن‌های روان‌کاری و پوشش‌ها، به‌صورت تجاری در کاربردهای متنوعی از فرایندهای پلیمری استفاده می‌شوند. از جمله این کاربردها، می‌توان به صنعت الکتروتکنیک، صنعت لاستیک، فرایند کردن پلی (وینیل کلرید) (PVC)، تولید تغلیظ‌کننده‌های رنگ، جوهرهای چاپ، صنعت لاک و نساجی، اصلاح قیر و پارافین، آب‌گریز کردن سطوح چوبی و تولید کودها اشاره کرد [۱، ۲].

طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) احتمالاً رایج‌ترین ابزار در شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی پلی اتیلن مانند تعیین ترکیب شیمیایی، صورت‌بندی (Conformation) و بلورینگی است [۳]. شکل ۱ طیف FTIR از نمونه واکس پلی اتیلن را نشان می‌دهد که جذب‌های اصلی مربوط به ساختار پلی اتیلن در آن دیده می‌شود. جزئیات مربوط به این جذب‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

مورفولوژی و خواص فیزیکی نمونه پلی اتیلن وابستگی زیادی به میزان شاخه‌ای بودن آن (به‌خصوص شاخه‌های کوتاه (SCBs)) دارد. همچنین، اکسایش واکس‌های پلی اتیلن یکی از راه‌های اصلاح شیمیایی ساختار آن‌هاست که سبب ورود

جدول ۱ جذب‌های اصلی پلی اتیلن در منطقه فروسرخ [۲،۳].

توضیح	عدد موجی (cm^{-1})	گونه جذب‌کننده
ارتعاشات کششی نامتقارن	۲۹۱۹	متیلن
ارتعاشات کششی متقارن	۲۸۵۱	متیلن
ارتعاشات خمشی	۱۴۷۳، ۱۴۶۳	متیلن
ارتعاشات تغییر شکل متقارن	۱۳۷۸	متیل انتهای
ارتعاشات نوسانی (Wagging)	۱۳۶۸، ۱۳۵۲، ۱۳۰۴	متیلن آمورف
ارتعاشات نوسانی	۱۱۷۶	متیلن
ارتعاشات گهواره‌ای (Rocking)	۷۳۰، ۷۲۰	متیلن در ناحیه بلورین و غیر بلورین

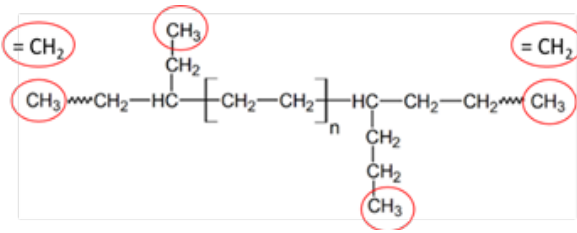
جدول ۲ جذب‌های مربوط به شاخه‌های آلکیل و گروه‌های غیر اشباع در پلی‌اتیلن [۱۱-۶].

گونه جذب کننده	عدد موجی (cm ⁻¹)	توضیح
شاخه متیل	۱۱۵۰	ارتعاشات نوسانی در فاز بلورین
شاخه متیل	۹۳۵	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه ایزوبوتیل	۹۲۰	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه بوتیل	۸۹۳	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه هگزیل	۸۸۸-۸۹۰	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه آلکیل طولانیتر از اتیل	۸۸۹-۹۰۳	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه اتیل	۷۷۰-۷۸۰	ارتعاشات گهواره‌ای متیلن
گروه کربونیل	۱۷۸۵، ۱۷۶۵، ۱۷۳۵، ۱۷۲۰، ۱۷۱۳	به ترتیب کربونیل متعلق به کربوکسیلیک اسید، کتون، استر، پراسید، لاکتون
ترانس وینیلن (Trans-vinylene)	۹۶۵	
وینیل انتهایی	۹۰۸	
متیلن آویزان در وینیلیدن (Vinylidene)	۸۸۸-۸۹۰	ارتعاشات تغییر شکل
ناحیه بلورین	۱۸۹۴	بلورینگی پلی‌اتیلن
متیلن آمورف	۱۰۸۰	ارتعاشات کششی

دو انتهای پیکره اصلی زنجیرهای پلی‌اتیلن باشد، بنابراین تعداد آن‌ها اندک بوده، جذبی را در طیف فرسرخ نشان نمی‌دهند. بنابراین، با کم کردن طیف این نمونه به‌عنوان طیف مرجع از طیف مربوط به نمونه مورد ارزیابی HPLDPE، می‌توان سهم جذب در بازه $1350-1369 \text{ cm}^{-1}$ را از طیف نمونه HPLDPE حذف کرد و جذب در ناحیه 1378 cm^{-1} را به‌تنهایی به دست آورد که در شکل ۲ (C) قابل مشاهده است؛ این طیف، طیف اختلافی نامیده می‌شود [۱۲].

با توجه به اینکه فرض می‌شود، در انتهای هر شاخه یا زنجیر جانبی یک گروه متیل قرار دارد (شکل ۳)، درجه شاخه‌ای بودن پلی‌اتیلن، (Branching Degree) BD، به‌صورت تعداد گروه‌های متیل در شاخه‌ها به ازای هر ۱۰۰ اتم کربن بیان می‌شود $\frac{n_{CH_3,branch}}{100C}$ متأسفانه، طیف‌سنجی فرسرخ نمی‌تواند گروه‌های متیل قرار گرفته در شاخه‌ها را از گروه‌های متیل موجود در دو انتهای زنجیر اصلی پلی‌اتیلن تفکیک کند (شکل ۳). زمانی می‌توان قله جذب در 1378 cm^{-1} را تنها به شاخه‌ها نسبت داد که تعداد متیل مربوط به زنجیر اصلی، به علت وزن مولکولی بالای نمونه پلی‌اتیلن ($M_n > 10^5$) کم و قابل‌توجه نظر باشد. اما

طیف‌سنجی فرسرخ (FTIR) برای مطالعه ساختار شاخه‌ای پلی‌اتیلن، به‌دلیل سادگی، سرعت و هزینه پایین، بسیار رایج است. در این روش، برای تعیین SCB، عموماً از عدد موجی حدود 1378 cm^{-1} ، که مربوط به ارتعاشات تغییر شکل (Deformation Band) متقارن گروه‌های متیل ($-CH_3$) است، طبق استاندارد ASTM D2238، استفاده می‌شود [۶، ۱۳]. به‌دلیل امکان تداخل با جذب مربوط به ارتعاشات نوسانی (Wagging) گروه‌های متیلن ($-CH_2-$) در بازه $1350-1369 \text{ cm}^{-1}$ ، می‌توان با استفاده از روش طیف اختلافی (Difference Spectrum) به کمک نمونه مرجع، تأثیر این ارتعاشات را حذف کرد. به‌عنوان مثال، طیف جذبی نمونه پلی‌اتیلن با چگالی پایین که در فشار بالا سنتز شده است (HPLDPE) در شکل ۲ (A) دیده می‌شود. مشخص است که قله‌ها در 1378 cm^{-1} و $1350-1369 \text{ cm}^{-1}$ با هم تداخل دارند و لازم است برای انجام محاسبات کمی روی قله در 1378 cm^{-1} ، سهم آن را از طیف به دقت جدا کرد. شکل ۲ (B) طیف نمونه پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) را نشان می‌دهد که در ناحیه 1378 cm^{-1} جذب ندارد. به دلیل نبود شاخه در نمونه HDPE، انتظار می‌رود گروه‌های $-CH_3$ تنها در



شکل ۳ طرحواره‌ای از زنجیر پلی‌اتیلن با شاخه‌های کوتاه؛ در انتهای هر شاخه یک گروه متیل قرار دارد. در دو انتهای زنجیر اصلی یک گروه متیل یا وینیل قرار دارد.

اگر در انتهای زنجیر اصلی، به جای گروه متیل، گروه وینیلی قرار داشته باشد (شکل ۳)، باید تعداد آن را از طریق قله جذب مربوط در طیف فروسرخ تخمین زد و تعداد متیل‌های زنجیر اصلی در رابطه ۱ را اصلاح کرد (رابطه ۳) [۱۴].

$$\frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C} = 2 \cdot \frac{(100 - 14)}{M_n} - \frac{n_{CH_2,main,chain,ends}}{100C} \quad (3)$$

همچنین اگر نمونه واکس پلی‌اتیلن خطی و بدون شاخه باشد، از تعداد گروه‌های متیل انتهایی می‌توان برای تخمین وزن مولکولی واکس استفاده کرد.

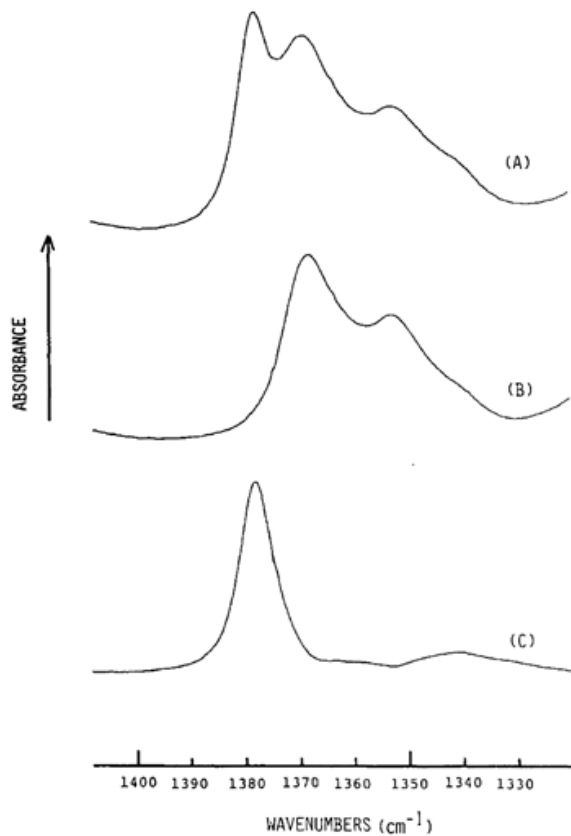
۲-۱ رابطه تعداد گروه‌های عاملی با میزان جذب

قانون بیر-لامبرت (Lambert-Beer) را می‌توان به صورت زیر بیان کرد (رابطه ۴) [۸]:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon C d \quad (4)$$

که در آن A ، مقدار جذب در قله جذب، I_0 ، شدت اشعه برخوردی به نمونه و I ، شدت اشعه عبوری از نمونه است [۱۴]. ϵ ، جذب مولی (Molar Absorptivity) یا ضریب جذب (Absorption Coefficient) با واحد $L/(mol \cdot cm)$ ، c ، غلظت گروه عاملی جذب کننده با واحد mol/L و d ، ضخامت نمونه با واحد cm است. برای نمونه در حالت محلول، عمقی از محلول است که در معرض عبور اشعه قرار دارد. به‌عنوان مثال برای پلی‌اتیلن، اگر m ، غلظت پلیمر در حلال با واحد g/L باشد، می‌توان تعداد کل (مول) گروه‌های متیل به ازای 100 (مول) اتم کربن را از رابطه زیر به دست آورد (رابطه ۵) [۸]:

$$\frac{n_{CH_3,total}}{100C} = \frac{1400 \cdot C}{m} \quad (5)$$



شکل ۲ جدا کردن قله جذب مربوط به ارتعاشات تغییر شکل متقارن گروه‌های متیل از ارتعاشات وگینگ گروه‌های متیلن در نمونه HPLDPE. طیف (A) HPLDPE، طیف (B) HDPE، اختلاف دو طیف (C) اختلاف دو طیف (A) - (B) [۱۲].

واکس‌های پلی‌اتیلن وزن مولکولی کمتر از 10000 دارند. در این صورت با تعیین \overline{M}_n پلیمر با روش‌های شناخته‌شده و با فرض اینکه در هر زنجیر پلی‌اتیلن دو گروه متیل (در دو انتها) وجود دارد، می‌توان تعداد متیل‌های زنجیر اصلی (به ازای هر 100 اتم کربن یا واحد تکراری متیلن $(-CH_2-)$ ، را $\frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C}$ تخمین زد. با کم کردن این مقدار از تعداد کل گروه‌های متیل (به ازای هر 100 اتم کربن)، $\frac{n_{CH_3,total}}{100C}$ که از جذب در ناحیه 1378 cm^{-1} به دست می‌آید، تعداد متیل‌های مربوط به شاخه‌ها (به ازای هر 100 اتم کربن)، $\frac{n_{CH_3,branch}}{100C}$ ، یا درجه شاخه‌ای بودن، BD ، تعیین می‌شود [۱۴] (روابط ۱ و ۲).

$$\frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C} = 2 \cdot \frac{(100 - 14)}{M_n} \quad (1)$$

$$BD = \frac{n_{CH_3,branch}}{100C} = \frac{n_{CH_3,total}}{100C} - \frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C} \quad (2)$$

برای هر دستگاه طیف‌سنج، ضریب $f_{1378/100C}$ باید به‌طور جداگانه معین شود. از طریق اندازه‌گیری‌های انجام‌شده روی هموپلیمرهای ۱-اولفین‌ها این ضریب تخمین زده شده است. در آزمایشگاه مرجعی که این استاندارد تدوین شده، برای گروه متیل انتهایی در آلکیل‌های بزرگ‌تر از پروپیل، این ضریب، $0/11 \text{ g/cm}^2$ تخمین زده شده است. از آنجا که گروه متیل مربوط به شاخه‌های متیل و اتیل قابلیت جذب بالایی در 1378 cm^{-1} دارد، برای تخمین صحیح غلظت کل گروه‌های آلکیل (شاخه‌ها)، لازم است از میزان شاخه‌های متیل و اتیل آگاهی داشت.

۲-۳ ارتعاشات تغییر شکل و راکینگ گروه متیل در پلی‌اتیلن و تعیین مقدار جذب مولی (ε)

برخی تحقیقات انجام‌شده نشان می‌دهد که استفاده از قله جذب 1378 cm^{-1} برای تعیین تعداد شاخه‌ها در پلی‌اتیلن با پیچیدگی‌هایی روبه‌رو است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، یکی از این پیچیدگی‌ها عدم توانایی این روش در تشخیص گروه متیل انتهایی مربوط به شاخه‌ها از گروه متیل واقع در دو انتهای زنجیر اصلی است. مسأله دیگر، وابستگی جذب مولی (ε) گروه متیل به طول شاخه کوتاه (SCB) است. در مطالب بخش‌های قبل، استاندارد ASTM D2238-22، ذکر شد $f_{1378/100C} = 0/11 \text{ g/cm}^2$ برای گروه متیل متعلق به آلکیل‌های بزرگ‌تر از پروپیل پیشنهاد شده و برای آلکیل‌های متیل و اتیل مناسب نیست.

در کار [۱۲]، با کوپلیمر کردن اتیلن و مونومرهای ۱-اولفین، LLDPE‌های با شاخه کوتاه دلخواه (متیل، اتیل، بوتیل، هگزیل یا ایزوبوتیل) سنتز شده و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. به‌عنوان مثال، برای نمونه LLDPE با شاخه اتیل، ابتدا از طریق تحلیل ^{13}C NMR نوع و تعداد شاخه به ازای ۱۰۰ اتم کربن مشخص شده است. سپس با اندازه‌گیری مقدار جذب در طیف فرسرخ در عدد موجی 1378 cm^{-1} ($A_{1378,LLDPE}$)، ارتباط بین مقدار جذب و تعداد شاخه اتیل تعیین شده است (شکل ۴ و رابطه ۹).

$$\frac{n_{CH_3,ethyl,branch}}{100C} = f_{1378/100C,ethyl} \cdot \frac{A_{1378,LLDPE}}{r_{LLDPE}d_{LLDPE}} \quad (9)$$

که r_{LLDPE} و d_{LLDPE} به‌ترتیب، چگالی (با واحد g/cm^3) و ضخامت (با واحد cm) نمونه فیلمی LLDPE حاوی شاخه اتیل هستند. (با واحد g/cm^2) ضریبی مربوط به گروه متیل انتهایی شاخه اتیل و عدد موجی 1378 cm^{-1} است که قبلاً در ASTM D2238-22 معرفی شد. به‌طور مشابه، برای نمونه‌های LLDPE حاوی شاخه متیل، بوتیل، هگزیل و ایزوبوتیل نیز

برای فیلم جامد پلیمری، m همان چگالی نمونه (r) و d ضخامت فیلم در نظر گرفته می‌شود. اگر واحد چگالی g/cm^3 باشد، داریم (رابطه ۶):

$$\frac{n_{CH_3,total}}{100C} = \frac{1.4 \cdot C}{r} \quad (6)$$

با ترکیب روابط ۴ و ۶ داریم (رابطه ۷):

$$\frac{n_{CH_3,total}}{100C} = \frac{1.4 \cdot A}{erd} \quad (7)$$

که به‌طور خلاصه، A، مقدار جذب در قله جذب، e، جذب مولی با واحد $L/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ، α چگالی فیلم پلیمری با واحد g/cm^3 و d، ضخامت فیلم پلیمری با واحد cm است [۸].

۲-۲ تعیین تعداد گروه متیل در پلی‌اتیلن از مقدار جذب آن در حدود 1378 cm^{-1} ، طبق استاندارد ASTM

برای اندازه‌گیری مقدار جذب در حدود 1378 cm^{-1} و مرتبط کردن آن به تعداد گروه‌های متیل در نمونه پلی‌اتیلن، استاندارد ASTM D2238 در سال ۱۹۶۸ تدوین شد و آخرین به روز رسانی آن مربوط به سال ۲۰۲۲ است (ASTM D2238-22) [۱۳]. در این استاندارد، برای رفع تداخل جذب گروه‌های متیل (در 1378 cm^{-1}) و متیلن (در 1368 cm^{-1} و 1352 cm^{-1}) در نمونه مورد ارزیابی از طیف‌های اختلافی استفاده می‌شود (که قبلاً در شکل ۲ مشاهده شد). پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) که تعداد گروه متیل آن بسیار کم (کمتر از ۰/۳ به ازای ۱۰۰ اتم کربن) باشد، به‌عنوان نمونه مرجع در نظر گرفته می‌شود.

بعلاوه، مطابق این استاندارد، قبل از اینکه بتوان جذب در 1378 cm^{-1} را مورد تحلیل کمی قرار داد، بایستی سهم جذب فاز آمورف پلی‌اتیلن در این عدد موجی حذف شود. جذب در 1304 cm^{-1} توسط گروه‌های متیلن آمورف در پلی‌اتیلن رخ می‌دهد [۷]. استفاده از طیف‌های اختلافی می‌تواند مقدار جذب در 1304 cm^{-1} را به‌طور مؤثری کاهش دهد. در ادامه، با یافتن رابطه بین جذب در 1378 cm^{-1} و 1304 cm^{-1} در طیف‌های اختلافی، مقدار اصلاح‌شده برای جذب در 1378 cm^{-1} برای زمانی که جذب در 1304 cm^{-1} به صفر برسد، محاسبه می‌شود. در این استاندارد برای تخمین تعداد گروه متیل به ازای ۱۰۰ اتم کربن، از ضریب $f_{1378/100C}$ (با واحد g/cm^2) استفاده می‌شود که می‌توان آن را برابر با $\frac{1.4}{e}$ در نظر گرفت (رابطه ۸).

$$f_{1378/100C} = \frac{1.4}{e} \quad (8)$$

۱۰۰ اتم کربن است. برای هر ۴ نمونه HPLDPE، ضریب میانگین یکسان برابر با ۰/۰۶۷ به دست آمد (جدول ۳).

در کار دیگری [۱۵] با اختلاط مقادیر مشخصی از پلی پروپیلن آمورف، پلی (۱- بوتن) آمورف و پلی (۱- هگزن) آمورف با پلی متیلن، به ترتیب، روابطی بین پارامتر قابلیت جذب در عدد موجی 1378 cm^{-1} ($\frac{A_{1378}}{rd}$) و تعداد گروه متیل مربوط به شاخه‌های متیل، اتیل و بوتیل، به ازای ۱۰۰ اتم کربن، پیشنهاد شده است. همچنین با اختلاط نرمال-اکتادکان (n-Octadecane) با پلی متیلن، رابطه‌ای برای به دست آوردن تعداد گروه متیل انتهای زنجیر اصلی یا گروه متیل مربوط به شاخه‌های طولانی، به ازای ۱۰۰ اتم کربن، به دست آمده است (روابط ۱۱-۱۴). اما از مقایسه این چهار رابطه با روابط ۷ و ۹، نمی‌توان مستقیماً مقداری برای جذب مولی ϵ_{1378} یا ضریب $f_{1378/100C}$ به دست آورد.

$$\frac{n_{CH_3, methyl, branch}}{100C} = \frac{1}{18.3} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (11)$$

$$\frac{n_{CH_3, ethyl, branch}}{100C} = \frac{1}{12.1} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (12)$$

$$\frac{n_{CH_3, butyl, branch}}{100C} = \frac{1}{9.31} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (13)$$

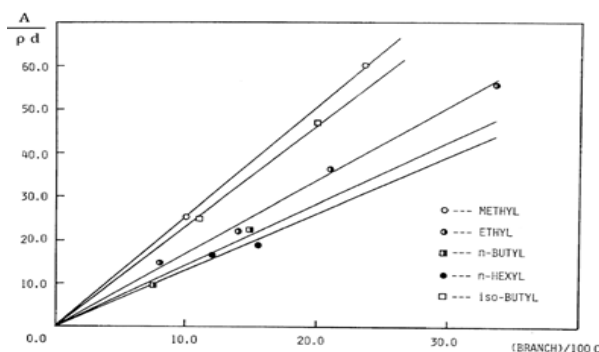
$$\frac{n_{CH_3, terminal, or, long, branch}}{100C} = \frac{1}{6.91} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (14)$$

مراجع [۱۶، ۱۷] به استناد همین مطالعه [۱۵]، از رابطه ۱۴ برای به دست آوردن درجه شاخه‌ای بودن (BD) پلی-اتیلن‌های با وزن مولکولی پایین، $M_w \approx 2000$ ، (واکس‌های پلی اتیلن) استفاده کرده‌اند. هر چند، این رابطه در مطالعه [۱۵] برای محاسبه تعداد گروه متیل انتهای شاخه‌های طولانی یا زنجیر اصلی پیشنهاد شده است.

جدول ۳ ضریب $f_{1378/100C}$ مربوط به گروه متیل در شاخه‌های آلکیل پلی اتیلن برای تخمین تعداد شاخه‌ها در هر ۱۰۰ اتم کربن [۱۲].

نوع شاخه	متیل	اتیل	پروپیل*	بوتیل	پنتیل**	هگزیل و بزرگتر***	ایزوبوتیل	HLDPE
$f_{1378/100C} \text{ (g/cm}^2\text{)}$	۰/۰۳۹	۰/۰۵۹	۰/۰۶۵	۰/۰۷۰	۰/۰۷۳	۰/۰۷۶	۰/۰۴۳	۰/۰۶۷
$\epsilon_{1378} = \frac{1.4}{f_{1378/100C}} \dots$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	۳۵/۹۰	۲۳/۷۳	۲۱/۵۴	۲۰/۰۰	۱۹/۱۸	۱۸/۴۲	۳۲/۵۶	۲۰/۹۰

* ضریب $f_{1378/100C}$ برای پروپیل، مقدار میانگین اتیل و بوتیل در نظر گرفته شده و از داده‌های آزمایشگاهی به دست نیامده است.
 ** ضریب $f_{1378/100C}$ برای پنتیل مقدار میانگین بوتیل و هگزیل در نظر گرفته شده و از داده‌های آزمایشگاهی به دست نیامده است.
 *** ضریب $f_{1378/100C}$ برای شاخه آلکیل بزرگتر از هگزیل برابر با مقدار آن برای هگزیل در نظر گرفته شده است.



شکل ۴ ارتباط بین تعداد شاخه متیل، اتیل، بوتیل، هگزیل و ایزوبوتیل به ازای ۱۰۰ اتم کربن در LLDPE و پارامتر قابلیت جذب در عدد موجی 1378 cm^{-1} [۱۲].

ضریب $f_{1378/100C}$ تخمین زده شد که در جدول ۳ قابل مشاهده است. جذب مولی ϵ_{1378} نیز از داده‌های $f_{1378/100C}$ ، با توجه به رابطه ۸، قابل محاسبه است.

در پژوهش [۱۲] همچنین، نمونه پلی اتیلن با چگالی پایین در فشار بالا (HPLDPE) سنتز شدند. به علت اعمال شرایط دمایی و فشاری متفاوت، درجه شاخه‌ای بودن (BD) این ۴ نمونه متفاوت بود. توزیع شاخه‌های متیل، اتیل، پروپیل، بوتیل، پنتیل و هگزیل و بزرگتر توسط $^{13}C \text{ NMR}$ تعیین شد. از طریق ضرایب $f_{1378/100C}$ به دست آمده در جدول ۳ و کسر عددی هر شاخه، ضریب $f_{1378/100C}$ میانگین برای هر نمونه HPLDPE محاسبه شد (رابطه ۱۰).

$$f_{1378/100C, average} = \bar{a} \frac{n_i}{n_t} f_{1378/100C, i} \quad (10)$$

که $f_{1378/100C, i}$ ضریب مربوط به هر شاخه، n_i تعداد هر شاخه به ازای ۱۰۰ اتم کربن و n_t تعداد تمام شاخه‌ها به ازای

جذب آن‌ها با گروه‌های عاملی دیگر جلوگیری کرد [۶] که در بخش ۳ به این موضوع پرداخته شده است. برای حذف سهم جذب متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی نیز می‌توان با به دست آوردن وزن مولکولی (M_n) پلیمر از آزمون‌های مناسب مانند سوانگاری نفوذ ژل (GPC)، تعداد متیل-های زنجیرهای اصلی را ارزیابی کرده و سهم جذب آن را در قله جذبی 888 cm^{-1} مشخص کرد (روابط ۱-۳ در ابتدای بخش ۲).

به‌عنوان جمع‌بندی از بخش ۲ می‌توان گفت: الف) قله جذبی در محدوده 1378 cm^{-1} مربوط به جذب متیل‌های شاخه‌ها و متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی در پلی‌اتیلن است. اگر شاخه‌های متیل و اتیل در نمونه پلی‌اتیلن حضور نداشته باشند یا اینکه تعداد آن‌ها از طریق روابطی مانند رابطه ۱۶ محاسبه شده و سهم جذبی آن‌ها از قله جذب 1378 cm^{-1} کم شود، از مقدار جذب باقی‌مانده 1378 cm^{-1} با ضریب $f_{1378/100C}$ میانگین (مانند عدد 0.11 g/cm^2 پیشنهادی در استاندارد ASTM D2238)، می‌توان تعداد کل متیل‌های مربوط به انتهایی شاخه‌های بوتیل و طولانی‌تر و انتهایی زنجیر اصلی را به کمک رابطه ۱۷ محاسبه کرد.

$$\frac{n_{CH_3, total}}{100C} = f_{1378/100C} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} \quad (17)$$

ب) قله جذبی در محدوده 888 cm^{-1} نیز می‌تواند مربوط به جذب متیل‌های انتهایی شاخه‌های بوتیل و بزرگ‌تر، متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی و گروه غیر اشباع وینیلیدن در پلی‌اتیلن باشد. اگر پیوند غیر اشباع وینیلیدن در نمونه پلی‌اتیلن وجود نداشته باشد یا توسط برم‌دار کردن نمونه، سهم جذبی آن از قله 888 cm^{-1} حذف شود (بخش ۳)، از مقدار جذب باقی‌مانده 888 cm^{-1} می‌توان تعداد کل متیل‌های مربوط به انتهایی شاخه‌های بوتیل و طولانی‌تر و انتهایی زنجیر اصلی را به کمک رابطه‌ای مانند رابطه ۱۵ محاسبه کرد.

۳ تعیین پیوندهای غیر اشباع پلی‌اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فرورسرخ

بسته به شرایط پلیمری شدن، پلی‌اتیلن می‌تواند در ساختار خود شامل ۶ نوع پیوند غیر اشباع باشد: (۱) وینیل، (۲) ترانس وینیلن، (۳) وینیلیدن، (۴) سیس وینیلن (Cis-vinylene)، (۵) پیوندهای دوگانه با ۳ جانشین آلکیل و (۶) پیوندهای دوگانه با ۴ جانشین آلکیل. پیوندهای غیر اشباع وینیل در عدد موجی 908 cm^{-1} ، ترانس وینیلن در عدد موجی 965 cm^{-1} و وینیلیدن در عدد موجی 888 cm^{-1} را می‌توان در طیف فرورسرخ پلی‌اتیلن شناسایی کرد [۸،۱۰]. میزان کلی غیر اشباع بودن همچنین از طریق

در برخی از تحقیقات روی LDPE و LLDPE، قله‌های جذب دیگری که به صورت مشخص تنها بیانگر یک نوع شاخه کوتاه هستند، معرفی شده است [۶،۱۲]. این قله‌ها مربوط به ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیل در ناحیه $1200-800 \text{ cm}^{-1}$ و متیلن در ناحیه $770-720 \text{ cm}^{-1}$ است. ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیل در شاخه متیل، بوتیل، هگزیل و ایزوبوتیل به ترتیب، در اعداد موجی 935 ، 893 ، 888 و 920 cm^{-1} جذب دارند. ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیلن نیز برای شناسایی شاخه اتیل در 770 cm^{-1} ثبت شده است. از مطالعه انجام‌شده در مرجع [۶]، می‌توان، برای مثال، روابط زیر را استخراج کرد،

$$\frac{n_{CH_3, hexyl, branch}}{100C} = 1.54 \cdot IA_{888, PE} \quad (15)$$

$$\frac{n_{CH_3, ethyl, branch}}{100C} = 0.153 \cdot IA_{770, PE} - 0.084 \quad (16)$$

که در آن $IA_{888, PE}$ و $IA_{770, PE}$ ، به ترتیب، انتگرال یا مساحت زیر قله جذب 888 cm^{-1} و 770 برای نمونه پلی‌اتیلنی با ضخامت

حدود 0.35 mm هستند. $n_{CH_3, hexyl, branch}$ و نیز $n_{CH_3, ethyl, branch}$

به ترتیب، تعداد متیل‌های انتهایی مربوط به شاخه‌های هگزیل و اتیل به ازای 100 اتم کربن هستند.

به دلیل نزدیک بودن قله جذب گروه بوتیل (در 893 cm^{-1}) و هگزیل (در 888 cm^{-1})، اگر این دو شاخه با هم در نمونه پلی‌اتیلن مثل LDPE حاضر باشند، تفکیک آن‌ها از طریق طیف‌سنجی فرورسرخ امکان‌پذیر نخواهد بود. همچنین از این تحقیقات [۶،۷،۱۱،۱۲] فهمیده می‌شود که متیل‌های انتهایی گروه‌های آلکیل طولانی‌تر از هگزیل نیز محدوده جذبی نزدیک 888 cm^{-1} دارد. بنابراین علاوه بر متیل‌های انتهایی شاخه‌های مربوط، متیل‌های زنجیر اصلی نیز می‌تواند در این محدوده، جذب داشته باشد. در پلی‌اتیلن‌های با وزن مولکولی بالا، به دلیل کمی تعداد، متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی سهم جذب ناچیزی خواهند داشت، اما در پلی‌اتیلن‌های با وزن مولکولی پایین، این سهم قابل توجه است. به علاوه، گروه‌های غیر اشباع وینیلیدن نیز در این ناحیه جذب دارند. بنابراین، هنگام تعیین درجه شاخه‌ای بودن (BD) (برای شاخه‌های بوتیل و بزرگ‌تر) توسط قله جذبی در محدوده 888 cm^{-1} ، بایستی ابتدا سهم جذبی متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی و گروه‌های غیر اشباع وینیلیدن از قله جذبی در محدوده 888 cm^{-1} حذف شود. البته، با برم‌دار کردن نمونه پلی‌اتیلنی که دارای گروه‌های غیر اشباع وینیلیدن، ترانس وینیلن یا وینیل است، می‌توان این گروه‌ها را اشباع کرد و از تداخل

قله جذب، از حاصلضرب مقدار جذب بیشینه (مقدار جذب در قله‌ی جذب) در پهنای باند در نصف جذب بیشینه (FWHM) به دست می‌آید. مزیت استفاده از انتگرال قله جذب، عدم وابستگی آن به تغییرات در شکل خط (Line Shape) است که متأثر از نحوه تجمع گروه‌های جاذب اشعه فرورسرخ است. بنابراین می‌توان برای ارزیابی مواد جامد از ترکیبات مایع نیز به‌عنوان مدل استفاده کرد. در این استاندارد، ترکیب مدل پیشنهادی، محلول ۲ و ۳-دی‌متیل-۱-بوتادی‌ان (۲،۳-dimethyl-1,3-butadiene) در دی‌سولفید کربن است که دارای ۲ گروه وینیلیدن در هر مولکول است. بنابراین، با معلوم بودن غلظت گروه وینیلیدن، $C_{\text{vinylidene}}$ (با واحد mol/l)، ϵ_{888} (با واحد $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) از رابطه ۴ معرفی شده در بخش ۲-۱ قابل حصول است.

$$\epsilon_{888} = \frac{A_{\text{model}}}{C_{\text{vinylidene, model}} d_{\text{model}}} \quad (18)$$

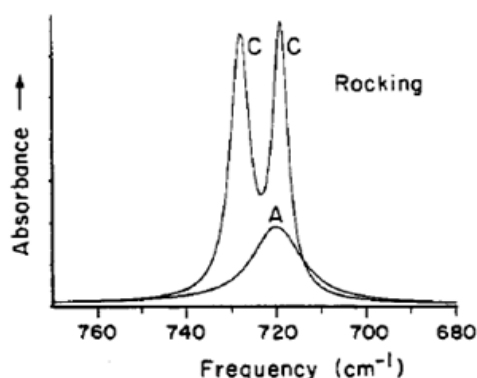
در گام بعدی برای تخمین تعداد گروه وینیلیدن در نمونه پلی‌اتیلن، ابتدا بایستی در طیف جذب مربوط، سهم وینیلیدن از سهم گروه متیل در قله جذب 888 cm^{-1} جدا شود. مطمئن‌ترین روش آن است که طیف نمونه پلی‌اتیلن برم‌دار شده را به‌عنوان طیف مرجع از طیف اصلی نمونه پلی‌اتیلن کم کرد. ضخامت این دو نمونه فیلمی نباید بیش از ۲٪ با هم اختلاف داشته باشند. برم‌دار کردن نمونه، پیوند غیر اشباع وینیلیدن را از بین می‌برد اما در جذب مربوط به گروه متیل بی‌تأثیر است. در طیف اختلافی حاصل، جذب در ناحیه 888 cm^{-1} ($A_{\text{diff, 888, PE}}$) تنها متأثر از پیوندهای غیر اشباع وینیلیدن خواهد بود. در نهایت با معلوم

تیتراکردن با کلریدید (ICI) قابل تعیین است. همان‌طور که در بخش ۲-۱ اشاره شد، برای تعیین میزان گروه‌های عاملی از طریق طیف فرورسرخ، بر اساس قانون بیر-لامبرت، لازم است پارامتر جذب مولی ϵ معلوم باشد. به‌منظور تعیین ϵ_{908} ، ϵ_{965} و ϵ_{888} به ترتیب برای پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن در کار [۸]، از ترکیبات مدل که ساختارشان قابل مقایسه با ساختار پلی‌اتیلن است استفاده شد؛ به این صورت که تعدادی از هیدروکربن‌های غیر اشباع جامد با HDPE برم‌دار شده یا نرمال-هگزاتری‌اکتتان $(C_{36}H_{74})$ (n-hexatriacontane) مخلوط شد. با معلوم بودن میزان غیر اشباع بودن در ترکیبات مدل و ثبت طیف جذبی آن‌ها، مقادیر جذب مولی به دست آمدند (جدول ۴) [۸].

استانداردهای ASTM مربوط به تعیین پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن به ترتیب، D6248، D6248 و D3124 هستند [۱۰]. طبق استاندارد D3124، قله جذب در 888 cm^{-1} مشخصه گروه‌های وینیلیدن است که به‌دلیل ارتعاشات تغییر شکل پیوندهای C-H در گروه $=CH_2$ است. این پیوند با جذب در محدوده $903-889 \text{ cm}^{-1}$ که ناشی از ارتعاشات گروه‌های متیل انتهایی در گروه‌های آلکیل طولانی‌تر از اتیل است تداخل دارد. جذب قوی $C_{36}H_{74}$ در 895 cm^{-1} می‌تواند با جذب وینیلیدن در 888 cm^{-1} هم‌پوشانی داشته باشد، بنابراین برای تعیین ϵ_{888} مربوط به پیوند غیر اشباع وینیلیدن در کار [۸] در ترکیب مدل به جای $C_{36}H_{74}$ از HDPE برم‌دار شده استفاده شد. در استاندارد D3124، استفاده از انتگرال قله جذب به جای مقدار جذب در قله پیشنهاد شده است. تخمین خوب از انتگرال

جدول ۴ مشخصات پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن در طیف فرورسرخ پلی‌اتیلن.

مرجع	جذب مولی $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	عدد موجی (cm^{-1})	ساختار	پیوند غیر اشباع
[۸]	۱۲۲	۹۰۸	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	وینیل
[۱۸]	122 ± 7			
[۱۹]	110 ± 10			
[۸]	۱۶۹	۹۶۵		ترانس وینیلن
[۹، ۱۸]	100 ± 10			
[۸]	۱۲۹	۸۸۸		وینیلیدن
[۹، ۱۸]	158 ± 7			
[۱۹]	146 ± 10			



شکل ۵ جذب در ناحیه $720-730 \text{ cm}^{-1}$ برای نمونه پلی‌اتیلن متبلور شده از محلول. جذب‌های ناحیه بلورین (C) و آمورف (A) به صورت تفکیک شده ارائه شده است [۲۲].

جذب مجزا در $722, 723, 730 \text{ cm}^{-1}$ و 730 تفکیک کرد که جذب‌های 722 cm^{-1} ، 723 cm^{-1} مربوط به ناحیه بلورین (C) و جذب 730 cm^{-1} مربوط به ناحیه آمورف است (A) (شکل ۵). با ارزیابی مساحت زیر نمودار این قله‌ها، مطابق رابطه ۱۸ می‌توان بلورینگی (X_c) پلی‌اتیلن را تخمین زد.

$$X_c = \frac{IA_{722,PE} + IA_{730,PE}}{IA_{722,PE} + IA_{730,PE} + aIA_{723,PE}} \quad (18)$$

$IA_{722,PE}$ ، $IA_{723,PE}$ و $IA_{730,PE}$ انتگرال (مساحت زیر نمودار) جذب‌های جدا شده در $722, 723, 730 \text{ cm}^{-1}$ و 730 هستند. ضریبی برای در نظر گرفتن تفاوت قدرت جذب گروه متیلن در ناحیه بلورین و آمورف است که مقدار آن $1/2$ تعیین شده است. در مرجع [۲۲] همچنین، محدوده جذبی در ناحیه $720-730 \text{ cm}^{-1}$ با افزایش دمای پلی‌اتیلن مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده است که با ذوب شدن پلی‌اتیلن، این قله جذبی دوگانه به یک قله جذبی پهن یگانه که مشخصه ساختار نامنظم و آمورف است، تبدیل می‌شود.

جدول ۵ مشخصات جذبی برخی از محصولات اکسایش پلی‌اتیلن در طیف فروسرخ [۹].

محصول	کتون مزدوج (Conjugated Ketone)	کربوکسیلیک اسید (Carboxylic Acid)	کتون (Ketone)	استر (Ester)	پراسید (Peracid)	لاکتون (Lactone)
عدد موجی (cm^{-1})	۱۶۹۵	۱۷۱۳	۱۷۲۰	۱۷۳۵	۱۷۶۵	۱۷۸۵
جذب مولی، $e \cdot (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$		۶۸۰	۳۵۰	۵۰۰		۷۲۰

بودن ϵ_{888} و استفاده از رابطه ۴، غلظت گروه وینیلیدن در نمونه پلی‌اتیلن به دست می‌آید که توسط رابطه ۶ (معرفی شده در بخش ۲-۱)، به صورت تعداد گروه وینیلیدن به ازای ۱۰۰۰ یا ۱۰۰ اتم کربن در نمونه پلی‌اتیلن نیز قابل بیان است.

$$C_{\text{vinylidene,PE}} = \frac{A_{\text{diff,888,PE}}}{\epsilon_{888} d_{\text{PE}}} \quad (19)$$

$$\frac{n_{\text{vinylidene}}}{10000} = \frac{14 \cdot C_{\text{vinylidene,PE}}}{r_{\text{PE}}} \text{ or } \frac{n_{\text{vinylidene}}}{1000} = \frac{1.4 \cdot C_{\text{vinylidene,PE}}}{r_{\text{PE}}} \quad (20)$$

۴ تعیین گروه‌های کربونیل پلی‌اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ

اکسایش واکس‌های پلی‌اتیلن یکی از راه‌های اصلاح شیمیایی ساختار آن‌هاست که سبب ایجاد واکس‌های قطبی می‌شود و در محیط‌های امولسیون‌ی قابل استفاده است [۱،۲۰]. در اثر اکسایش پلی‌اتیلن محصولات کربونیل‌دار از جمله گروه‌های کتون، کربوکسیلیک‌اسید، استرها، لاکتون‌ها تشکیل می‌شوند که مشخصات جذبی آن‌ها در جدول ۵ مشاهده می‌شود. همچنین تشکیل پیوندهای دوگانه نیز در عدد موجی 1640 cm^{-1} گزارش شده است [۹].

۵ تعیین بلورینگی پلی‌اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ

طیف فروسرخ علاوه بر اینکه روشی برای ارزیابی ساختار شیمیایی ترکیبات است، می‌تواند اطلاعاتی از ویژگی‌های فیزیکی مواد نیز فراهم کند. طیف‌سنجی فروسرخ برای بررسی بلورینگی پلیمرها بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱]. در مرجع [۲۲]، جذب دوگانه مشاهده شده در محدوده $720-730 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به ارتعاشات گهواره‌ای متیلن در ناحیه بلورین و آمورف است (جدول ۱)، برای ارزیابی بلورینگی پلی‌اتیلن پیشنهاد شده است. این قله جذبی را می‌توان به ۳

۴ نتیجه گیری

برای شاخه‌های مختلف در عدد موجی متفاوتی رخ می‌دهند، برای تعیین نوع شاخه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. جذب پیوندهای غیراشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن مطالعه شده و ارتباط آن با میزان این پیوندها بیان شد. جذب گروه‌های کربونیل نیز که به واسطه اکسایش واکس‌ها در ساختار آن‌ها وارد می‌شوند، معرفی شد. در نهایت ارزیابی میزان بلورینگی پلی‌اتیلن توسط آزمون FTIR بررسی شد.

نحوه بررسی خواص شیمیایی و فیزیکی واکس پلی‌اتیلن با طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) بیان شد. از قله جذب در 1378 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات تغییر شکل متقارن گروه‌های متیل است، برای تعیین میزان کل شاخه‌ها در ساختار واکس پلی‌اتیلن استفاده شد. از آنجا که ارتعاشات گهواره‌ی گروه متیل در ناحیه $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ و متیلن در ناحیه $770\text{--}720\text{ cm}^{-1}$

مراجع

- Ciesińska W., Liszyńska B., Zieliński J., Selected Thermal Properties of Polyethylene Waxes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 1439-1443, **2016**.
- YETGİN S., Characterization of Lubricant Polyethylene Waxes, *European Journal of Technique (EJT)*, 10, 489-500, **2020**.
- Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., Polyethylene Characterization by FTIR, *Polymer Testing*, 21, 557-563, **2002**.
- Prasad A., A Quantitative Analysis of Low Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene Blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods, *Polymer Engineering & Science*, 38, 1716-1728, **1998**.
- Wang X., Han X., Ren F., Xu R., Bai Y., Porous Organic Polymers-Supported Metallocene Catalysts for Ethylene/1-Hexene Copolymerization, *Catalysts*, 8, 146, **2018**.
- Blitz J.P., McFaddin D.C., The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 13-20, **1994**.
- Cran M.J., Bigger S.W., Quantitative Analysis of Polyethylene Blends by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 57, 928-932, **2003**.
- de Kock R.J., Hol P.A.H.M., Bos H., Infrared Determination of Unsaturated Bonds in Polyethylene, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 205, 371-381, **1964**.
- Gardette M., Perthue A., Gardette J.L., Janecska T., Földes E., Pukánszky B., Therias S., Photo- and Thermal-Oxidation of Polyethylene: Comparison of Mechanisms and Influence of Unsaturation Content, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2383-2390, **2013**.
- Standard Practice for Determination of Structural Features in Polyolefins and Polyolefin Copolymers by Infrared Spectrophotometry, ASTM D5576-00, **2000**.
- Standard Test Method for Vinylidene Unsaturation in Polyethylene by Infrared Spectrophotometry, ASTM D3124-98, **2019**.
- Usami T., Takayama S., Identification of Branches in Low-Density Polyethylenes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Polymer Journal*, 16, 731-738, **1984**.
- Materials A.S.f.T., Standard Test Methods for Absorbance of Polyethylene Due to Methyl Groups I at 1378 cm⁻¹ Designation D2238-22, **2022**.
- Popov V.P., Branching of Low-Pressure Polyethylene, *Journal of Applied Spectroscopy*, 15, 1669-1670, **1971**.
- Teranishi K., Sugahara K., The Studies of the Branching and the Crystallinity in Polyethylene by Infrared-method, *Kobunshi Kagaku*, 23, 512-520, **1966**.
- Panin A.N., Sukhova T.A., Bravaya N.M., Triisobutylaluminum as Cocatalyst for Zirconocenes. I. Sterically Opened Zirconocene/Triisobutylaluminum/Perfluorophenylborate as Highly Effective Ternary Catalytic System for Synthesis of Low Molecular Weight Polyethylenes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39, 1901-1914, **2001**.
- Umare P.S., Rao K., Tembe G.L., Dhoble D.A., Trivedi B., Polyethylene Waxes: Catalytic Synthesis by Ti-Biphenolates, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44, 977-987, **2007**.
- Arnaud R., Moisan J.Y., Lemaire J., Primary Hydroperoxidation in Low-Density Polyethylene, *Macromolecules*, 17, 332-336, **1984**.
- Blom R., Follestad A., Noel O., Kinetics of Chain Transfer During Ethylene Polymerization with Chromium Oxide/Silica Catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 91, 237-249, **1994**.
- Jianyu Z., Yongjie Y., Jinsheng G., Jianhang X., Development of Oxidized Polyethylene Waxes, *Petroleum Science and Technology*, 18, 1077-1088, **2000**.
- Mallapragada S.K., Narasimhan B., Infrared Spectroscopy in the Analysis of Polymer Crystallinity, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1-16, **2022**.
- Hagemann H., Snyder R., Peacock A., Mandelkern L., Quantitative Infrared Methods for the Measurement of Crystallinity and its Temperature Dependence: *Polyethylene, Macromolecules*, 22, 3600-3606, **1989**.

واژه‌های کلیدی:

مواد مرکب بسیار پرشده،
رفتار جریان،
رفتار جریان،
رفتار شبه پلاستیک،
گرانروی

بررسی مروری بر عوامل تاثیرگذار بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده

علی ریاضتی*

تهران، کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش پلیمر

چکیده ...

مواد مرکب بسیار پرشده از دو جزء ماتریس پلیمری و پرکننده‌های مختلف با کسر وزنی بیشتر از ۳۰٪ تشکیل شده است و کاربرد فراوانی در سامانه‌های دفاعی و موتورهای هوا فضایی دارند. هریک از پودرهای فلزی باتوجه به خواص، نوع دانه‌بندی، نوع اندازه ذرات، مورفولوژی می‌توانند بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده تاثیرگذار باشند. بررسی سه نوع پودر فلزی، آلومینیوم، منیزیم و بور که بیشترین کاربرد را در ماده مرکب بسیار پرشده دارند، در این مطالعه انجام شده است. نتایج حاصل از بررسی رفتار جریان نشان داد که با افزایش اندازه ذرات جامد، محتوای پودرهای فلزی و هم‌چنین عامل شبکه‌کننده، گرانروی و تنش تسلیم دوغاب مواد مرکب افزایش می‌یابد و موجب می‌شود که خواص جریان یافتن دوغاب بدتر و عمر کاربری آن کوتاه‌تر شود. افزایش گرانروی به علت ذرات جامد ریزتر و افزایش وزن مولکولی و تشکیل اتصالات عرضی در ساختار پیش‌پلیمر است. گرانروی دوغاب مواد مرکب با افزایش سرعت برشی کاهش می‌یابد و رفتار غیرنیوتنی شبه‌پلاستیک را از خود نشان می‌دهد و مقدار آن به سرعت و زمان نیروی برشی اعمال شده بستگی دارد. ترکیب پودر فلزی بور با پودر منیزیم و یا آلومینیوم می‌تواند تا حد زیادی رفتار جریان ماده مرکب بسیار پر شده را بهبود بخشد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

li.riazati77@yahoo.com

۱ مقدمه

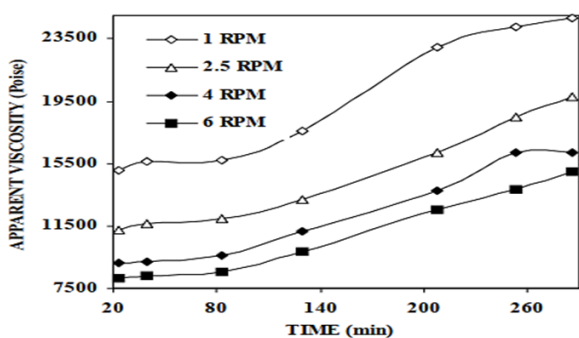
مواد مرکب موادی هستند که از دو یا چند جزء تشکیل شده‌اند که یک فاز آن ماتریس پیوسته و فاز دیگر متفرق ناپیوسته است [۱]. مواد مرکب بسیار پرشده یا تعلیقی‌های غلیظ معمولاً پلیمرهایی با کسر حجمی زیادی از پرکننده‌های ذرات (آلی یا غیرآلی) هستند که در غلظت‌های بالای ۳۰٪ اضافه می‌شوند و می‌توانند ذرات ماکرو، میکرو یا نانو باشند. این ذرات می‌توانند دارای تنوع گسترده‌ای از ترکیب شیمیایی، شکل، اندازه و توزیع اندازه باشند. افزودنی‌هایی که با پلیمر و پرکننده‌ها مخلوط می‌شوند به‌طور قابل توجهی بر رفتار جریان مواد مرکب تأثیر می‌گذارند [۲]. مواد مرکب بسیار پرشده مخلوطی متشکل از یک سامانه ناهمگن است که از سه ماده مختلف حامل یا اتصال‌دهنده پلیمری، اکسیدکننده جامد و افزودنی‌های فلزی است که درصد اجزای تشکیل‌دهنده به تناسب کاربرد برای هر ماده مرکب متفاوت است. بنابراین، رفتار جریان به این مواد و خواص آن‌ها بستگی دارد [۳-۵]. پلی‌بوتادی‌ان با گروه انتهایی هیدروکسیل (HTPB)، پلیمری با وزن مولکولی پایین است که در صنایع مختلف و به عنوان پیش‌پلیمر در سامانه‌های حامل استفاده می‌شود [۶،۷]. در حال حاضر در سراسر جهان مواد مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB پرمصرف‌ترین ماده برای استفاده در سامانه‌ها و پرتابه‌های هوافضایی هستند [۸،۹]. فرمول‌بندی مواد مرکب بسیار پرشده بر پایه HTPB عموماً از یک بستر پلیمری چسبناک با بار جامد که شامل ۶۰٪-۲۰ پودرهای فلزی و ۶۰٪-۲۰ نمک‌های آمونیوم به‌عنوان اکسیدکننده هستند، تشکیل شده‌اند که پس از اختلاط کامل، در قالب یا ریخته‌گری تهیه می‌شود. [۱۰،۱۱]. مواد مرکب بسیار پرشده بسیار ویسکوز و یک ماده نیمه‌جامد هستند که رفتار جریان بسیار پیچیده‌ای را از خود نشان می‌دهند که این رفتار در حین انجام عملیات فرآورش نقش حیاتی را ایفا می‌کند. عوامل مختلفی مانند ترکیبات شیمیایی، فرایندهای ساخت مانند اکستروژن و اختلاط بر رفتار جریان تأثیرگذار بوده که به نوبه خود بر خواص سوزش سامانه‌های هوافضایی نیز تأثیر می‌گذارند. علاوه بر این، افزودن تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) که به‌عنوان یک عامل شبکه‌کننده عمل می‌کند، یک واکنش شیمیایی را ایجاد کرده و رئولوژی ماده مرکب را پیچیده‌تر می‌کند [۱۲].

رئولوژی مطالعه تغییر شکل و جریان ماده است که چگونگی جریان یک ماده در مواجهه با نیروی برشی، دما و زمان‌های مختلف را بیان می‌کند. جریان‌پذیری ماده با گرانیوی (η) اندازه‌گیری می‌شود [۱۳]. شناخت رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده به فرمول‌بندی و فرآورش آن‌ها کمک می‌کند.

زمانی که ذرات جامد در بستر یک سیال قرار می‌گیرند، رفتار جریان سامانه را تحت تأثیر قرار می‌دهند که این امر توسط تغییر در میدان جریان صورت می‌گیرد. خواص جریان دوغاب شاخص اصلی عملکرد فرآیند آماده‌سازی ماده مرکب است. دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده یک سامانه پلیمری بسیار پرشده است که در آن ذرات جامد با اندازه‌ها و اشکال مختلف در یک اتصال‌دهنده پلیمری پراکنده می‌شوند. دو مورد بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده نقش اساسی دارند: یکی تأثیر اجزای مواد مرکب که شامل سامانه اتصال‌دهنده و کسر جرمی و توزیع اندازه ذرات اکسند و پودرهای فلزی است. مورد دیگر تأثیر شرایط فرآیند شامل دمای مخلوط کردن، زمان و ترتیب افزودن اجزا است [۱۴]. در مواد مرکب‌های متداول، فاز ماتریس ماده پلیمری بوده و فاز متفرق که درصد کمتری دارد، معمولاً جامد و به‌عنوان پرکننده استفاده می‌شود. درحالی‌که در مواد مرکب بسیار پرشده، اتصال‌دهنده یا جزء پلیمری به‌عنوان جزء کمتر، و فاز پراکنده که همان بار جامد است، بیشترین درصد ماده مرکب را تشکیل می‌دهد. گرانیوی ماتریس یک عامل کلیدی است که باید بهینه شود تا بتواند فرآورش مواد و پراکنش ذرات را بهبود بخشد. انواع مختلف برهمکنش‌ها (ذره-ذره و ذره-ماتریس) برای تفسیر بهتر پدیده‌های ناشی از فرآورش توصیف شده‌اند. هنگامی که ذرات به ماتریس اضافه می‌شوند، به عنوان عوامل بازدارنده عمل می‌کنند که خطوط جریان فاز پیوسته را تغییر می‌دهند و تحرک زنجیره‌ها را محدود می‌کنند. در مواد مرکب بسیار پرشده ذرات به‌طور نزدیک بهم در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و باعث می‌شوند که برهمکنش ذره-ذره بر برهمکنش‌های ماتریس-ذره غالب شود. اصطکاک ثابت بین ذرات منجر به اتلاف انرژی می‌شود و بنابراین مخلوط گرانیوی بیشتری از خود نشان می‌دهد. از این رو، ناحیه خاصی از ذرات تأثیر عمده‌ای بر گرانیوی مخلوط دارد. از سوی دیگر، نحوه اختلاط برای رسیدن به پراکنش و توزیع باکیفیت ذرات در ماتریس به‌منظور به دست‌آوردن یک مخلوط همگن و خواص مطلوب از اهمیت خاصی برخوردار است [۱۵]. دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده ۱۰ تا ۱۵٪ محتویات مایع و ۸۵٪ محتویات جامد را تشکیل می‌دهد. گرانیوی دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده یک عامل مهم است که نه تنها تحت تأثیر ترکیبات فاز مایع ماده مرکب است، بلکه تحت تأثیر اندازه، محتوا، شکل و خواص سطحی پرکننده‌های جامد نیز است [۱۳]. فرایند اختلاط کامپوزیت‌ها در سه مرحله انجام می‌شود. در فاز پیش اختلاط تمام مواد به جز عامل شبکه‌کننده طی زمان مشخص مخلوط می‌شوند. در مرحله دوم تمام اجزای بار جامد و در مرحله پایانی

مختلف از ۴۰ تا ۹۰ °C رفتار غیر نیوتنی مستقل از زمان را نشان می‌دهد، اما با ادامه واکنش شبکه-شدن، جریان بیشتر و بیشتر به زمان وابسته می‌شود. شاخص تیکسوتروپیک را می‌توان عاملی برای نشان دادن این وابستگی در نظر گرفت. سیال تیکسوتروپیک جزء سیال‌های وابسته به زمان است؛ یعنی با اعمال نیرو در طول زمان، گرانیوی آن‌ها کاهش می‌یابد. دوغاب در تمامی دماها مقدار تنش تسلیم مشخصی را نشان می‌دهد. دوغاب ماده مرکب تا ۵ ساعت پس از افزودن عامل شبکه‌کننده در حدود ۵۰ °C به‌طور معمول قابل جریان است؛ که می‌تواند به‌عنوان دمای مناسب فرآورش دوغاب در نظر گرفته شود. دوغاب دارای یک رفتار جریان پیچیده با تیکسوتروپی و تنش تسلیم است و شاخص تیکسوتروپیک و تنش تسلیم حداقل مقادیر را در دمای مناسب نشان می‌دهد. این دمای بهینه با گذشت زمان به مقادیر کمتری تغییر می‌کند. تاثیر کلی افزایش تنش برشی یا گرانیوی با گذشت زمان است [۱۹].

ماهانتا (Mahanta) و همکارانش رفتار جریان یک ماده مرکب جامد را با نرخ بارگذاری ۸۶٪ و همراه عامل شبکه‌کننده TDI را بررسی کرده‌اند. گرانیوی دوغاب در محدوده دمایی ۶۰-۴۰ °C در زمان‌های متفاوت تا ۵ ساعت پس از پایان اختلاط (EOM) اندازه‌گیری شده است و شاخص‌های گرانیوی و شبه‌پلاستیک مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. گرانیوی نمونه دوغاب مواد مرکب بعد از اضافه کردن عامل شبکه‌کننده TDI در دماهای ۴۰، ۴۵، ۵۰ و ۶۰ °C هر یک در حمام آب گرم به‌صورت جداگانه اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌گیری گرانیوی دوغاب توسط دستگاه ویسکومتر بروکفیلد سری HADV2 با تیغه T-E و با سرعت برشی‌های ۱، ۲/۵، ۴ و ۶ rpm انجام می‌شود. شکل ۱ تغییرات گرانیوی دوغاب ماده مرکب با دمای نگهداری ۴۰ °C را در بازه‌های زمانی و سرعت برشی‌های متفاوت نشان می‌دهد [۲۰].

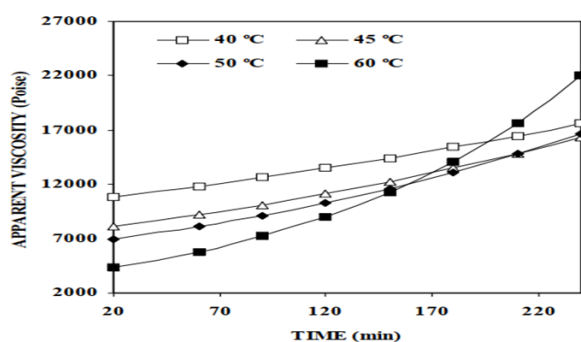


شکل ۱ تاثیر زمان و سرعت برشی بر گرانیوی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده [۲۰].

عامل شبکه‌کننده اضافه می‌شود. از آنجا که واکنش شبکه-کننده پس از اضافه کردن عامل شبکه‌کننده به مخلوط دوغابی آغاز می‌شود، زمان بهینه فرایند ریخته‌گری پس از اضافه کردن عامل شبکه‌کننده محدود می‌شود. در نتیجه با پیشرفت واکنش، گرانیوی سامانه افزایش می‌یابد. بالا رفتن سرعت افزایش گرانیوی می‌تواند باعث کاهش اطمینان‌پذیری و افزایش حباب و عیوب دیگر در دوغاب شود [۱۶]. دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده بر پایه HTPB باید در پایان اختلاط گرانیوی مناسبی داشته باشد تا ریخته‌گری به سهولت انجام گیرد. گرانیوی پایین دوغاب ماده مرکب جامد باعث همگن شدن مواد تشکیل‌دهنده در دوغاب ماده مرکب می‌شود [۱۷]. در سامانه‌های بسیار رقیق، پرکننده‌ها به اندازه‌ای از هم فاصله دارند که تعامل بین آن‌ها ناچیز است و رفتار جریان آن‌ها به شدت تغییر می‌کند. زمانی که غلظت بیش از ۱۵٪ افزایش می‌یابد، به یک رفتار جامد مانند نزدیک می‌شود که این رفتار نیز تابعی از شکل و اندازه ذرات است [۱۸]. شبه‌پلاستیسیته نقش مهمی در اختلاط و ریخته‌گری دوغاب ماده مرکب دارد. در هنگام اختلاط گرانیوی دوغاب در اطراف پره همزن با افزایش سرعت تغییر می‌کند. جریان مناسب مخلوط در فرآیند ریخته‌گری برای جلوگیری از ایجاد حفره‌ها (Voids) و سایر عیوب در مواد مرکب مدنظر است. علت آن این است که این عیوب می‌توانند سرعت سوزش ماده مرکب را افزایش دهند و منجر به افزایش ناگهانی فشار موتور و اختلال در عملکرد موتور شوند. بنابراین، شبه‌پلاستیسیته دلیل اصلی تعیین برخی عوامل اختلاط مانند هندسه همزن، تعداد همزن‌ها، زمان اختلاط، سرعت همزن، نوع و حداکثر توان همزن است. بهینه‌سازی این عوامل منجر به عملکرد اختلاط بهتری می‌شود. به‌منظور مناسب بودن رفتار شبه‌پلاستیک دوغاب ماده مرکب، فناوری‌های ریخته‌گری مختلفی مانند ریخته‌گری در خلأ و ریخته‌گری تحت فشار توسعه داده شده است. دوغاب مواد مرکب بسیار پر شده معمولاً دارای شاخص شبه‌پلاستیک (n) از ۱-۰/۶ است. ریخته‌گری در خلأ با دوغابی که دارای شاخص شبه‌پلاستیسیته ۱-۰/۸ است، گزارش شده است؛ بنابراین، توسعه دانش شبه‌پلاستیسیته دوغاب ماده مرکب با تغییرات درصد پودرهای فلزی بسیار مهم است [۱۳].

۲- عوامل تاثیر گذار بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پر شده ۲-۱ تاثیر دما

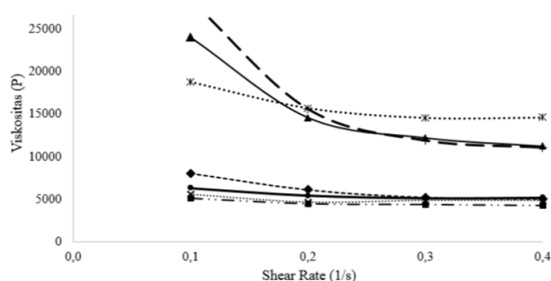
در مطالعه موتیا (Muthiah) و همکارانش مشخص شده است که دوغاب بلافاصله پس از افزودن عامل شبکه‌کننده در دمای



شکل ۳ رفتار افزایش گرانیوی ماده مرکب بسیار پر شده با گذشت زمان [۲۰].

۲-۲ تاثیر عامل سرعت برشی همزن و مدت زمان اختلاط

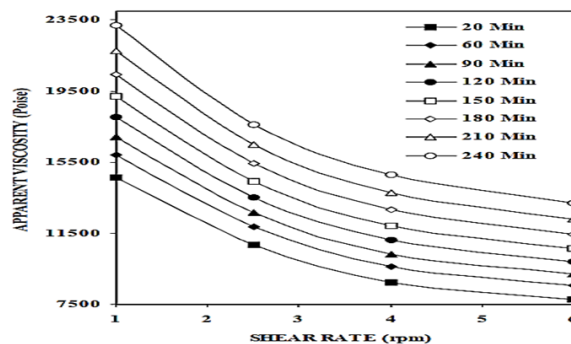
رستاسری (Restasari) و همکارانش تاثیر عامل سرعت برشی همزن و مدت زمان اختلاط ماده مرکب بسیار پر شده را مورد مطالعه قرار داده اند. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است گرانیوی در تمام ترکیب دوغاب ماده مرکب با افزایش سرعت برشی کاهش می یابد و رفتار شبه پلاستیک را نشان می دهد. این رفتار ناشی از ساختار مولکولی اتصال دهنده و چگالی فشردگی (Paking) پرکننده است. عوامل مختلفی مانند اندازه ذرات، برهم کنش بین ذرات نقش مهمی ایفا می کنند. با افزایش محتوای آلومینیوم، گرانیوی دوغاب ماده مرکب نیز افزایش می یابد. برای توضیح این روند، تاثیر اندازه ذرات آلومینیوم قابل توجه است. با محتوای اندک آلومینیوم توانایی جریان آلومینیوم همراه با اتصال دهنده، هنگام اعمال نیروی برشی بر روی آن، شاخص شبه پلاستیسیته و گرانیوی کم است. با افزایش مقدار آلومینیوم، برهم کنش بین ذرات آلومینیوم افزایش یافته و لخته ها (Flocs) را تشکیل می دهند. لخته ها جریان دوغاب ماده مرکب را مهار می کنند و گرانیوی افزایش می دهند. با افزایش سرعت برشی، لخته ها تجزیه و گرانیوی کمتر می شود و دوغاب شبه پلاستیک تر می شود [۱۳].



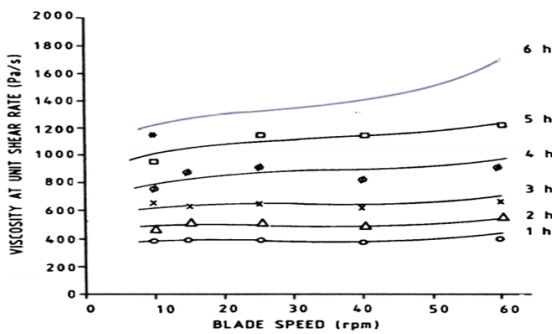
شکل ۴ نمودار گرانیوی در برابر سرعت برشی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده پس از اختلاط [۱۳].

نمایی از شکل کلی $\eta = ae^{bt}$ است که در آن a و b ثابت های تجربی هستند، اندازه گیری شده است [۲۰]. شکل ۲ روند تغییرات گرانیوی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده با دمای نگهداری 40°C تا زمان کهولت ۲۴۰ دقیقه را با سرعت برشی متفاوت نشان می دهد. با افزایش سرعت برشی، گرانیوی دوغاب کاهش می یابد. این رفتار نشان دهنده ماهیت شبه پلاستیسیته دوغاب ماده مرکب است. برای سیال غیر نیوتنی، چنین است که اگر گرانیوی با سرعت برشی کاهش یابد، میزان کاهش، شاخص شبه پلاستیک است. ماهیت شبه پلاستیسیته دوغاب بر حسب شاخص شبه پلاستیسیته بیان می شود که ویژگی فیزیکی ذاتی ماده است. جریان دوغاب بسیار بارگذاری شده با مدل سیال قانون توانی ($\eta = Kx^m$) اندازه گیری می شود که در آن شاخص شبه پلاستیک (m) و شاخص گرانیوی (K) است. برای شبه پلاستیک ها، m حدوداً بین ۰ و -۱ تغییر می کند [۲۰].

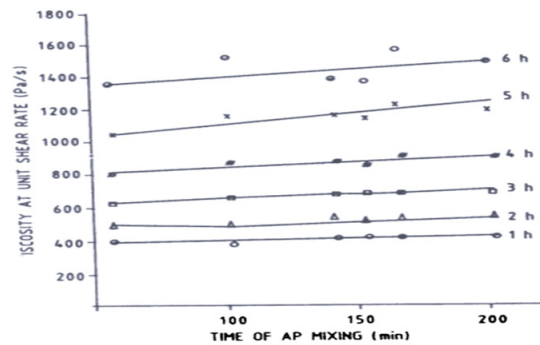
شاخص گرانیوی در دماهای مختلف برای دوغاب ماده مرکب نشان داده است که دوغاب مذاب در دمای پایین تر به رفتار نیوتنی نزدیک می شود و در دمای بالاتر رفتار غیر نیوتنی بیشتری دارد. علاوه بر این شاخص گرانیوی دوغاب صرف نظر از دما با گذشت زمان افزایش می یابد. این افزایش گرانیوی به دلیل واکنش شبکه شدن و ایجاد اتصالات عرضی در دوغاب ماده مرکب است. نقش دما بر واکنش شبکه شدگی بسیار مشهود است؛ با 10°C افزایش دما سرعت واکنش شبکه شدگی تقریباً قابل ملاحظه است. نگهداری دوغاب در دمای بالا باعث شبکه شدگی سریع و کاهش سرعت ریخته گری و همچنین عمر کاربری (Pot Life) می شود. تغییرات گرانیوی به عنوان تابعی از زمان برای دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده در شکل ۳ آورده شده است و نشان می دهد که گرانیوی اولیه نمونه در دمای نسبتاً بالا کمتر از بقیه دماها است، ولی با افزایش زمان شبکه شدگی، گرانیوی دوغاب به سرعت افزایش می یابد [۲۰].



شکل ۲ تاثیر سرعت برشی بر گرانیوی دوغاب ماده مرکب بسیار پر شده در فواصل زمانی مختلف [۲۰].



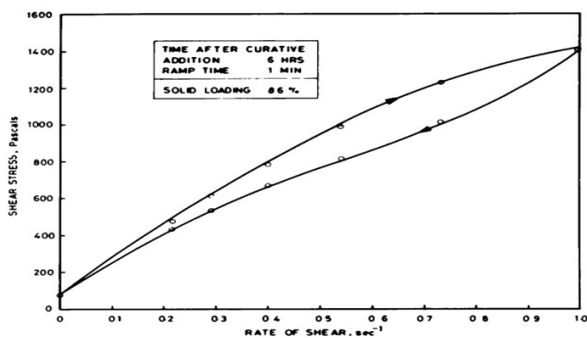
شکل ۶ تاثیر سرعت اختلاط بر گرانیوی ماده مرکب بسیار پرشده در سرعت برشی واحد [۲۱].



شکل ۵ تاثیر زمان اختلاط AP بر گرانیوی ماده مرکب بسیار پرشده در سرعت برشی واحد [۲۱].

مطالعه قرار داده‌اند. تأثیر بارگذاری جامد بر رفتار رئولوژیکی ماده مرکب بسیار پرشده حاوی آلومینیوم و تغییر بارگذاری جامد (۰-۷۸٪) با ثابت نگه داشتن مقدار آلومینیوم در ۱۸٪ و اثر زمان شبکه‌شدگی در شکل ۷ نشان داده شده است. بارگذاری جامد تا ۷۸٪، دوغاب رفتار نیوتنی را نشان می‌دهد و مقدار n برابر واحد است. از طرف دیگر در محدوده ۷۶-۸۷٪ بارگذاری جامد دوغاب رفتار ویسکوپلاستیک وابسته به زمان با n کوچک‌تر از یک داشته و مقدار محدود تنش تسلیم را نشان داده است. در مقادیر بالاتر از ۸۶٪، مشخصات تیکسوتروپی، طبیعت وابسته به زمان را نشان داده است. دوغاب تا مقدار بارگذاری جامد ۸۹٪ جریان پذیر بوده و بالاتر از آن به صورت کلوخه‌های ناهمگن و ناچسبیده دیده شده است [۲۲].

شکل ۸ تاثیر نسبت حجمی AP درشت به ریز را بر گرانیوی ماده مرکب بسیار پرشده را نشان می‌دهد. مشاهده شده است که گرانیوی ماده مرکب با محتوای AP ریز افزایش می‌یابد. حداقل گرانیوی زمانی ظاهر می‌شود که ذرات درشت و ریز در فشرده شدن باشند و گرانیوی با افزایش قطر ذرات کوچک‌تر بسیار افزایش می‌یابد [۲۲].



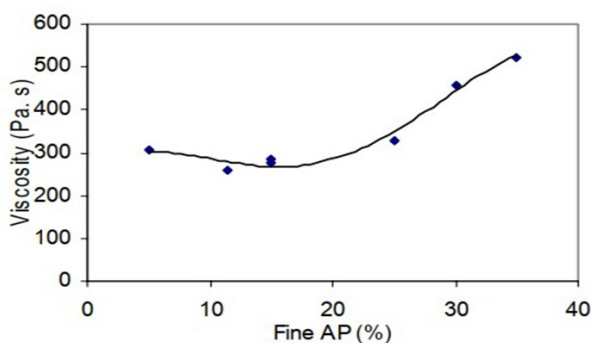
شکل ۷: رئوگرام دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده پس از افزودن شبکه‌کننده [۲۲].

موتیا (Muthiah) و همکارانش به مطالعه تاثیر سرعت و زمان اختلاط بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده پرداخته‌اند. زمان و سرعت اختلاط مستقیماً بر گرانیوی مواد مرکب تاثیر می‌گذارند؛ بنابراین، بهینه‌سازی این عوامل بر اساس نیازهای نهایی ماده مرکب از جمله سرعت سوزش، خواص مکانیکی و خواص جریان ضروری است. با توجه به عوامل جریان، زمان اختلاط دوغاب برای فرمول‌بندی می‌تواند ۱۸۰ دقیقه در سرعت اختلاط ۲۵-۱۸ دور در دقیقه ثابت نگه داشته شود و با افزایش زمان اختلاط واکنش شبکه‌شدن غالب می‌شود [۲۱]. تأثیر افزایش زمان اختلاط پس از افزودن ذرات نمک آمونیوم (AP) (حفظ زمان اختلاط پس از افزودن عامل شبکه‌کننده یکسان) بر گرانیوی در سرعت برشی واحد (۱ rpm) در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش زمان اختلاط به دلیل مرطوب شونده‌گی بهتر اتصال‌دهنده-پرکننده گرانیوی تمایل به کاهش دارد. همچنین، تمایل به افزایش گرانیوی از طریق کاهش اندازه ذرات نمک آمونیوم ناشی می‌شود. مشخص شده است فرمول‌بندی ماده مرکب‌ای که دارای ذرات ریزتر نمک آمونیوم است، افزایش گرانیوی بالاتری را از خود نشان می‌دهد. این تاثیرات متناقض باعث می‌شود که گرانیوی ثابتی در طول مرحله اولیه پخت وجود داشته باشد [۲۱].

تأثیر تغییر در سرعت اختلاط در شکل ۶ نشان داده شده است. شاخص گرانیوی بدون توجه به سرعت اختلاط در مرحله اولیه شبکه‌شدگی تا حدودی ثابت می‌ماند؛ اما با گذشت زمان، با تغییر سرعت اختلاط افزایش می‌یابد [۲۱].

۲-۳ تاثیر اندازه ذرات جامد

موتیا (Muthiah) و همکارانش تاثیر بارگذاری جامد حاوی ذرات آلومینیوم، اندازه ذرات نمک آمونیوم (AP) را بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده با عامل شبکه‌کننده TDI مورد

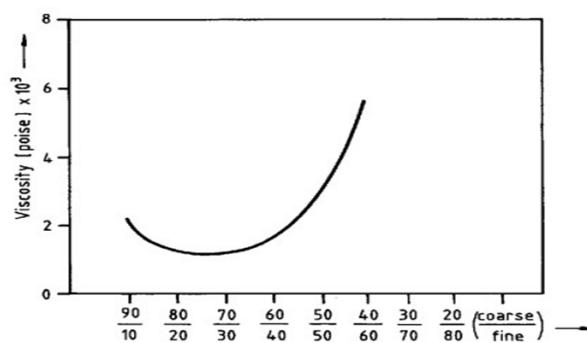


شکل ۹ تاثیر مقدار AP ریز بر گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده [۲۴].

بودن سطح ویژه AP افزایش می یابد [۲۵].

۲-۳-۲ تاثیر نانو و میکرو ذرات Al

در مطالعه پنگ و همکاران از دو ترکیب متفاوت برای تعیین نقش نانو Al بر گرانروی استفاده شده است. در ترکیب ۱ از ۱۲٪ HTPB، ۱۵٪ Al و ۱۰٪ نانو Al، ۷۱٪ AP با دو اندازه در محدوده ۱ تا ۵ میکرون و ۲٪ مواد تشکیل دهنده دیگر استفاده شده است. دمای اختلاط دوغاب ماده مرکب ۵۰ °C است. گرانروی ترکیب ۱ با افزایش زمان اختلاط به تدریج افزایش می یابد، اما با اضافه کردن نانو Al به ماده مرکب، گرانروی ترکیب ۲ با افزایش زمان اختلاط، بیش از ۷۰٪ افزایش می یابد. خواص جریان (گرانروی و تنش تسلیم) ذرات فلزی نانو Al در اتصال دهنده HTPB با نرم کننده DOS برای تعیین خواص فرآیند آماده سازی ماده مرکب بسیار پرشده استفاده شده است. گرانروی و تنش تسلیم پس از ۱، ۳ و ۵ ساعت اندازه گیری شده و نتایج در جدول ۱ آورده شده است. مشاهده شده است که گرانروی و تنش تسلیم دوغابها در مدت زمان ۱ ساعت تغییرات کمی داشته است (به ترتیب ۴/۹ Pa.s-۲۲/۳۸ Pa و ۳/۵-۹/۱۴) که ممکن است به دلیل گرانروی اتصال دهنده HTPB برای ته نشینی ذرات فلزی در دمای ۵۰ °C باشد [۲۶]. هنگامی که زمان نگهداری از ۱ به ۵ ساعت افزایش یافته است، گرانروی و تنش تسلیم هر دو به تدریج با گذشت زمان افزایش



شکل ۸ تاثیر نسبت حجمی AP درشت به ریز بر گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده [۲۳].

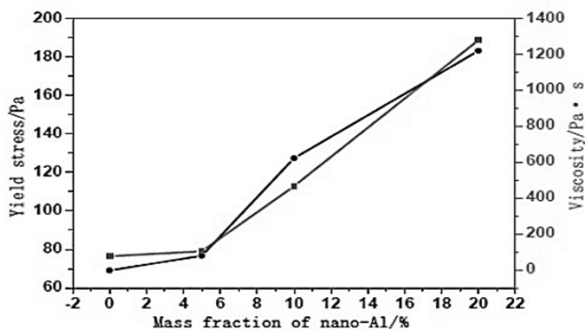
گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده با افزایش AP ریز تا ۲۵٪ کاهش می یابد اما AP ریز فراتر از ۲۵٪ گرانروی را به صورت نمایی افزایش می دهد. گرانروی دوغاب ماده مرکب به طور قابل توجهی با اندازه ذرات AP تغییر می کند. افزایش نمایی گرانروی وقتی مقدار AP ریز از ۲۰٪ از کل فرمول بندی عبور می کند، دیده می شود. وقتی مقدار AP ریز به ۳۵٪ می رسد گرانروی به سرعت افزایش یافته و باعث ایجاد مشکل در ریخته گری می شود. گرانروی دوغاب ماده مرکب پیش مخلوط شده با افزایش زمان کاهش می یابد. شکل ۹ نشان دهنده تاثیر AP ریز بر گرانروی دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده است [۲۴].

۲-۳-۱ تاثیر نانو ذرات AP

در ابتدا محتوای نانو ذرات AP در فرمول بندی ماده مرکب بسیار پرشده با بارگذاری ۸۶٪ به میزان ۱٪ حفظ می شود و بعد از آن به ۵٪ افزایش می یابد. داده های آزمایش گرانروی دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده نشان می دهد که گرانروی بعد از ۲ ساعت برای ترکیب ۱ با ۱٪ نانو ذرات AP، از ۸۶۴ Pa.s به ۱۰۸۸ Pa.s افزایش می یابد. ترکیب ۲ با ۳٪ نانو ذرات AP، از ۹۶۰ Pa.s به ۱۲۰۰ Pa.s و گرانروی ترکیب ۳ با ۵٪ نانو ذرات AP، از ۱۳۷۶ Pa.s به ۱۱۲۰ Pa.s در همان دما افزایش می یابد؛ بنابراین واضح است که با افزایش نانو ذرات AP، گرانروی به دلیل بالاتر

جدول ۱ مقایسه خواص پراکنش ذرات نانو Al در اتصال دهنده HTPB [۲۶].

۵ ساعت		۳ ساعت		۱ ساعت		نمونه
تنش تسلیم (Pa)	گرانروی (Pa.s)	تنش تسلیم (Pa)	گرانروی (Pa.s)	تنش تسلیم (Pa)	گرانروی (Pa.s)	
۹/۷	۲۶/۴	۹/۵	۲۳/۸	۹/۳	۲۲/۴	Al-1/HTPB
۱۵/۲	۴۴/۲	۱۳/۸	۳۵/۲	۱۲/۵	۳۳/۳	Al-2/HTPB



شکل ۱۰ تاثیر کسر جرمی مختلف ذرات آلومینیوم بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده [۲۹].

کرده است. نتایج نشان داد در حضور میکرو ذرات آلومینیوم با افزایش زمان، گرانروی به تدریج در حال افزایش است اما در نمونه دوم که از نانو ذرات آلومینیوم استفاده شده است گرانروی با سرعت بیشتری افزایش پیدا می کند [۲۸].

پنگ (Pang) و همکارانش تاثیرات کسر جرمی نانو ذرات آلومینیوم را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده مطالعه کرده اند و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نانو ذرات آلومینیوم، به دلیل مساحت سطح ویژه بسیار بزرگ ترشان، تأثیر قابل توجهی بر رفتار جریان ماده مرکب دارند [۲۹].

نتایج شکل ۱۰ نشان داده است که تنش تسلیم و گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده با افزایش کسر جرمی نانو ذرات آلومینیوم افزایش می یابد؛ که در نتیجه خواص جریان دوغاب بدتر شده و عمر کاربری کوتاه تر می شود. به ویژه زمانی که ۱۰٪ کسر جرمی نانو آلومینیوم به فرمول اضافه شود. در این مورد، فعل و انفعالات مقاوم در برابر اصطکاک در بین ذرات جامد و اتصال عرضی بین نانو ذرات آلومینیوم و HTPB افزایش می یابد. علاوه بر این، برای دوغاب حاوی ۲۰٪ کسر جرمی نانو آلومینیوم، گرانروی در ۲ ساعت به $2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ می رسد که دیگر نمی تواند جریان یابد. این پدیده را می توان به سطح ویژه بزرگ، مورفولوژی و خواص توزیع اندازه ذرات نانو آلومینیوم نسبت داد. نکته دیگری که باید به آن اشاره کرد این است که یک نقطه اوج در منحنی جریان ماده مرکب با بار ۵ تا ۱۰٪ کسر جرمی نانو آلومینیوم وجود دارد. افزایش کسر جرمی نانو ذرات آلومینیوم منجر به افزایش گرانروی دوغاب ماده مرکب می شود. افزایش تنش تسلیم و گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده را می توان به فضاهای بین نانو ذرات آلومینیوم نسبت داد که مقادیر زیادی از ماده مایع را جذب می کنند و به نوبه خود باعث کاهش فاصله نسبی ماده پرکننده جامد و افزایش برهم کنش اصطکاکی استاتیک می شود [۲۹].

می یابند. گرانروی و تنش تسلیم ذرات آلومینیوم متداول در دوغاب اتصال دهنده HTPB به طور قابل توجهی کمتر از دوغاب های حاوی نمونه های مختلف فلزی نانومتری است. دلیل آن را می توان به ضریب گرانروی نسبت داد که با کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد؛ بنابراین، می توان نتیجه گرفت که ذرات آلومینیوم میکرومتری می توانند به اندازه کافی در اتصال دهنده HTPB در مقایسه با افزودن پودر فلز نانومتری در اتصال دهنده HTPB پراکنده شوند. گرانروی مواد مرکب بسیار پرشده با ذرات نانو فلزی Al مشخص و از نتایج جریان دوغاب ماده مرکب در مدت زمان ۱ ساعت مشاهده شده است که خواص جریان دوغاب رفتار سیالات غیر نیوتنی شبه پلاستیک را نشان می دهد. ذرات نانومتری، زمانی که به مواد مرکب بسیار پرشده اضافه می شوند می توانند گرانروی دوغاب را به میزان قابل توجهی افزایش دهند. گرانروی و تنش تسلیم دوغاب ماده مرکب با ذرات آلومینیوم متداول (نمونه CP) به طور قابل توجهی کمتر از دوغاب ماده مرکب حاوی پودر فلز نانومتری است. خواص جریان دوغاب ماده مرکب (CP) منجر به بهبود خواص فرآیند و عمر کاربری می شود [۲۶].

لید (Lade) و همکارانش تعلیقی های مرکب با غلظت های مختلف ذرات نانو آلومینیوم (ANP) را برای بررسی رفتار جریان رقیق شونده برشی مورد تجزیه و تحلیل قرار داده اند. مدل های تجربی مختلفی برای توضیح رفتار ویسکوپلاستیک رقیق شونده برشی تعلیقی های مواد مرکب استفاده می شوند. مناسب ترین مدل برای تعلیقی ویسکوپلاستیک بسیار پرشده، مدل هرشل-بالکی است. گرانروی برشی صفر برای سیالات ویسکوپلاستیک وجود ندارد. با کاهش سرعت برشی، گرانروی برشی بی نهایت می شود، یعنی به مقدار مجانبی یکسان نمی شود. گرانروی برشی صفر مشاهده شده برای مذاب ها و تعلیقی های پلیمری در محدوده ویسکوالاستیک خطی است. در تنش برشی ثابت، گرانروی به طور قابل توجهی در کل مقیاس زمانی کاهش می یابد. از نتایج به وضوح مشاهده شده است که میزان و سرعت فروپاشی گرانروی به غلظت ANP در تعلیقی مواد مرکب بستگی دارد. این بدان معناست که پیکربندی ماتریس پلیمری به دلیل برش اعمال شده تغییر می کند. مقدار ANP تأثیر قابل توجهی بر رفتار تیکسوتروپیک تعلیقی های مواد مرکب دارد. گرانروی همه ترکیبات به صورت خطی در چارچوب زمانی معینی که برای مطالعه در نظر گرفته شده کاهش می یابد [۲۷].

مگی (Maggi) تأثیر اندازه ذرات آلومینیوم با دو اندازه میکرو و نانو آلومینیوم را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده بررسی

۲-۳-۳ تاثیر ذرات Mg

به کارگیری منیزیم در ماده مرکب بسیار پرشده به دلیل کم بودن نسبت هوا به سوخت (۳/۲۹) باعث بروز مشکلاتی می شود، اما به دلیل داشتن بازده احتراقی بالا حتی در فشار و دمای پایین، اهمیت پیدا می کند. از آنجایی که نقطه ذوب پودر منیزیم از پودر آلومینیوم و بور کمتر است، همیشه از آن به عنوان افزودنی های احتراق در این مواد مرکب استفاده می شود. ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه منیزیم در مقایسه با مواد مرکب حاوی سایر پودرهای فلزی، دارای سرعت سوزش متوسطی هستند. این ترکیبات نسبت به سایر ترکیبات حساسیت کمتری نسبت به اصطکاک و ضربه دارند [۱۱،۳۰].

لیائو (Liao) و همکارانش تاثیر ذرات منیزیم با اندازه و شکل های متفاوت آن را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده بررسی کرده اند. خواص پراکنش مخلوط منیزیم با نسبت های جرمی مختلف در جدول ۲ آمده است و نشان می دهد که گرانروی و تنش تسلیم دوغاب منیزیم / HTPB با ذرات کروی بسیار کمتر از دوغاب های درشت است و ذرات کروی می توانند بیشتر از ذرات درشت پراکنده شوند. با افزایش نسبت جرمی منیزیم، گرانروی و تنش تسلیم برای هر ذره ای که باشد تقریباً دو برابر افزایش می یابد [۳۱].

پنگ (Pang) و همکارانش تاثیر پودر منیزیم را بر رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده را بررسی کرده اند. خواص پراکنش دوغاب مخلوط منیزیم / HTPB پس از مدت زمان ۱، ۳ و ۵ ساعت اندازه گیری شده است و نشان می دهد که گرانروی و تنش تسلیم دوغاب در ۱ ساعت، ممکن است گرانروی HTPB در دمای °C ۵۰ با تنشینی ذرات منیزیم باشد. با افزایش زمان نگهداری از ۱ تا ۵ ساعت، ذرات ته نشین شده به هم متصل می شوند و در صورت تراکم دوغاب به صورت توده ای جریان می یابد. ذرات منیزیم کروی در HTPB نسبت به پودرهای فلزی

دیگر به سهولت پراکنده می شوند. گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه منیزیم، در مدت زمان ۱ ساعت پس از مخلوط شدن با سرعت برشی s^{-1} اندازه گیری شده و مشخص شده است که خواص جریان مواد مرکب، رفتار سیالات شبه پلاستیکی و غیر نیوتنی را نشان می دهد نتایج نشان داده است که ذرات کروی منیزیم می توانند در اتصال دهنده HTPB با گرانروی و تنش تسلیم نسبتاً کم در مقایسه با درشت پراکنده شوند. گرانروی و تنش تسلیم برای دوغاب ماده مرکب با ذرات کروی منیزیم کمتر از ذرات درشت است [۳۲].

۲-۳-۴ تاثیر ذرات B

افزایش محتوای بور در مواد مرکب یکی از اصلی ترین اهداف تحقیقاتی ماده مرکب بسیار پرشده حاوی بور به منظور تاثیر بر رفتار جریان است [۳۳]. در طبیعت، بور عمدتاً به شکل بورات مانند اسید بوریک، فلز قلیایی و فلزات قلیایی خاکی وجود داشته و عنصر بور به خودی خود در طبیعت وجود ندارد. پودر بور را می توان به بور بی شکل (آمورف) و بور بلوری تقسیم بندی کرد. از آنجاکه مقدار کمی B_2O_3 و H_3BO_3 روی سطح بور وجود دارد، این پودر را نمی توان مستقیماً در فرمول بندی استفاده کرد و باید اصلاح سطح بر روی آن انجام شود که با تجمع و پوشش پودر بور این امکان انجام می شود. پودر فلزی بور با توجه به بالاترین نسبت هوا به سوخت (۱۱/۱۲) در میان پودرهای فلزی، گرمای احتراقی بالاتری نسبت به آلومینیوم و منیزیم دارد و یک پودر منتخب برای موتورهای هوا فضایی است. ترکیب پودر فلزی بور با پودر منیزیم و یا آلومینیوم می تواند تا حد زیادی خواص جریان ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور را بهبود بخشد [۱۴،۳۰]. رفتار جریان ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور بر روند آماده سازی و قابلیت فرایند پذیری تاثیر می گذارد؛ بنابراین، برای تولید ماده مرکب با کسر جرمی زیاد از ذرات بور

جدول ۲ خواص پراکنش مخلوط منیزیم / HTPB با نسبت های جرمی مختلف [۳۱].

کسر جرمی های منیزیم	نمونه ها			
	۲/۳	۱/۱	۳/۲	۷/۳
ذرات کروی منیزیم (گرانروی Pa.s)	۵/۳۸	۹/۲۱	۲۶/۱۱	۱۳۷/۲۲
منیزیم / HTPB (تنش تسلیم Pa)	۴/۵۰	۷/۵۲	۱۴/۶۴	۲۰/۴۰
ذرات درشت منیزیم (گرانروی Pa.s)	۲۹/۲۱	۹۹/۸۹	۱۶۲/۱۳	۲۵۸/۶۸
منیزیم / HTPB (تنش تسلیم Pa)	۱۵/۴۲	۲۳/۳۳	۳۱/۳۸	۳۵/۲۱

منیزیم کروی به ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور می‌تواند به‌طور مؤثر عملکرد آماده‌سازی ماده مرکب و همچنین عملکرد اشتعال آن را بهبود بخشد [۱۴].

۲-۴ تأثیر ترتیب و توالی افزودن ذرات جامد Al و AP

نیر (Nair) و همکارانش به بررسی تأثیر ترتیب و توالی افزودن ذرات Al و AP بر رفتار جریان مواد مرکب بسیار پرشده پرداخته‌اند.

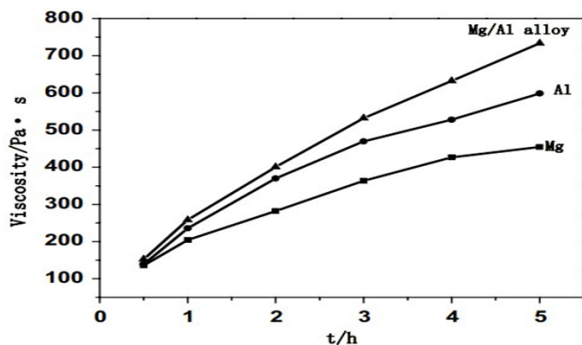
۱- ابتدا Al و سپس AP درشت در دو مرحله و به دنبال آن AP ریز در دو مرحله بافاصله زمانی ۱۰ دقیقه بعد از افزودن هر یک (Al+2C+2F)

۲- AP درشت در دو مرحله و به دنبال آن AP ریز در دو مرحله و سپس (Al+2C+2F+Al)

۳- نیمی از AP درشت سپس نیمی از AP ریز پس از آن باقیمانده AP درشت و AP ریز سپس Al در دو مرحله (C+F+C+F+2Al). عملیات پیش اختلاط در دمای °C ۴۰ انجام می‌شود. با توجه به نتایج، ترتیب (Al+2C+2F) کمترین گرانروی را برای AP درشت به ریز با نسبت ۲:۱ و ۳:۱ دارد و ترتیب (C+F+C+F+2Al) کمترین گرانروی را برای AP درشت به ریز با نسبت ۴:۱ دارد [۳۴].

۲-۵ تأثیر ریز ساختار رزین (HTPB)

خواص جریان پذیری در HTPB و خواص مکانیکی پلی‌یورتان به نسبت غلظت ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل در HTPB بستگی دارد. سه نوع پیکربندی برای ریزساختارهای HTPB وجود دارد. با افزایش محتوای وینیلی در ریزساختار HTPB گرانروی افزایش می‌یابد. با افزایش محتوای سیس و ترانس و کاهش محتوای وینیلی خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و درصد ازدیاد طول بهبود یافته و عمرکاربری افزایش

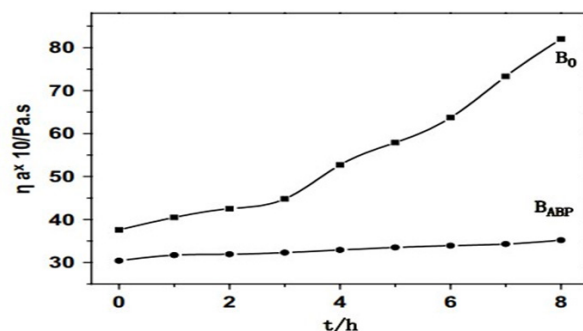


شکل ۱۲ تأثیر ذرات فلزی مختلف بر ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور با تغییر زمان [۱۴].

(بیش از ۴۰٪)، دوغاب با سطح دهی مناسب و جریان پذیری ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور، چالش‌های اصلی موجود در ماده مرکب است. دو مورد در رفتار جریان مواد مرکب بر پایه بور نقش اساسی دارند؛ یکی تأثیر اجزای ماده مرکب است که شامل سامانه اتصال‌دهنده و کسر جرمی و توزیع اندازه ذرات اکسند و سوخت‌های فلزی است. مورد دیگر تأثیر شرایط فرآیند است که شامل دمای مخلوط کردن، زمان، ساختار مخلوط و ترتیب اختلاط است [۳۱].

تأثیر ذرات بور بر گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده در دمای °C ۵۰ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مشاهده شده است که مقدار گرانروی و تنش تسلیم دوغاب بور تجمع‌یافته (B_{ABP}) با افزایش زمان در مدت ۳ ساعت به تدریج افزایش می‌یابد و اساساً یکسان است. درحالی‌که برای بور بی‌شکل (B_0)، با گذشت زمان مقدار گرانروی افزایش زیادی دارد و یک روند افزایشی غیرخطی را نشان می‌دهد و قبل از مدت زمان ۸ ساعت، گرانروی کمتر از ۱۰۰۰ Pa.s است [۱۴،۳۳].

برای بهبود عملکرد ماده مرکب بسیار پرشده، معمولاً مقدار مناسب پودر فلزی به فرمول‌بندی ماده مرکب (آلیاژ Mg، Al یا Mg/Al) اضافه می‌شود. تأثیر ۵٪ پودرهای مختلف فلزی بر رفتار جریان دوغاب ماده مرکب بسیار پرشده بر پایه بور مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مشاهده شده است که گرانروی ظاهری ماده مرکب حاوی فلزات مختلف با گذشت زمان افزایش می‌یابد. هنگامی‌که به مدت ۲ ساعت مخلوط شود، گرانروی ظاهری دوغاب حاوی پودر Al و ماده مرکب Mg/Al با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد و افزایش آلیاژ Mg/Al بیشتر است، درحالی‌که گرانروی ماده مرکب پودر Mg نسبتاً آرام افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل استفاده از پودر منیزیم کروی باشد. بنابراین، افزودن پودر



شکل ۱۱ تأثیر پودر فلزی بور بر گرانروی ماده مرکب بسیار پرشده [۱۴،۳۳].

می‌یابد. در حضور ریزساختار وینیلی بالا، توزیع وزن مولکولی گسترده شده و واکنش اتصالات عرضی سریع‌تر و بیشتر انجام می‌شود و عمر کاربری کاهش می‌یابد. به‌طور کلی افزایش محتوای ترانس موجب افزایش استحکام کششی، افزایش محتوای سیس موجب افزایش طول و افزایش محتوای وینیلی موجب افزایش گرانیوی می‌شود [۳۵].

۲-۶ تاثیر عامل شبکه‌کننده و اجزاء فاز پیوسته

مطالعات زیادی در زمینه‌ی تاثیر عامل شبکه‌کننده بر رفتار جریان انجام شده است. در مطالعه سکار تاثیر سه نوع عامل شبکه‌کننده، TDI، IPDI و HMDI توسط آزمون افزایش گرانیوی در طول واکنش پخت انجام شده است. گرانیوی دوغاب پلیمری در حال شبکه‌شدگی در مرحله پیش‌زل شدن، به‌طور مستقیم برافزایش زنجیر و شاخه‌دار شدن زنجیر تاثیرگذار است؛ بنابراین، افزایش گرانیوی ارتباط زیادی به سینتیک تشکیل شبکه یورتان در مرحله پیش‌زل شدن دارد [۳۶،۳۷]. سینتیک شبکه‌شدگی دوغاب ماده مرکب از طریق آزمون افزایش گرانیوی در حین واکنش شبکه‌شدن و تخمین ثوابت سرعت برای افزایش گرانیوی مطالعه می‌شود. رزین HTPB برای مواد مرکب بسیار پر شده از هزینه و سهولت فرآیند پذیری چندمنظوره است. به‌طور کلی عمر کاربری دوغاب ماده مرکب بر پایه HTPB که با TDI شبکه می‌شود، حدود ۴ تا ۵ ساعت است که برای تولید گرین کوچک و متوسط مناسب است، اما زمانی که گرین با اندازه بزرگ مورد نیاز باشد، افزایش عمر کاربری اهمیت می‌یابد. سریع‌ترین و بهترین راه‌حل، استفاده از عوامل شبکه‌شدگی با واکنش پذیری پایین مانند IPDI است که در همان حالت دارای عمر کاربری ۱۲ تا ۱۶ ساعت است [۳۷،۳۸]. مجموعه جدیدی از ترکیبات ماده مرکب ترکیبی با مخلوطی از تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) و ایزوفرون دی ایزوسیانات (IPDI) ساخته شده است تا تاثیر آن‌ها را بر فرآیند پذیری، خواص مکانیکی و بالستیکی مطالعه شود. اگر افزایش گرانیوی خیلی پایین باشد ممکن است باعث کلوخه شدن و توزیع غیریکنواخت ذرات اکسیدکننده در سراسر گرین شود. به‌کارگیری سامانه شبکه‌شدگی دوگانه متشکل از TDI و IPDI در حل این مشکل مؤثر است. داده‌ها نشان می‌دهد که ترکیبات ساخته شده بر اساس عامل شبکه‌شدگی دوگانه دارای عمر کاربری ۷-۸ ساعت هستند، افزایش گرانیوی از ۱۳۲۸۰ poise تا ۱۴۰۸۰ poise بعد از ۴ ساعت کاهش یافته، فرآیند پذیری روان دوغاب افزایش می‌یابد [۳۹].

۲-۷ تاثیر نسبت $NCO/OH=(r)$

سکار (Sekkar) و همکارانش تاثیر نسبت $NCO/OH=(r)$ را

۲-۸ تاثیر مقدار نرم‌کننده

جاوولکار (Jawalkar) و همکارانش با تغییر درصد نرم‌کننده به مطالعه رفتار جریان مواد مرکب بسیار پر شده پرداخته است. نرم‌کننده‌ها موجب افزایش جریان پذیری و انعطاف‌پذیری، هم‌چنین کنترل و تعادل وزن مولکولی و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) دوغاب مواد مرکب بسیار پر شده می‌شوند. با کاهش درصد نرم‌کننده، افزایش گرانیوی مخلوط خیلی محسوس می‌شود. DOA به‌عنوان یک نرم‌کننده با نفوذ بین مولکول‌های پلیمر و تضعیف نیروی چسبندگی بین آن‌ها و افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر، باعث کاهش گرانیوی می‌شود. افزایش گرانیوی مخلوط‌ها در مقادیر پایین نرم‌کننده به دلیل عدم تداخل و پوشش دهی نرم‌کننده است. کاهش گرانیوی در دمای بالا، عمدتاً به دلیل تحرک زنجیر HTPB است [۳۹،۴۰]. رستاسری (Restasari) و همکارانش با تغییر درصد نرم‌کننده به مطالعه رفتار جریان ماده مرکب بسیار پر شده پرداخته است. گرانیوی نسبی (η_{rel}) ترکیب Al/DOA در طول فرآیند شبکه‌شدگی که گرانیوی در زمان اندازه‌گیری تقسیم بر گرانیوی در پایان اختلاط است نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها اوج رفتار تیکستروویک را در ۱۵ دقیقه فرآیند شبکه‌شدگی دارند. این شباهت را می‌توان به ترکیب مشابه HTPB:TDI ۱:۱۴ نسبت داد. در سامانه HTPB-TDI-DOA گزارش شده است که استفاده از مخلوط TDI-۲،۴ و TDI-۲،۶ باعث گرانیوی کمتر برای مدت طولانی‌تری نسبت به استفاده از تنها TDI-۲،۴ می‌شود؛ زیرا واکنش پذیری TDI-۲،۶ کمتر از TDI-۲،۴ است [۴۱].

۳ نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده، نتایج حاصل از مطالعه رفتار جریان مواد مرکب بسیار پر شده به قرار زیر است:
۱ خواصی نظیر مورفولوژی، دانه‌بندی و توزیع اندازه ذرات می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی بر رفتار جریان تاثیر بگذارند.

۳ گرانروی دوغاب مواد مرکب با افزایش سرعت برشی کاهش می‌یابد و رفتار شبه‌پلاستیک را از خود نشان می‌دهد که این رفتار ناشی از ساختار مولکولی اتصال‌دهنده و چگالی فشردگی پرکننده است و گرانروی آن به سرعت و زمان نیروی برشی اعمال‌شده بستگی دارد.

۴ دوغاب مواد مرکب بسیار پرشده یک الگوی جریان وابسته به زمان را نشان می‌دهد. عوامل جریان تا حدی به پارامترهای عوامل مانند سرعت همزن و زمان چرخه اختلاط بستگی دارد. بلافاصله پس از افزودن عامل شبکه‌کننده در تمام دماهای ۴۰ تا ۹۰°C رفتار غیر نیوتنی تقریباً مستقل از خود نشان می‌دهد، اما با ادامه واکنش شبکه‌شدگی، جریان بیشتر و بیشتر به زمان وابسته می‌شود. سیالیت دوغاب با افزایش دما بلافاصله پس از افزودن عامل شبکه‌کننده افزایش یافته، اما با ادامه واکنش شبکه‌شدگی کاهش می‌یابد.

کاهش گرانروی عمدتاً توسط اندازه و شکل ذرات محدود می‌شود. اندازه ذرات بزرگ‌تر دارای رفتار جریان بهتری هستند و استفاده از این ذرات در مواد مرکب بسیار پرشده می‌تواند به وضوح قابلیت فرآورش مواد مرکب را بهبود بخشد. به‌طور کلی، هرچه ذرات کروی‌تر باشند، گرانروی آن کمتر است.

۲ با افزایش محتوای پودرهای فلزی، گرانروی و تنش تسلیم دوغاب مواد مرکب افزایش می‌یابد. برای توضیح این روند، تاثیر اندازه ذرات و کسر جرمی‌های آن قابل توجه است. افزایش گرانروی موجب می‌شود که خواص جریان یافتن دوغاب بدتر و عمر کاربری کوتاه‌تر شود و تا زمانی که پودرهای فلزی در ماتریس اتصال‌دهنده ادغام شود، مانند سیال نیوتنی و نزدیک به آن رفتار می‌کند. درحالی‌که با ادغام AP ریز و درشت و عامل شبکه‌کننده، رفتار دوغاب مواد مرکب از نیوتنی به غیر نیوتنی تغییر می‌کند. افزایش گرانروی به علت ذرات جامد ریزتر و افزایش وزن مولکولی و تشکیل اتصالات عرضی در ساختار پیش‌پلیمر است.

مراجع

- Rothberg H.S., Pietsch S., Schneider G.A. and Heinrich S., Fabrication of Highly Filled Composites with an Innovative Miniaturized Spouted Bed, *Processes*, 8, 521, **2020**.
- Bek M., Gonzalez-Gutierrez J., Kukla C., Pušnik Črešnar K., Maroh B. and Slemenik Perše, L., Rheological Behaviour of Highly Filled Materials for Injection Moulding and Additive Manufacturing: Effect of Particle Material and Loading, *Applied Sciences*, 10, 7993, **2020**.
- Muthiah R.M., Krishnamurthy V.N. and Gupta B.R., Rheology of HTPB Propellant. I. Effect of Solid Loading, Oxidizer Particle Size, and Aluminum Content, *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 2043-2052, **1992**.
- Bandgar B.M., Mukundan T., Muthiah R., Sharma K. and Krishnamurthy V.N., Rheological Characterization and Modeling of Composite Propellant Slurry, **2003**.
- Mahanta A.K., Dharmasakti I. and Pattnayak P.K., Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate, *Defence Science Journal*, 57, 435-442, **2007**.
- Zhang Q., Shu Y., Liu N., Lu X., Shu Y., Wang X., Mo H. And Xu M., Hydroxyl Terminated Polybutadiene: Chemical Modification and Application of These Modifiers in Propellants and Explosives, *Central European Journal of Energetic Materials*, 16, 153-183, **2019**.
- Quagliano Amado J.C., Ross P.G., Mattos Silva Murakami, L. and Narciso Dutra, J.C., Properties of Hydroxyl-Terminal Polybutadiene (HTPB) and Its Use as a Liner and Binder for Composite Propellants: A Review of Recent Advances, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 47, e202100283., **2022**.
- Lysien K., Stolarczyk A. and Jarosz T., Solid propellant formulations: A Review of Recent Progress and Utilized Components, *Materials*, 14, 6657, **2021**.
- Prasad C.H., Arunachalam V. and Ranganathan V., Effect of the Formulation of Ingredients and the Process Parameters on the Fracture Toughness of HTPB Based Composite Solid Propellant, *Journal of Energy and Chemical Engineering*, 2, 94-105, **2014**.
- John T, Studies on Burning Rates of Aluminum, Magnesium and their Alloy Based Fuel Rich Propellants for Integrated Rocket Ramjet Applications, M.Sc. *Thesis Poona University* (India), 108, **1988**.
- Athawale B.K, Studies on Fuel Rich Metallized Solid Rocket Propellants, Ph.D, Thesis Savitribai Phule Pune University (India), **1995**.
- Lade R., Wasewar K., Sangtyani R., Kumar A., Peshwe D. and Shende, Effect of Aluminium Nanoparticles on Rheology of AP Based Composite Propellant: Experimental Study and Mathematical Modelling, *Molecular Simulation*, 47, **2021**.
- Restasari A., Budi R.S. And Hartaya K., "Pseudoplasticity of Propellant Slurry with Varied Aluminium Content for Castability Development," *In Journal of Physics: Conference Series*, 1005, 012034, Iop Publishing, **2018**.
- Pang W., Boron-Based Fuel-Rich Propellant: Properties, Combustion, and Technology Aspects, *CRC Press*, US, **2019**.
- Rueda M.M., Auscher M.C., Fulchiron R., Périé T., Martin G., Sonntag P. and Cassagnau P., Rheology and Applications of Highly Filled Polymers: A Review of Current Understanding, *Progress in Polymer Science*, 66, 22-53, **2017**.
- Bandgar B.M., Mukundan T., Muthiah R., Sharma K. and Krishnamurthy V.N., Rheological Characterization and Modeling of Composite Propellant Slurry, **2003**.
- Erişken C., Göçmez A., Yilmazer Ü., Pekel F. and Özkar S., Modeling and Rheology of HTPB Based Composite Solid Propellants, *Polymer Composites*, 19, 463-472, **1998**.
- Kukla C., Duretek I., Gonzalez-Gutierrez J. and Holzer C., Rheology of Highly Filled Polymers, *Polymer Rheology*, 153-173, **2018**.
- Mahanta A.K., Dharmasakti I. and Pattnayak P.K., Rheological Behaviour of HTPB-based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate, *Defence Science Journal*, 57, 435-442. **1991**.
- Mahanta A.K., Dharmasakti I. and Pattnayak P.K., Rheological Behaviour of HTPB-Based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate, *Defence Science Journal*, 57, 435-442, **2007**.
- Muthiah R., Manjari R., Krishnamurthy V.N. And Gupta B.R., Rheology of HTPB Propellant: Effect of Mixing Speed and Mixing Time, *Defence Science Journal*, 43, 167-172, **1993**.
- Muthiah R.M., Krishnamurthy V.N. and Gupta B.R., Rheology of HTPB Propellant. I. Effect of Solid Loading, Oxidizer Particle Size, and Aluminum Content, *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 2043-2052. **1992**.
- Ke-Xi Y., Ze-Ming T. and Guo-Juan, W., Viscosity Prediction of Composite Solid Propellant Slurry, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 11, 167-169, **1986**.
- Iqbal M.M. And Liang W., Modeling of Composite Propel-

- lant Properties Based on Polymer Rheology, In 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 5252, **2006**.
25. Kumari A., Mehilal Jain S., Jain M.K. And Bhattacharya B., Nano-Ammonium Perchlorate: Preparation, Characterization, and Evaluation in Composite Propellant Formulation, *Journal of Energetic Materials*, 31, 192-202, **2013**.
26. Pang W.Q., Fan X.Z., Zhao F.Q., Zhang W., Xu H.X., Yu H.J., Xie W.X., Yan N. and Liu F.L., Effects of Different Nano-Metric Particles on the Properties of Composite Solid Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39, 329-336, **2014**.
27. Lade R., Wasewar K., Sangtyani R., Kumar A., Shende D. and Peshwe Effect of Aluminum Nanoparticles on Rheological Behavior Of HTPB-Based Composite Rocket Propellant, *Journal of Energetic Materials*, 37, 125-140, **2019**.
28. Maggi F., Curing Viscosity Of HTPB-Based Binder Embedding Micro and Nano-Aluminum Particles, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39, 755-760, **2014**.
29. Pang W.Q., Zhao F.Q., Deluca L.T., Kappenstein C., Xu H.X. and Fan X.Z., Effects of Nano-Sized Al on the Combustion Performance of Fuel Rich Solid Rocket Propellants. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 18, 197-206, **2016**.
30. Athawale B.K., Asthana S.N. and Singh H., Metallised Fuel Rich Propellants for Solid Rocket Ramjet: A Review, *Defence Science Journal*, 44, 269, **1994**.
31. Liao L.Q., Pang W.Q., Xu H.X., Li Y.H., Fan X.Z. and Shu A.M., Effects of Different Size and Shaped Magnesium Particles on The Properties for Fuel Rich Solid Propellant, *Advanced Materials Research*, 634, 1918-1921, **2013**.
32. Pang W., Fan X., Zhao F., Xu H., Zhang W., Yu H., Li Y., Liu F., Xie W and Yan N, Effects of Different Metal Fuels on the Characteristics for HTPB-based Fuel Rich Solid Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38, 852-859, **2013**.
33. Pang w., Fan x.; Xu H, Rheological Properties of Agglomerated Boron Particles in HTPB-Based Fuel-rich Propellant, *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 33, 84-87, **2010**.
34. Nair C. R., Prasad C. H.D.V and Ninan K N., Effect of Process Parameters on the Viscosity of AP/Al/HTPB Based Solid Propellant Slurry, *Journal of Energy & Chemical Engineering*, 1, **2013**.
35. Dey A., Khan M.A.S., Athar J., Sikder A.K. and Chattopadhyay S., Effect of Microstructure on HTPB Based Polyurethane (HTPB-PU), *J. Mater. Sci. Eng. B*, 5, 145-151, **2015**.
36. Sekkar V and Raunija T.S.K, Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethane Networks as Solid Propellant Binder-State of the Art, *Journal of Propulsion and Power*, 31, 16-35, **2015**.
37. Sekkar V and 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**.
38. Sekkar V., Ambika Devi K. and Ninan K.N., Rheo-Kinetic Evaluation on The Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1869-1876. **2001**.
39. Jawalkar S.N., Kurva R., Singh P.P. And Bhattacharya B., Influence of Bicurative on Processibility of Composite Propellant, *Defence Science Journal*, 57, 669, **2007**.
40. Jawalkar S.N., Ramesh K., Radhakrishnan K.K. and Bhattacharya B., Studies on the Effect of Plasticiser and Addition of Toluene Diisocyanate at Different Temperatures in Composite Propellant Formulations. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 549-554. **2009**.
41. Restasari A., Abdillah L.H., Ardianingsih R., Sitompul H.R.D., Budi R.S., Hartaya K. and Wibowo H.B., Thixotropic Behavior in Defining Particle Packing Density of Highly Filled AP/HTPB-Based Propellant, *Symmetry*, 13, 1767, **2021**.

سکوی ساخت و تولید هوشمند پلیمرها: مهندسی ژنوم مواد پلیمری

زینب سادات حسینی*

تهران، گروه فرایندهای پلیمری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

چکیده ...

مواد پلیمری با کارایی عالی، پایه و اساس توسعه فناوری سطح بالا و ساخت و تولید پیشرفته است. اخیراً، مهندسی ژنوم مواد پلیمری (PMGE) (Polymeric Material Genome Engineering) به عنوان سکوی اساسی برای ساخت و تولید هوشمند مواد پلیمری مطرح شده است. PMGE رشته‌ای نوظهور است که اصول طرح ژنوم مواد را با علم پلیمر ترکیب می‌کند تا کشف و توسعه مواد پلیمری جدید را تسریع بخشد. مفهوم PMGE ایجاد پایگاه داده جامعی از خواص پلیمر است که از هر دو روش محاسباتی و تجربی به دست آمده است. می‌توان از این پایگاه داده برای آموزش مدل‌های یادگیری ماشینی استفاده کرد که قادر است خواص پلیمرهای جدید را پیش‌بینی کند. به طور کلی، PMGE نشان‌دهنده گامی مهم به سمت تولید هوشمند مواد پلیمری با پتانسیل ایجاد انقلاب در این زمینه همراه با امکان توسعه سریع‌تر و کارآمدتر مواد جدید است. با این حال، توسعه PMGE هنوز در ابتدای راه است و بسیاری از مسائل، باقی مانده که باید مورد توجه قرار گیرد. در این بررسی، مفاهیم بنیادی PMGE و خلاصه‌ای از تحقیقات و دستاوردهای اخیر ارائه می‌شود، سپس مهم‌ترین چالش‌ها به همراه چشم‌انداز آینده ترسیم می‌شود. به‌طور خاص، این مطالعه بر رویکردهای پیش‌بینی خواص، از جمله رویکرد پروکسی و یادگیری ماشین متمرکز است و کاربردهای بالقوه PMGE یعنی کامپوزیت‌های پیشرفته، مواد پلیمری مورد استفاده در سامانه‌های ارتباطی و ساخت مدارهای یکپارچه الکترونیکی را مورد بحث قرار خواهد داد.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر،
ژنوم مواد،
هوش مصنوعی،
یادگیری ماشین

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

zeinabsadat_hosseini@modares.ac.ir

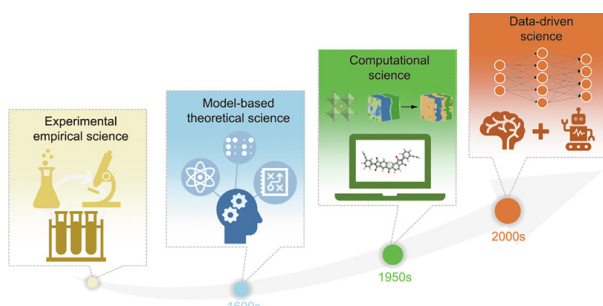
۱ مقدمه

چارچوب علم نظری مبتنی بر مدل، چارچوب علم محاسبات و چارچوب علم داده محور [۴،۳]، همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است.

اولین چارچوب نیاز به آزمون و خطا دارد که منجر به چرخه‌های تحقیقاتی طولانی برای کشف مواد می‌شود. در چارچوب دوم، قوانین علمی با جمع‌بندی‌های تجربی و ساخت مدل‌های فیزیکی کشف می‌شوند. در چارچوب سوم، حالات میکروسکوپی اتم‌ها یا مولکول‌ها توسط رایانه‌ها شبیه‌سازی می‌شود تا خواص ماکروسکوپی مواد به دست آید. با پیشرفت علم اطلاعات و هوش مصنوعی (Artificial Intelligence) (AI)، چارچوب چهارم در اوایل دهه ۲۰۰۰ پدیدار شد. تحقیقات مواد اکنون وارد عصر مبتنی بر داده (چهارمین چارچوب) شده است. این چارچوب رویکردی پژوهشی است که از الگوریتم‌ها برای تجزیه و تحلیل حجم زیادی از داده‌ها و یافتن قوانین بین آن‌ها استفاده می‌کند. برخلاف چارچوب دوم و سوم، چارچوب چهارم می‌تواند داده‌های ناشناخته را بر اساس داده‌های تجربی موجود استنباط و پیش‌بینی کند. ترکیب این چهار چارچوب باعث ظهور انواع مواد پیشرفته شده است. چارچوب چهارم بر اساس اهداف منتج از داده‌ها موجب تسریع تحقیقات مواد و کاهش هزینه از طریق سنتز مجازی، پیش‌بینی خواص و غربالگری می‌شود و در حال تبدیل شدن به چارچوبی انقلابی است [۵]–[۷]. علم کلان‌داده‌ها یکی از مبانی بین‌رشته‌ای گروه‌هایی نظیر بیوانفورماتیک، شیمی انفورماتیک و مواد انفورماتیک است. به‌عنوان دستاورد برجسته‌ای در بیوانفورماتیک، آلفا فولد ۲ (AlphaFold2) تا حدی در پیش‌بینی توالی‌ها و ساختارهای سه‌بعدی پروتئین‌ها از متخصصان دیگر پیشی گرفته است. در شیمی انفورماتیک، استفاده از هوش مصنوعی برای کشف داروهای جدید، روشی کارآمد و شناخته شده است. برخلاف بیوانفورماتیک و شیمی انفورماتیک، که در حال حاضر

در سال ۲۰۱۱، با ظهور مهندسی ژنوم مواد (Material Genome Engineering) (MGE) با هدف سرعت بخشیدن به کشف، طراحی و ساخت مواد، از طریق به‌کارگیری توان هم‌افزای تجربه، مباحث نظری و محاسبات در سامانه‌های یکپارچه و پرتوان، جوامع علمی و مهندسی به چالش و تحرک کشیده شد. در این رویکرد، مجموعه‌ای وسیع از داده‌های مواد را می‌توان تولید، تجزیه و تحلیل کرد و به اشتراک گذاشت؛ بدین ترتیب محققان می‌توانند ویژگی‌های اصولی مواد را شناسایی و زمان عرضه مواد جدید را به‌طور قابل توجهی کوتاه کنند. «مهندسی ژنوم مواد» موجب طراحی و ساخت مواد جدیدی می‌شود که مشکلات را حل می‌کند و رفاه اجتماعی را روز به روز بهبود می‌بخشد، نظیر کشف فلزات که عصر صنعتی شدن از دستاوردهای آن است و قبل از آن غیرقابل تصور بود. به‌طور مشابه، سازندگان رایانه‌های مکانیکی نمی‌توانستند افزایش بیشتر قدرت محاسباتی را که با توسعه مواد نیمه‌رسانا برای ترانزیستورها امکان‌پذیر می‌شود، تصور کنند. کسانی که روی رایانه هدایت آپولو کار می‌کردند، نمی‌دانستند که بیش از نیمی از جمعیت زمین در سال ۲۰۱۸ دستگاه‌هایی در کف دستان خود خواهند داشت که هزار برابر قدرت محاسباتی بیشتری نسبت به رایانه‌هایی که برای هدایت پروازهای فضایی ساخته شده، دارد. بدین ترتیب، به تدریج، کشف مواد و نبوغ مهندسی، مرزهای جدیدی را برای پیشرفت فناوری باز کرد [۲، ۱].

مشابه با تحولات گذشته، تلاش برای طراحی و کشف مواد جدید از طریق تحقیقات علمی، تحولات اجتماعی آینده را دیکته خواهد کرد. حسگرهای زیستی انعطاف‌پذیر می‌توانند در داخل بدن کاشته شوند و زمانی که کارشان انجام شد، به‌طور بی‌ضرر تخریب شوند. موادی که الکتریسیته ساکن و نیروی ترموالکتریک حاصل از فعالیت‌های روزانه را جمع‌آوری می‌کنند، می‌توانند برای تأمین انرژی دستگاه‌های الکترونیکی شخصی به کار روند. چاپگرهای سه‌بعدی می‌توانند کاشتنه‌ی استخوان یا لنزهای تماسی متناسب با بیمار را هنگام مراجعه بیمار به مطب، چاپ کنند. مواد ابررسانای پیشرفته می‌توانند موجب توسعه فناوری‌های اطلاعات کوانتومی برای سامانه‌های ارتباطی و رمزنگاری پیشرفته شود. این پیشرفت‌های بالقوه بر اساس تصورات کنونی ما از امکانات دستکاری دنیایی است که می‌توان آن را به شدت با توسعه مواد جدید تغییر داد [۱، ۲]. مواد با کارایی‌های عالی، پایه و اساس توسعه فناوری‌های سطح بالا و ساخت و تولید پیشرفته است. تاکنون، علم مواد چهار چارچوب داشته است: چارچوب (Paradigm) علم تجربی آزمایشگاهی،



شکل ۱ توسعه چهار چارچوب پژوهش در مواد: چارچوب‌های علم تجربی آزمایشگاهی، چارچوب علم نظری مبتنی بر مدل، چارچوب علم محاسبات و چارچوب علم داده محور.

عملکردی مورد نظر انجام می‌شود [۸].
 ۳ و ۴ بهینه‌سازی و تأیید. مواد پلیمری غربال‌شده برای تأیید قابلیت اطمینان نتایج غربالگری و بهینه‌سازی مدل پیش‌بینی، سنتز می‌شوند. علاوه بر این، محاسبات نظری با دقت بالا می‌تواند برای تأیید نتایج غربالگری استفاده شود [۸].

یکی از انواع راهبردهای پیش‌بینی شامل یافتن ویژگی‌های کلیدی است که می‌تواند خواص مواد را از طریق داده‌کاوی ارزیابی کند. ویژگی کلیدی قابل‌محاسبه‌ای به‌عنوان نماینده استخراج می‌شود. خواص ماکروسکوپی که به‌دست‌آوردن دقیق آن‌ها از محاسبات نظری دشوار است به متغیرهای نماینده قابل‌محاسبه تبدیل می‌شوند. سپس، مواد پلیمری را می‌توان با مقایسه متغیرهای نماینده مربوط غربال کرد. به‌عنوان مثال، شارما و همکاران [۱۲]. از شکاف انرژی ساختارهای پلیمری که به‌راحتی می‌توان با استفاده از نظریه تابع چگالی (Density Fourier Transform) (DFT) محاسبه کرد، استفاده کرد تا ولتاژ شکست و تلفات دی‌الکتریک را نشان دهد. آن‌ها با استفاده از ثابت دی‌الکتریک و شکاف انرژی به‌عنوان معیار غربالگری، مجموعه‌ای از دی‌الکتریک‌های پلیمری تمام آلی را به دست آوردند. راهبرد متغیر نماینده گاهی اوقات تجربی است، برای مثال، ژو و همکاران [۱۳]. داده‌های تجربی و محاسباتی موجود بیش از ۴۰۰ پلیمر را از پایگاه داده پلی اینفو (PolyInfo) تجزیه و تحلیل کرد. آن‌ها دریافتند که دمای تجزیه ۵٪ (T_{d5}) پلیمرها به انرژی تفکیک پیوند (Bond Dissociation Energy) (BDE) ضعیف‌ترین پیوند در ساختار پلیمر بستگی دارد، جایی که مقدار همبستگی پیرسون نزدیک به ۰/۷ است. بنابراین، BDE را می‌توان ویژگی‌ای کلیدی برای ارزیابی پایداری حرارتی مواد پلیمری در نظر گرفت. سپس، آن‌ها از ژنوم مواد پلیمری برای از بین بردن تضاد بین پایداری حرارتی بالا و انرژی پخت کم رزین‌ها استفاده کردند. شکاف انرژی محاسبه شده توسط DFT به‌عنوان نماینده قابل‌پردازش در نظر گرفته شد. با استفاده از مدل‌های پیش‌بینی ویژگی‌های کلیدی پیشنهادی، غربالگری دو مرحله‌ای برای به دست آوردن ساختار بهینه پلی (سیلان آریل استیلن (Poly (Silane Arylacetylene) (PSA) انجام شد. سپس، ساختار PSA حاوی ۲،۷-دی‌اتینیل نفتالین غربال شد. تأیید تجربی نشان داد که رزین PSA جدید دمای تجزیه حرارتی ۶۵۵ درجه سانتی‌گراد و آنتالپی پخت $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ را نشان می‌دهد که بیانگر خواص جامع عالی است. علاوه بر این، نسبت مدول توده به مدول برشی (K/G) می‌تواند برای نشان دادن چقرمگی پلیمرها استفاده شود. پس از محاسبه و غربالگری نماینده K/G برای چقرمگی و نماینده BDE برای پایداری

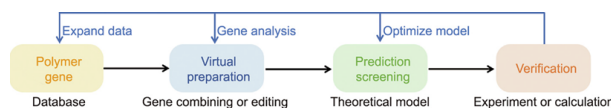
به خوبی تثبیت شده‌اند، مواد انفورماتیک هنوز رشته‌ای به سرعت در حال رشد است. به‌عنوان پیش‌تاز، مهندسی ژنوم مواد (MGE) در حال تبدیل شدن به سکوی اساسی برای ساخت و تولید مواد هوشمند است. با توسعه MGE، طراحی سفارشی و تهیه بهینه مواد، مزیت‌های بالقوه‌ای را ایجاد کرده است [۸].

۲ توسعه مهندسی ژنوم مواد پلیمری

ژنوم شیوه‌نامه‌ای اثری برای تولید، پیشبرد و حفظ موجود زنده است. به بیانی دیگر در هر سلول تعداد زیادی خط‌مشی‌های کدگذاری شده وجود دارد. این دستورالعمل‌ها، برای هدایت کلیه فعالیت‌های سلول و تولید مواد ضروری لازم هستند. به هر مجموعه کامل از این خط‌مشی‌ها، ژنوم می‌گویند [۹]. با استفاده از این تعریف از ژنوم، در مهندسی ژنوم مواد پلیمری (PMGE) با استفاده از محاسبات نظری و پایگاه‌های داده پیش‌بینی و غربالگری و راستی‌آزمایی برای دستیابی به کدگذاری خاص برای هر ماده و طراحی منطقی، ساخت هوشمند و تسریع در طراحی و توسعه مواد پلیمری پرداخته می‌شود (شکل ۲) [۱۰، ۱۱].

۱ تعریف «ژن» پلیمر و طراحی «پلیمرهای مجازی». بر اساس قوانین خاصی از تجزیه و تحلیل داده‌های شیمیایی موجود و تجربه کارشناسان، عوامل مرتبط با خواص مواد، مانند مواد شیمیایی گروه‌ها و عناصری که پلیمرها را تشکیل می‌دهند، به‌اصطلاح به‌عنوان ژن پلیمرها تعریف می‌شوند. سپس، مجموعه‌ای از «پلیمرهای مجازی» را می‌توان با ترکیب یا ویرایش ژن پلیمری طراحی کرد (به‌عنوان مثال، تنظیم ترکیب زنجیره‌ای پلیمرها) [۸].

۲ پیش‌بینی و غربالگری ویژگی‌های پلیمر با کارایی بالا. رابطه کمی ساختار-خواص (Quantitative Structure Property Relationship) (QSPR) پلیمرها بر اساس داده‌های تجربی یا شبیه‌سازی برای پیش‌بینی خواص «پلیمرهای مجازی طراحی شده» به دست می‌آید. در مرحله بعد، غربالگری برای به دست آوردن پلیمرهای جدید امیدوارکننده با توجه به الزامات

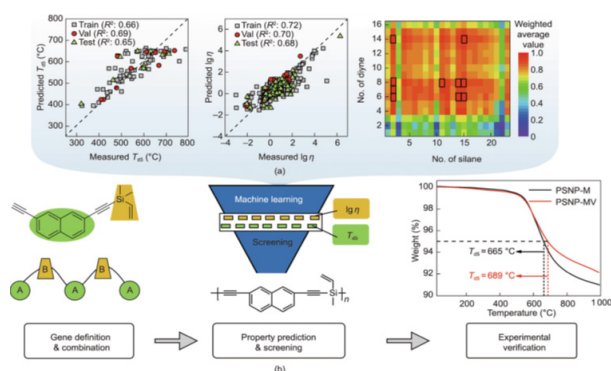


شکل ۲ مفهوم و مراحل PMGE. بر اساس پایگاه داده، (۱) تعریف ژن‌های پلیمری و پلیمرهای مجازی طراحی شده (۲) پیش‌بینی بازده بالا و غربالگری خواص پلیمر از طریق محاسبات نظری یا آزمایش‌هایی با توان بالا (۳) بهینه‌سازی و (۴) تأیید نتایج غربال‌شده از طریق آزمایش‌ها.

داده‌های شبیه‌سازی می‌توان برای آموزش مستقیم مدل‌های ML استفاده کرد. مدل‌های به‌دست‌آمده می‌توانند پیش‌بینی‌های قابل اعتمادی را ارائه دهند.

در صورتی که برخی از داده‌ها از محاسبات، شبیه‌سازی یا پایگاه داده، قابلیت اطمینان پایینی داشته باشند، بهبود کیفیت داده‌ها با مدلی جایگزین با چند عامل تثبیت‌کننده راهبردی مؤثر است. انحراف بین داده‌های با قابلیت اطمینان کم (مانند داده‌های شبیه‌سازی) و داده‌های با قابلیت اطمینان بالا (مانند تجربی) را می‌توان آموزش داد و به مدلی مبتنی بر ML اجازه داد تا تفاوت‌های آن‌ها را ارزیابی کند و سپس کیفیت داده‌ها را بهبود بخشد. با استفاده از راهبردهای امیدوارکننده فوق، مشکل کمبود داده‌های تجربی حل می‌شود و می‌توان به طراحی و غربالگری پلیمرها پرداخت. محاسبات نظری همچنین می‌تواند برای تخمین خواص پلیمر و غربالگری خواص هدف مورد استفاده قرار گیرد، اما گاهی اوقات می‌تواند زمان‌بر باشد. مدل‌های ML می‌توانند بر محدودیت‌های محاسبات نظری، به‌ویژه هزینه‌های محاسباتی زمان‌بر غلبه کنند. هنگامی که تعداد ژن‌های پلیمر افزایش می‌یابد، فضای ساختار پلیمر به صورت تصاعدی افزایش می‌یابد و محاسبه خواص پلیمر غیرعملی است. مدل ML می‌تواند در مدت زمان کوتاهی به پیش‌بینی این خواص پلیمری دست یابد. به‌طورکلی، استفاده از مدل‌های ML مزایای دقت پیش‌بینی بالا، چرخه توسعه کوتاه و کاربرد وسیع را به همراه دارد. این مزایا به خوبی با الزامات طراحی مواد و غربالگری در PMGE مطابقت دارد [17].

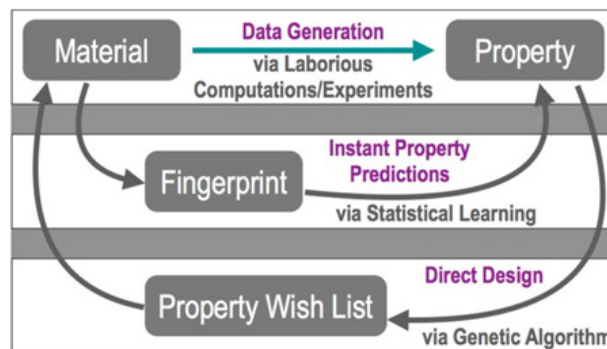
۳ مدل‌های الگوریتمی در فناوری‌های ژنوم مواد



شکل ۴ پیش‌بینی ML و غربالگری رزین با کارایی بالا. (الف) مدل‌های ML از دما و گرانیوی تجزیه حرارتی و گراف حرارتی خواص برای ۳۶۸ رزین انتخابی (ب) طراحی رزین جدید PSNP-MV با خواص عالی به کمک رویکرد ژنوم مواد تقویت‌شده با ML

حرارتی، گائو و همکاران [۱۴]. پلی‌امید استیلن اختتام‌یافته جدیدی (Acetylene Terminated Polyimide) (ATPI) را معرفی کرد که می‌تواند برای افزایش چقرمگی رزین‌های PSA به روش اختلاط استفاده شود. برای رزین کویلیم شده ATPI و PSA، چقرمگی به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌یابد، در عین حال مقاومت حرارتی حفظ می‌شود. همان‌طور که در بالا توضیح داده شد، طراحی و غربال کردن مواد پلیمری با استفاده از مدل پیش‌بینی متغیرهای نماینده، مؤثر و قابل‌اعتماد است. کلید پیش‌بینی نماینده در استخراج روابط اساسی بین ویژگی‌های هدف و عوامل فیزیکی میکروسکوپی یا ماکروسکوپی نهفته است. یادگیری ماشین (Machine Learning) (ML) می‌تواند قوانین اساسی را از داده‌ها استخراج کند و داده‌های ناشناخته را پیش‌بینی، استنتاج یا طبقه‌بندی کند. این راهبردی دیگر برای دستیابی به پیش‌بینی با توان بالا و غربالگری در PMGE است [۱۵، ۱۶]. مدل ML آموزش‌دیده بر روی داده‌های تجربی قابل‌اعتماد می‌تواند به‌طور مستقیم ویژگی مواد را پیش‌بینی کند. به‌عنوان مثال، بر اساس پایگاه‌های داده مانند پلیمر ژنوم (Polymer Genome) و پاپ کم (PubChem) (شکل ۳).

زانگ و همکاران [۱۶] از روشی چندلایه برای ایجاد مدل‌های پیش‌بینی ML برای QSPR بین خواص هدف (یعنی دمای تجزیه حرارتی و گرانیوی) و ساختارهای پلیمری استفاده کرد (شکل ۴). با ترکیب ژن، آن‌ها ۳۶۸ رزین انتخابی برای غربالگری به دست آوردند. با استفاده از دو مدل ML، خواص رزین‌های انتخابی پیش‌بینی شد و با توان عملیاتی بالا غربال شد. سپس مجموعه‌ای از رزین‌ها با قابلیت پردازش بهینه و مقاومت حرارتی بالا به‌دست آمد. راستی‌آزمایی تجربی نشان داد که رزین غربال‌شده (PSNP-MV) دارای خواص جامع عالی در پردازش و مقاومت در برابر حرارت است. هنگامی که داده‌های تجربی محدود یا با کیفیت پایین هستند، از محاسبات نظری یا



شکل ۳ سه مرحله تعیین ویژگی مواد از طریق پایگاه‌های داده: مرحله تولید داده، مرحله پیش‌بینی ویژگی فوری و مرحله طراحی مستقیم.

کامپوزیت را به سرعت پیش‌بینی کرد و امکان تحقق طراحی منطقی کامپوزیت‌های پیشرفته را فراهم کرد [۸، ۳۹].

• مهندسی شیمی و کاتالیزور. طراحی منطقی و غربال کاتالیزورهای مختلف، از جمله مواد کاتالیزوری متخلخل و کاتالیزورهای پلیمری‌شدن، می‌تواند از طریق راهبرد طراحی مواد (ML) بهبود یافته) تسریع شود. ریزساختار، عملکرد ماکروسکوپی و کارایی صنعتی پلی‌اولفین، نوع کاتالیزورها را تعیین می‌کنند. بنابراین، طراحی ساختاری کاتالیزورها کلید پیشرفت صنعت پلی‌الفین است. به‌عنوان مثال، طراحی منطقی مکان‌های فعال کاتالیزور زیگلر ناتا و پیش‌بینی انتخاب‌پذیری پیکربندی کاتالیزور متالوسن برای پلیمری‌شدن پروپن هنوز چالش برانگیز است. رویکرد ML مبتنی بر داده می‌تواند راهبردی امیدوارکننده برای کشف و طراحی کاتالیزور پلیمری ارائه دهد [۴۰].

• مواد نیمه‌هادی آلی پلیمری. چنین سامانه‌های پلیمری به تحرک الکترون بالا، بازده تابندگی بالا، ویژگی‌های چرخش بالا، رسانایی بالا و غیره نیاز دارند. به‌دست‌آوردن مواد پلیمری با خواص چندگانه با استفاده از روش سنتی آزمون و خطا دشوار است. طراحی پلیمرهای کونژوگه با استفاده از PMGE می‌تواند تحقیقات روی مواد نیمه‌رسانای آلی پلیمری با خواص بهبود یافته را تسریع کند [۸، ۳۹].

• ارتباطات. پلیمرهای مورد استفاده در زمینه فناوری ارتباطات با بسامد بالا به‌طور همزمان به خواص مکانیکی افزایش یافته، مقاومت در برابر حرارت و خواص الکترومغناطیسی نیاز دارند. به‌عنوان مثال، مواد پلیمری مورد استفاده در تجهیزات ارتباطی نسل ششم (G_6) باید دارای ثابت دی‌الکتریک نسبتاً کم و تلفات دی‌الکتریک کم باشند. علاوه بر این، پلیمرهای با کارایی بالا که در بسته‌بندی تراشه‌ها استفاده می‌شوند باید دارای مقاومت حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، سختی بالا، چقرمگی بالا، عایق الکتریکی بالا و ثابت دی‌الکتریک پایین باشند. بنابراین، کاربردهای مهندسی فوق‌نیازمند کشف مواد پلیمری پیشرفته با خواص بهبود یافته است و PMGE بدون شک بهترین انتخاب است. از طریق پیش‌بینی و غربالگری با توان بالا، PMGE می‌تواند به هدف کشف مواد پلیمری با کارایی عالی برسد [۸، ۳۹].

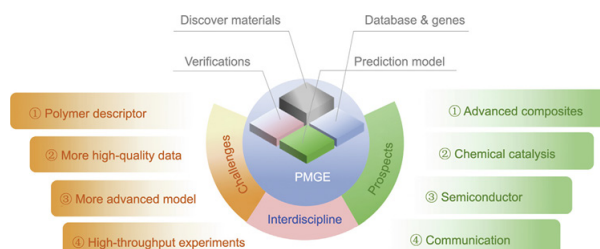
۵ چالش‌ها و چشم‌اندازهای PMGE

مهندسی ژنوم مواد پلیمری هنوز در مراحل اولیه خود است و مسائل زیادی وجود دارد که باید مورد توجه قرار گیرند که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره شده است.

به دلیل حجم زیاد وظایف محاسباتی و پردازش خودکار نتایج محاسباتی، استفاده کامل از داده‌های عظیم و پیچیده و آشکارسازی ارتباطات بالقوه بین عوامل مربوط و عملکرد مواد بسیار چالش برانگیز است. ابزارهای محاسباتی، از جمله نرم‌افزارهای مختلف و مدل‌های الگوریتم، می‌توانند برای حل چالش‌های موجود در پردازش مقادیر زیادی داده به کار گرفته شوند. رگرسیون، طبقه‌بندی یا خوشه‌بندی معمولاً در پردازش داده‌ها به کار می‌رود. رگرسیون عمدتاً با اعداد پیوسته یا واقعی سروکار دارند، در حالی که در طبقه‌بندی یا خوشه‌بندی با وارد کردن داده‌ها با یا بدون برجسب منجر به نتیجه‌ای مجزا می‌شوند. هدف هر دو رگرسیون و طبقه‌بندی، کشف رابطه بین نقاط داده از طریق یک مدل پیش‌بینی و دستیابی به نتیجه پیش‌بینی شده قابل اعتماد است. برای این منظور، برخی از الگوریتم‌ها، مانند ماشین‌های بردار پشتیبان (Support Vector Machines) (SVM)، جنگل‌های تصادفی (Random Forests)، شبکه‌های عصبی بیزی (Bayesian Neural Networks) و غیره، می‌توانند هم برای وظایف رگرسیون و هم برای طبقه‌بندی در مورد داده‌های پلیمری و مواد زیست پزشکی استفاده شوند (جدول ۱).

۴ کاربردهای مهندسی

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، PMGE می‌تواند توسعه مواد پلیمری را در کاربردهای مهندسی مختلف سرعت بخشد، به ویژه زمانی که دو یا چند ویژگی با یکدیگر در تضاد باشند. • کامپوزیت‌های با ماتریس رزین پیشرفته. علاوه بر رزین‌های پلیمری، PMGE برای طراحی ساختاری و بهبود خواص الیاف پلیمری با استحکام بالا و مدول بالا استفاده می‌شود. PMGE همچنین می‌تواند برای تنظیم پیوند فصل مشترک بین رزین و الیاف و بهینه‌سازی فرایندپذیری مواد کامپوزیتی استفاده شود. علاوه بر این، مدل‌های ML را می‌توان بر اساس داده‌های شبیه‌سازی اجزای محدود و آزمایش‌های کامپوزیت‌ها، آموزش داد. با یک مدل ML آموزش‌دیده، می‌توان عملکرد مواد



شکل ۵ چالش‌ها و چشم‌اندازهای PMGE مسائل مربوط به پایگاه‌های اطلاعاتی و ژن‌های پلیمری، مدل‌های پیش‌بینی ویژگی و راستی‌آزمایی‌ها

جدول ۱ معرفی برخی از الگوریتم‌های رایج.

کاربرد	ویژگی	ایده الگوریتم	الگوریتم	وظیفه	
[۱۸]-[۲۰]	دارای قابلیت‌های نقشه‌برداری غیرخطی، قابلیت‌های خودآموزی و خودسازگاری قوی، قابلیت تعمیم بالا و تحمل خطا است. اما سرعت همگرایی آهسته دارد و دارای مشکلات کمینه سازی محلی است. وابستگی به نمونه بالا است.	یک شبکه پیش‌ران چند لایه آموزش داده شده بر اساس الگوریتم انتشار برگشت خطا، که به طور مداوم وزن‌ها و آستانه‌های شبکه را از طریق انتشار برگشتی تنظیم می‌کند تا مجموع مربعات خطاهای شبکه را به حداقل برساند.	شبکه عصبی انتشار برگشتی ^۱ (BPNN)	رگرسیون	۱
[۲۱]-[۲۳]	ساختار ساده است، آموزش مختصر است، سرعت همگرایی یادگیری سریع است، می‌تواند هر تابع غیرخطی را تقریب بزند و بر مشکل کمینه سازی محلی غلبه کند. توانایی تقریب، توانایی طبقه بندی و سرعت یادگیری بهتر از BPNN است. اما به نورون‌های بیشتری نیاز دارد	RBF به عنوان تابع فعال‌سازی لایه نورون‌های پنهان استفاده می‌شود و لایه خروجی ترکیبی خطی از خروجی لایه نورون‌های پنهان است.	شبکه عصبی تابع شعاعی ^۲ (RBFNN)	رگرسیون و طبقه بندی	۲
[۲۴]، [۲۱]	تحمل خطا خوب است، نتیجه طبقه بندی به انتخاب تابع شعاعی حساس نیست، تعداد نورون‌ها در هر لایه ثابت است و در هنگام تغییر نمونه نیازی به آموزش مجدد نیست. اما هر نمونه باید محاسبه و ذخیره شود.	این شاخه ای از RBFNN است که تخمین تابع چگالی و نظریه تصمیم بیزی را بر اساس شبکه RBF ترکیب می‌کند.	شبکه عصبی احتمالی ^۳ (PNN)	طبقه بندی	۳
[۲۵]، [۲۰]-[۲۷]	می‌تواند مسائل غیرخطی را با دقت بالا و توانایی تعمیم خوب حل کند. اجرای نمونه‌های آموزشی در مقیاس بزرگ دشوار است و حل مسائل با چند طبقه بندی دشوار است.	حداکثر خط جدایی یا ابر صفحه را برای طبقه بندی نمونه ایجاد کند و تعادلی بین دقت یادگیری مدل و توانایی یادگیری برای به دست آوردن بهترین توانایی ارتقا را پیدا می‌کند	ماشین بردار پشتیبانی و رگرسیون بردار پشتیبان ^۴ (SVM&SVR)	رگرسیون و طبقه بندی	۴
[۳۱]-[۲۸]	برای مجموعه داده های نامتعادل، خطاها را می‌توان متعادل کرد، داده‌های نمونه‌های بزرگ را با دقت خوب می‌توان پردازش کرد. اما در مواجهه با نمونه‌های کوچک، نتایج طبقه بندی خوبی ممکن است به دست نیاید. در برخی از مشکلات رگرسیون بیزی را به راحتی می‌توان استفاده کرد.	چندین درخت تصمیم‌گیری را ایجاد می‌کند. درختان مختلف نتایج پیش‌بینی متفاوتی برای یک نمونه دارند. با ترکیب این نتایج، نتیجه نهایی میانگین تمام نتایج درخت تصمیم‌گیری است.	جنگل تصادفی	رگرسیون و طبقه بندی	
[۳۵]-[۳۲]	الگوریتم ساده و سریع با قابلیت تفسیر قوی، اثر خوشه بندی خوب، مناسب برای تعیین عوامل دشوار، حساس به نویز و نقاط غیر عادی، اثر خوشه بندی ضعیف بر روی داده‌های به شدت نامتعادل دارد و پردازش حجم نمونه‌های بزرگ به زمان طولانی نیاز دارد.	چندین درخت تصمیم‌گیری را به صورت تصادفی ایجاد می‌کند. درختان مختلف نتایج پیش‌بینی متفاوتی برای یک نمونه دارد، از فاصله به عنوان شاخص ارزیابی شباهت برای خوشه بندی نمونه‌های با شباهت زیاد در یک خوشه استفاده می‌کند.	K- خوشه بندی (K-means Clustering)	خوشه بندی	
	اتصال محلی و اشتراک وزن تا حد زیادی تعداد عوامل را کاهش می‌دهد، عدم نیاز به انتخاب دستی ویژگی‌ها، بدون فرایند پیش پردازش پیچیده در هنگام پردازش داده‌های تصویری، اما هنگام تنظیم عوامل، حجم نمونه بزرگ مورد نیاز است	نمایش چند لایه هدف با استفاده از پیچش و ساختار شبکه چند لایه. انتظار می‌رود که اطلاعات انتزاعی موجود در داده‌ها را بتوان از طریق ویژگی‌های سطح بالای چند لایه بیان کرد تا استحکام ویژگی بهتری به دست آید.	شبکه عصبی پیچشی ^۵ (CNN)	رگرسیون و طبقه بندی	

¹Back Propagation Neural Network, ²Radial Basis Function Neural Network, ³ Probabilistic Neural Network, ⁴ Support Vector Machine & Support Vector Regression, ⁵ Convolutional Neural Network

۱-۵ تعریف ژن و توضیح ساختار مولکولی

ساختارهای زنجیره‌ای منحصربه‌فرد و ساختارهای چندمقیاسی پیچیده پلیمرها، چالش‌هایی را برای تعریف ژن و توصیف ساختاری پلیمرها ایجاد می‌کند. توسعه روش‌های پیشرفته‌تری برای توصیف ویژگی‌های ساختاری پلیمرها ضروری است. برای تعریف ژن پلیمری، برای متعادل کردن انعطاف‌پذیری طراحی ساختار با قابلیت دسترسی سنتز در آزمایش‌ها، ژن‌های پلیمری را می‌توان با توجه به مسیرهای ترکیبی سامانه‌های پلیمری هدف تعریف کرد. روش‌های موجود مانند بیگ اسمایلز (BigSMILES)، نمایش نمودار، اثر انگشت مولکولی و غیره را می‌تواند بررسی کند. علاوه بر این، رویکردهای جدیدی از انفورماتیک یا ریاضیات را می‌توان به آن معرفی کرد. در BigSMILES، قطعات پلیمری با فهرستی از واحدهای تکرارشونده نشان داده می‌شوند که BigSMILES را به انتخابی عالی برای نمایه‌سازی شناسه‌ها در سامانه پایگاه داده‌های پلیمری تبدیل کرده است. علاوه بر این، ژن‌های پلیمری باید به‌طور منظم تجزیه و تحلیل، طبقه‌بندی و برچسب‌گذاری شوند. قوانین داده‌کاوی با تجربه کارشناسان باید برای بهبود دقت و منطقی بودن تعریف ژن پلیمری و توصیف ساختار ترکیب شوند [۱۰، ۴۱].

همچنین، ویژگی‌های چندمقیاسی باید در توصیف ساختار پلیمرها در نظر گرفته شود. به عنوان مثال، اطلاعات زنجیره و حالت توده‌ای (به عنوان مثال، ساختار بلوری و ساختار اتصال عرضی شده و پخت شده) را می‌توان از محاسبات نظری، شبیه‌سازی‌ها و آزمایش‌ها به دست آورد. اخیراً، هو و همکاران [۴۲]، از توصیفگرهای چگالی اتصال عرضی برای پیش‌بینی عملکرد رزین‌های اپوکسی پخت شده استفاده کرد. توزیع و پراکنندگی پلیمری بر ساختارهای پلیمرها تأثیر می‌گذارد و باعث ایجاد تغییراتی در خواص پلیمر می‌شود. داده‌های پراکنش را می‌توان شناسایی، برچسب‌گذاری کرد و در پایگاه داده پلیمری گنجاند و سپس به عنوان یکی از ورودی‌ها استفاده کرد.

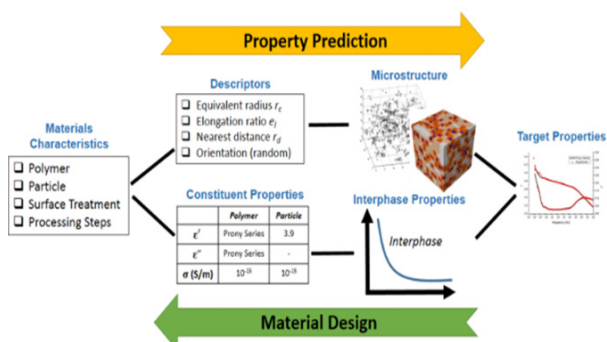
۲-۵ مدل پیش‌بینی نماینده برای ویژگی‌های کلیدی

یافتن یا ایجاد ویژگی‌های کلیدی بیشتری که نمایانگر ویژگی‌های پلیمر هستند، مانند مقاومت در برابر حلال، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر ضربه و خاصیت اتصال فصل مشترک ضروری است. علاوه بر این، برای دستیابی به پیش‌بینی سریع خواص پلیمر و غربالگری چندمرحله‌ای، باید روش‌های محاسبه سریع‌تر نماینده‌ها مانند روش اتصال مولکولی و روش مشارکت گروهی ایجاد شود [۸].

۳-۵ ML پیش‌بینی خواص پلیمر

فناوری‌های ژنوم مواد، الگوی سنتی تحقیق و توسعه مواد را تغییر داده است. با این حال، برای پاسخگویی به نیازها و چالش‌های رو به رشد در تحقیق و توسعه مواد پلیمری، تلاش‌های زیادی لازم است. ترسیم رابطه بین اجزا، ساختارها و خواص مواد پلیمری پیچیده و چالش‌برانگیز است. علاوه بر این، توانایی تعمیم مدل‌های پیش‌بینی خواص پلیمر قوی نیست و رابطه ساختار-ویژگی چندمقیاسی را نمی‌توان دقیقاً توصیف کرد. همه این مسائل کاربردهای پیش‌بینی ML را در PMGE محدود می‌کنند. این چالش عمدتاً ناشی از دشواری در دستیابی به داده‌های کافی از مواد پلیمری است که عموماً مجموعه داده‌ها نمونه کوچکی هستند. در این راستا، یا توسعه ابزارهای تجربی با توان عملیاتی بالا یا افزایش داده‌ها بسیار مطلوب است. برای رسیدگی به این چالش‌ها، داده‌های پایگاه‌های باز را می‌توان از طریق پردازش زبان مورد بهره‌برداری و استخراج قرار داد. با باز بودن و اشتراک‌گذاری سکوی PMGE، محققان بیشتری به‌طور فعال داده‌ها را وارد می‌کنند. علاوه بر این، محققان باید به استفاده از داده‌های تجربی با کیفیت پایین توجه کنند. به‌طور خاص، تمام داده‌ها باید استاندارد شوند تا کیفیت داده‌ها بهبود یابد. همچنین، ابزارهای مرتبط برای استخراج ویژگی‌های تصویر را می‌توان در تحلیل تصویر از مواد پلیمری برای کمک به استخراج اطلاعات تصویر استفاده کرد (شکل ۶) [۲، ۴۳].

الگوریتم‌های پیشرفته می‌توانند برای توسعه راهبردهای ML برای حل مشکل مقادیر کم داده، مانند یادگیری انتقال، یادگیری



شکل ۶ نمونه‌هایی از استفاده از داده‌های پایگاه‌های باز برای پیش‌بینی و طراحی. فرایند بالا: پیش‌بینی خواص مواد از انتخاب مواد تا خواص دی‌الکتریک کامپوزیت شبیه‌سازی شده. فرایند پایین: طراحی از عملکرد مواد هدف تا اجزای ضروری و شیمی. با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی و فراداده‌سازی، عملکرد هدف با ریزساختار و فاز میانی نماینده ترسیم می‌شود که می‌تواند اجزای لازم و پردازش را با استفاده از مدل‌های داده‌کاوی پشتیبانی کند.

شود تا نتایج شبیه‌سازی تأیید شود [۳۹].

۶ نتیجه‌گیری

PMGE فناوری نسل بعدی مواد، این قابلیت را دارد که هزینه تحقیقات مواد را کاهش دهد، محدودیت‌های عملکردی را متعادل کند و حتی پیشرفت‌هایی در مواد پلیمری ایجاد کند. PMGE می‌تواند روش‌های سنتی طراحی پلیمر را متحول کند و پیشرفت تحقیقات در علم مواد را ارتقا دهد. اصطلاح «ژنوم پلیمر» به رویکردی انفورماتیک برای پیش‌بینی و طراحی خواص پلیمر با استفاده از یادگیری ماشین اشاره دارد. PMGE بستری را فراهم می‌کند که در آن می‌توان پلیمرها را برای پیش‌بینی خواص آن‌ها جستجو و تجزیه و تحلیل کرد. این به ویژه برای طراحی پلیمرهای جدید با ویژگی‌های خاص یا برای درک این که چگونه تغییرات در ساختار پلیمر می‌تواند بر خواص کلی آن‌ها تأثیر بگذارد، مفید است. سکوی ژنوم پلیمر به کاربران اجازه می‌دهد تا ساختار شیمیایی پلیمر را با استفاده از رشته SMILES وارد کنند، که نمادی متنی است که ساختار گونه‌های شیمیایی را توصیف می‌کند. سپس این سکو از مدل‌های شبکه‌های عصبی عمیق چندوظیفه‌ای برای پیش‌بینی خواص مختلف پلیمر استفاده می‌کند. با این حال، بسیاری از مسائل باقی مانده است که باید مورد توجه قرار گیرند، زیرا PMGE هنوز در مراحل اولیه است. اشتراک بین‌رشته‌ای اطلاعات، ریاضیات، مهندسی کنترل و غیره می‌تواند مشکلاتی مانند پیش‌بینی ویژگی و تأیید تجربی را حل کند. در آینده، پیش‌بینی و غربالگری و همچنین طراحی معکوس ممکن است تحقق یابد. PMGE را می‌توان به‌عنوان سکویی عمومی و پایدار برای طراحی و کاربردهای پلیمری تصور کرد. محققان می‌توانند از PMGE برای طراحی منطقی پردازش، ترکیب و کارایی مواد پلیمری جدید در زمینه‌های کامپوزیت‌های پیشرفته، نیمه‌هادی‌ها، سامانه‌های ارتباطی و موارد دیگر استفاده کنند. با به کارگیری مهندسی ژنوم مواد، می‌توان نسل جدیدی از مواد پیشرفته برای ایجاد پیشرفت‌های خارق‌العاده‌ای که قادر به جرقه زدن نوآوری‌های جدید انقلابی باشد، ایجاد کرد.

تحت نظارت و یادگیری فعال مورد استفاده قرار گیرند. معرفی الگوریتم و استفاده از اطلاعات میکرو یا نانو ساختاری با توصیف‌کننده‌های ساختار مولکولی برای ایجاد مدل‌های پیش‌بینی ML با معانی فیزیکی امیدوارکننده است. به‌عنوان مثال، سازوکار وابستگی بسامد برای ویژگی دی‌الکتریک پلیمری را می‌توان با توضیحی ساختاری برای آموزش مدل ML معرفی کرد. این می‌تواند در ایجاد روابط چند مقیاسی دقیق ساختار و خواص سودمند باشد [۴۴].

۴-۵ آزمایش‌های با توان بالا

سامانه آزمایشی برای سنتز پلیمرهای با کارایی بالا با هدف غربالگری سریع پلیمرها، گسترش پایگاه‌های داده و بهینه‌سازی مدل‌های پیش‌بینی باید ایجاد شود. تحقیقات بین‌رشته‌ای رویکردی موثر برای این موضوع است که شامل روش‌های علمی و فناوری مختلف مانند اطلاعات، کنترل سامانه و فناوری میکروسیال است. همچنین، دسترسی سنتزی پلیمرها و خواص پردازش مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ باید در PMGE در نظر گرفته شود. فراتر از پیش‌بینی و غربالگری، لازم است نیازهای کاربردهای مهندسی را از هم جدا کرد و سپس راهبرد طراحی معکوس PMGE ایجاد کرد. طراحی معکوس ساختارهای پلیمری اهمیت PMGE را غنی می‌کند و طراحی منطقی و ساخت هوشمند پلیمرها را تحقق می‌بخشد [۲۸].

۵-۵ ایجاد و مدیریت پایگاه داده

به‌عنوان پایه‌ای مهم در تحقیق و توسعه مواد مبتنی بر داده، داده‌های مواد پلیمری موجود در منابع مختلف تا حدی مانع از توسعه سریع سامانه استاندارد داده و ایجاد واردات داده می‌شود. الگو برای مقابله با انواع مختلف داده‌ها و قالب‌ها و همچنین مدیریت منظم و ذخیره‌سازی داده‌ها پیش‌نیاز است. همچنین می‌توان از هوش مصنوعی برای جمع‌آوری و طبقه‌بندی خودکار آخرین داده‌ها استفاده کرد. علاوه بر این، انتخاب عوامل آزمایشی تأثیر زیادی بر عملکرد و ساختار مواد دارند. شرایط تجربی مربوط به داده‌ها باید تکمیل و در پایگاه داده به‌روزرسانی

مراجع

- Pablo J.J.de, Jones B., Kovacs C.L., Ozolins V., and Ramirez A.P., The Materials Genome Initiative, the Interplay of Experiment, Theory and Computation, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 18, 99–117, **2014**.
- Pablo J.J.de, Jackson N.E., Webb M.A, Zhao J.C, New Frontiers for the Materials Genome Initiative, *NPJ Comput. Mater.*, 5, 41-64, **2019**.
- Yuan W.L., He L., Tao G.H., and Shreeve J.M., Materials-Genome Approach to Energetic Materials,” *Accounts Mater. Res.*, 2, 692–696, **2021**.
- Xie J., Su Y., Zhang D., and Feng Q., “A Vision of Materials Genome Engineering in China,” *Engineering*, 10, 10–12, **2022**.
- Rizkin B. A.and Hartman R. L., Supervised Machine Learning for Prediction of Zirconocene-Catalyzed α -Olefin Polymerization,” *Chem. Eng. Sci.*, 210, 115224-115236, **2019**.
- Xu P., Chen H., Li M., and Lu W., New Opportunity: Machine Learning for Polymer Materials Design and Discovery,” *Adv. Theory Simulations*, 5, 2100565-2100575, **2022**.
- Agrawal A.and Choudhary A., Perspective: Materials Informatics and Big Data: Realization of the ‘Fourth Paradigm’ of Science in Materials Science, *APL Mater.*, 4, 053208-053218, **2016**.
- Gao L., Wang L., Lin J., and Du L., An Intelligent Manufacturing Platform of Polymers: Polymeric Material Genome Engineering, *Engineering*, 27, 31–36, **2023**.
- Kannan S., Subbaram K., and Faiyazuddin M., Artificial Intelligence in Vaccine Development: Significance and Challenges Ahead, in a Handbook of Artificial Intelligence in Drug Delivery, Elsevier, Maldives, 467–486, **2023**.
- Mannodi-Kanakithodi A., Chandrasekaran A., Kim C., Huan T.D., Pilania G., Botu V., Ramprasad R., Scoping the Polymer Genome: A Roadmap for Rational Polymer Dielectrics Design and Beyond,” *Mater. Today*, 21, 785–796, **2018**.
- Zhao H., Li X., Zhang Y., Schadler L.S., Chen W., and Brinson L.C., Perspective: NanoMine: A Material Genome Approach for Polymer Nanocomposites Analysis and Design, *APL Mater.*, 4, 053204-053214, **2016**.
- Sharma V., Wang C., Lorenzini R.G., Ma R., Zhu Q., Sinkovits D.W., Pilania G., Oganov A. R., Kumar S., Sotzing G.A., Boggs S. A. and Ramprasad R., Rational Design of All Organic Polymer Dielectrics, *Nat. Commun.*, 5, 4845-4853, **2014**.
- Zhu J., Chu M., Chen Z., Wang L., Lin J., and Du L., Rational Design of Heat-Resistant Polymers with Low Curing Energies by a Materials Genome Approach,” *Chem. Mater.*, 32, 4527–4535, **2020**.
- Gao G., Zhang S., Wang L., Lin J., Qi H., Zhu J., Du L., and Chu M., Developing Highly Tough, Heat-Resistant Blend Thermosets Based on Silicon-Containing Arylacetylene: A Material Genome Approach, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 27587–27597, Jun. **2020**.
- Mannodi-Kanakithodi A., Pilania G., Huan T. D., Lookman T., and Ramprasad R., Machine Learning Strategy for Accelerated Design of Polymer Dielectrics, *Sci. Rep.*, 6, 20952-20962, **2016**.
- Zhang S., Du S., Wang L., Lin J., Du L., Xu X., Gao L., Design of Silicon-Containing Arylacetylene Resins Aided by Machine Learning Enhanced Materials Genome Approach, *Chem. Eng. J.*, 448, 137643-137652, **2022**.
- Song X., Lv L., Sun W., and Zhang J., A Radial Basis Function-Based Multi-Fidelity Surrogate Model: Exploring Correlation Between High-Fidelity and Low-Fidelity Models, *Struct. Multidiscip. Optim.*, 60, 965–981, **2019**.
- Huang Y., Zhang T., Zhu Z., Gong W., and Xia X., PM2.5 Concentration Estimation with 1-km Resolution at High Coverage over Urban Agglomerations in China Using the BPNN-KED Approach and Potential Application, *Atmos. Res.*, 258, 105628-105642, **2021**.
- Chen Y., Mao Y., Pan X., Jin W., and Qiu T., “Verification and Comparison of Three Prediction Models of Ischemic Stroke in Young Adults Based on the Back Propagation Neural Networks, *Medicine (Baltimore)*., 100, e25081-e25086, **2021**.
- Du B., Lund P. D., Wang J., Kolhe M., and Hu E., Comparative Study of Modelling the Thermal Efficiency of a Novel Straight Through Evacuated Tube Collector with MLR, SVR, BP and RBF Methods, *Sustain. Energy Technol. Assessments*, 44, 101029-101039, **2021**.
- Han H.-G., Ma M.-L., and Qiao J.-F., Accelerated Gradient Algorithm for RBF Neural Network, *Neurocomputing*, 441, 237–247, **2021**.
- Fang Q., “Estimation of Navigation Mark Floating Based on Fractional-Order Gradient Descent with Momentum for RBF Neural Network,” *Math. Probl. Eng.*, 2021, 1–10, **2021**.
- Wu H., Zhao Y.-P., and Tan H.-J., Novel Radial Basis Function Network Based on Dynamic Time Warping and Kalman Filter for Real-Time Monitoring of Supersonic Inlet Flow Patterns, *J. Aerosp. Eng.*, 34, 04021041- 04021053, **2021**.

24. Duriagina Z. A., Tkachenko R.O., Trostianchyn A.M., Lemishka I.A., Kovalchuk A.M., Kulyk V.V., Kovbasyuk T.M., Determination of the Best Microstructure and Titanium Alloy Powders Properties Using Neural Network,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, 1, 25–31, **2018**.
25. Jueyendah S., Lezgy-Nazargah M., Eskandari-Naddaf H., and Emamian S. A., “Predicting the Mechanical Properties of Cement Mortar Using the Support Vector Machine Approach,” *Constr. Build. Mater.*, 291, 123396-123408, **2021**.
26. Zhu Q., Wang Y., and Luo Y., “Improvement of Multi-Layer Soil Moisture Prediction Using Support Vector Machines and Ensemble Kalman Filter Coupled with Remote Sensing Soil Moisture Datasets over an Agriculture Dominant Basin in China,” *Hydrol. Process.*, 35, e14154-e14176, **2021**.
27. Sun Y. T., Bai H. Y., Li M. Z., and Wang W. H., Machine Learning Approach for Prediction and Understanding of Glass-Forming Ability, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 3434–3439, **2017**.
28. Tkachenko R., Duriagina Z., Lemishka I., Izonin I., and Trostianchyn A., Development of Machine Learning Method of Titanium Alloy Properties Identification in Additive Technologies, *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, 3, 23–31, **2018**.
29. Wolfensberger D., Gabella M., Boscacci M., Germann U., and Berne A., RainForest: a Random Forest Algorithm for Quantitative Precipitation Estimation over Switzerland, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 3169–3193, **2021**.
30. Speiser J. L., “A Random Forest Method with Feature Selection for Developing Medical Prediction Models with Clustered and Longitudinal Data,” *J. Biomed. Inform.*, 117, 103763-103774, **2021**.
31. Li M., Xu Y., Men J., Yan C., Tang H., Zhang T., Li H., “Hybrid Variable Selection Strategy Coupled with Random Forest (RF) for Quantitative Analysis of Methanol in Methanol-Gasoline via Raman Spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 251, 119430-119438, **2021**.
32. Fan Y., Bai J., Lei X., Lin W., Hu Q., Wu G., Guo J., Tan G., PPMCK: Privacy-Preserving Multi-Party Computing for K-means Clustering, *J. Parallel Distrib. Comput.*, 154, 54–63, **2021**.
33. Rim B., Lee S., Lee A., Gil H.-W., and Hong M., Semantic Cardiac Segmentation in Chest CT Images Using K-Means Clustering and the Mathematical Morphology Method, *Sensors*, 21, 2675-2694, **2021**.
34. Liu B., Zhang T., Li Y., Liu Z., and Zhang Z., “Kernel Probabilistic K-Means Clustering, *Sensors*, 21, 1892-1908, **2021**.
35. Xiong P., Liu H., Tian Y., Chen Z., Wang B., and Yang H., “Helicopter Maritime Search Area Planning Based on a Minimum Bounding Rectangle and K-means Clustering, *Chinese J. Aeronaut.*, 34, 554–562, **2021**.
36. Liz H., Sánchez-Montañés M., Tagarro A., Domínguez-Rodríguez S., Dagan R., and Camacho D., Ensembles of Convolutional Neural Network Models for Pediatric Pneumonia Diagnosis, *Futur. Gener. Comput. Syst.*, 122, 220–233, **2021**.
37. Li M. and Ruan Z., A Novel Decoding Method for Motor Imagery Tasks with 4D Data Representation and 3D Convolutional Neural Networks, *J. Neural Eng.*, 18, 046029-046050, **2021**.
38. Jia S. and Hu P., “ChrNet: A Re-trainable Chromosome-Based 1D Convolutional Neural Network for Predicting Immune Cell Types, *Genomics*, 113, 2023–2031, **2021**.
39. Qiu Y., Wu Z., Wang J., Zhang C., and Zhang H., Introduction of Materials Genome Technology and Its Applications in the Field of Biomedical Materials, *Materials (Basel)*, 16, 1906-1925, **2023**.
40. Boyd P. G., Lee Y., and Smit B., Computational Development of the Nanoporous Materials Genome, *Nat. Rev. Mater.*, 2, 17037-17052, **2017**.
41. Lin T.S., Coley C. W., Mochigase H., Beech H. K., Wang W., Woods E., Craig S. L., Johnson J. A., Kalow J. A., Jensen K. F., Olsen B. D., “BigSMILES: A Structurally-Based Line Notation for Describing Macromolecules, *ACS Cent. Sci.*, 5, 1523–1531, **2019**.
42. Hu Y., Zhao W., Wang L., Lin J., and Du L., Machine-Learning-Assisted Design of Highly Tough Thermosetting Polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 55004–55016, **2022**.
43. Shetty P. and Ramprasad R., Machine-Guided Polymer Knowledge Extraction Using Natural Language Processing: The Example of Named Entity Normalization,” *J. Chem. Inf. Model.*, 61, 5377–5385, **2021**.
44. Wu S.F. and Hsieh Y.-T., The Assessment on the Lifetime Performance Index of Products with Gompertz Distribution Based on the Progressive Type I Interval Censored Sample, *J. Comput. Appl. Math.*, 351, 66–76, **2019**.

مروری بر روش‌های تحریک حرارتی عملگرهای گرمافعال پلیمری تابیده و ماریچ شده

محمدامیر بخشی^۱، علی معظمی گودرزی^{۲*}، فتانه مرشد سلوک^۲

۱ بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه طراحی جامدات

۲ بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی دریا

چکیده ...

اخیراً نوع جدیدی از ماهیچه‌های مصنوعی به نام عملگرهای گرمافعال پلیمری تابیده و ماریچ شده توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این عملگرها عمدتاً از نخ ماهیگیری یا نخ نساجی ساخته می‌شوند و به هنگام تحریک حرارتی می‌توانند در راستای طول خود منقبض شده و جابه‌جایی خطی تولید کنند. هزینه تولید پایین، عملکرد بی‌صدا، نسبت قدرت به وزن بالا و توانایی تولید جابه‌جایی‌های بزرگ در پاسخ به محرک حرارتی از جمله مزیت‌هایی هستند که باعث شده این عملگرها نسبت به عملگرهای مرسوم موجود بیشتر مورد توجه قرار گیرد و به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در کاربردهای مختلفی نظیر رباتیک، منسوجات هوشمند، سامانه‌های کسب انرژی و ... تبدیل شوند. این عملگرها با استفاده از خاصیت انبساط و انقباض الیاف پلیمری به هنگام تغییر دما که در ابتدا توسط یک موتور الکتریکی تابیده شده و سپس به صورت ماریچ در می‌آیند، کار می‌کنند. روش ساخت فوق باعث افزایش قدرت و کارایی آن‌ها می‌شود. به علاوه، این عملگرها می‌توانند در محیط‌های گوناگون، از جمله زیر آب و در دماهای بالا، عملکرد خود را حفظ کنند. این مطالعه مروری به بررسی روش‌های ساخت، روابط حاکم و روش‌های تحریک حرارتی این عملگرها پرداخته و کاربردهای جدید و نوآورانه آن‌ها را نیز بیان می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

عملگر،
گرمافعال،
تابیده و ماریچ شده،
نخ ماهیگیری،
تحریک حرارتی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

goudarzi@nit.ac.ir

۱ مقدمه

ماهیچه مصنوعی (Artificial Muscle) نوعی عملگر است که می‌تواند مانند ماهیچه‌های اسکلتی با استفاده از محرک‌های خارجی فیزیکی یا شیمیایی نظیر گرما، رطوبت، جریان الکتریکی، فشار، نور و غیره، منقبض و منبسط شده، کار مکانیکی تولید کند [۱،۲]. انواع مختلفی از ماهیچه‌های مصنوعی بر اساس سازوکار آن‌ها وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها ماهیچه‌های مصنوعی نیوماتیک، آلیاژهای حافظه‌دار (Shape Memory Alloys)، پلیمرهای حافظه‌دار (Shape Memory Polymers) و ماهیچه‌های مصنوعی بر مبنای الیاف تابیده و مارپیچ شده است.

ماهیچه‌های مصنوعی نیوماتیک توانایی تولید حرکت خطی از طریق تبدیل فشار هوا به حرکت مکانیکی را دارند. این ماهیچه‌ها می‌توانند نیرویی تا ۶ کیلو نیوتن تولید کنند؛ کرنش خروجی ۲۵٪ فراهم کنند و چگالی قدرتی نزدیک به ۲۲ وات بر گرم داشته باشند که از برجسته‌ترین ویژگی‌های آن‌ها است [۳]. به دلیل این ویژگی‌ها، این نوع ماهیچه‌ها قابلیت استفاده در طیف وسیعی از کاربردها، از جمله ربات‌های نرم را دارند [۴].

آلیاژهای حافظه‌دار برای اولین بار توسط آرنه اولاندر در سال ۱۹۳۲ کشف شدند [۵]. بوهلر و وانگ مشاهده کردند که آلیاژ نیکل تیتانیوم هنگامی که تحت بار و گرما قرار می‌گیرد، اثری حافظه‌ای از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل، آلیاژهای حافظه‌دار اهمیت بیشتری پیدا کردند. به طور کلی، اثر حافظه شکلی به عنوان ویژگی عملگرها در تغییر شکل موقت و بازگشت به شکل اولیه خود هنگام تحریک توسط محرک‌های خارجی تعریف می‌شود [۶].

در پلیمرهای حافظه‌دار، اثر حافظه شکلی را می‌توان از طریق تنش کششی، افزایش طول کششی و تغییر دما در طول چرخه‌های ترمودینامیکی نشان داد. به دلیل این خواص، آلیاژها و پلیمرهای حافظه‌دار قابلیت کاربرد در ربات‌های زیست‌تقلیدی، دست‌های رباتیک، اسکلت‌های رباتیک و وسایل پزشکی را دارند [۷].

در سال ۲۰۱۴، هاینس و همکاران، جایگزین مناسب‌تر و ارزان‌تر با عملکرد بهتری نسبت به عملگرهای گران‌قیمت موجود معرفی کردند. این عملگر یا ماهیچه مصنوعی از تاباندن و مارپیچ شدن الیاف پلیمری ساخته شده بود که عمدتاً از نایلون ۶،۶، نایلون ۶،۶ و پلی‌اتیلن تهیه شده‌اند و به راحتی به صورت نخ‌های نساجی و نخ ماهیگیری در دسترس هستند. از مهم‌ترین مزایای این عملگرها می‌توان به تولید کرنش زیاد تا حدود ۵۰٪، رفتار برگشت‌پذیر، نسبت قدرت به وزن بالا که قابل مقایسه با موتور جت (۵/۲۶ کیلووات) است، توانایی بلندکردن نیروهایی

۱۰۰ برابر سنگین‌تر از ماهیچه‌های انسانی و چگالی انرژی ۲،۶۳ کیلوژول بر کیلوگرم اشاره کرد. این مزایا، همراه با سهولت و هزینه بسیار پایین تولید، منجر به استفاده گسترده از این نوع عملگرها در کاربردها و مکان‌هایی شده است که نیاز به تولید حرکت خطی دارند [۸].

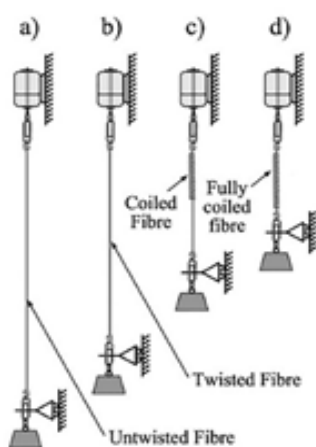
این مقاله مروری به بررسی روش ساخت، معادلات حاکم و روش‌های گوناگون تحریک حرارتی عملگرهای پلیمری تابیده و مارپیچ شده می‌پردازد.

۲ روش ساخت عملگرهای پلیمری تابیده و مارپیچ شده

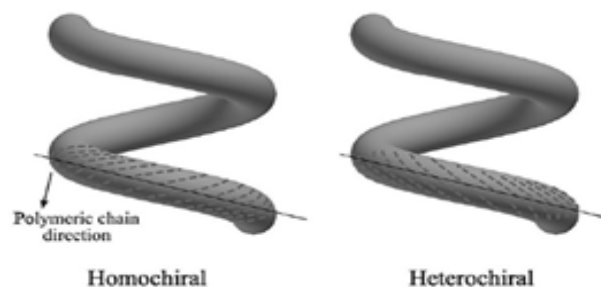
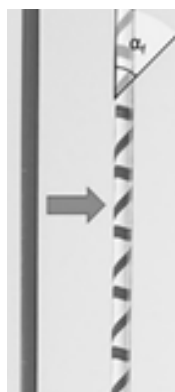
به طور کلی، دو روش برای ساخت این نوع از عملگرها در ادبیات علمی بیان شده و به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است:

در روش اول که به روش مارپیچ خودکار (Auto Coiling) معروف است، انتهای بالایی الیاف به موتور الکتریکی متصل شده و انتهای پایینی آن توسط وزنه‌ای تحت کشش قرار می‌گیرد. برای جلوگیری از چرخش انتهای پایینی و باز نشدن لیف، این انتها به گونه‌ای مهار می‌شود که قابلیت حرکت عمودی داشته باشد. با شروع چرخش موتور، الیاف ابتدا تابیده شده و پس از رسیدن به حد معینی از تابیدگی، حالت فنری پیدا کرده و مارپیچ‌ها شروع به تشکیل شدن می‌کنند (شکل ۱). انتخاب صحیح مقدار وزنه برای این فرایند بسیار مهم است، زیرا مقدار زیاد می‌تواند باعث پاره شدن الیاف شده و مقدار کم می‌تواند منجر به ایجاد گره در طول فرایند ساخت شود.

در روش دوم، الیاف تابیده شده به دور یک مندرل پیچیده می‌شود تا ساختار مارپیچ‌مانند تشکیل شود. مارپیچ‌های تولید شده در هر دو روش به دلیل تنش‌های پسماند، قابلیت باز شدن



شکل ۱ نحوه ساخت عملگر به روش مارپیچ خودکار [۹].



شکل ۲ عملگرهای هموکایرال و هتروکایرال [۱۰].

شکل ۳ تصویر قبل و بعد از تاباندن الیاف. خطوط بیانگر جهت زنجیره‌های مولکولی تشکیل‌دهنده الیاف قبل و بعد از تاباندن که به زاویه بایاس α_f منتقل می‌شود [۱۱].

$$\alpha_f = \tan^{-1} \pi DT \quad (1)$$

که در آن (D) قطر لیف و (T) پیچش اعمال شده به لیف (تعداد چرخش‌ها بر متر) است (شکل ۳) [۸].

هاینس و همکاران [۸] در قسمتی از پژوهش خود بیان داشتند که تشکیل مارپیچ به وسیله تاباندن آن در گشتاور بحرانی رخ می‌دهد:

$$\tau_c = \sqrt{2EIF} \quad (2)$$

که در آن E (Nm²) مدول یانگ، I (m⁴) ممان دوم سطح دایروی لیف با قطر (D) که به صورت $(\pi D^4/16)$ بیان شده و F (N) بار کششی اعمال شده به الیاف در هنگام تابیده شدن است. همچنین برای مارپیچ‌های تشکیل شده تحت بار کششی (F)، تنش مهندسی (σ) به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3)$$

که در آن F (N) بار کششی اعمال شده به الیاف در هنگام تابیده شدن و A_0 (m²) مساحت اولیه سطح دایروی آن است که به صورت $(\pi D^2/4)$ محاسبه می‌شود.

همچنین از دیگر عوامل مهم می‌توان از میزان تاباندن بحرانی (T_c) نام برد که رابطه آن به صورت ذیل است:

$$T_c = \frac{\tau_c}{2\pi JG'} \quad (4)$$

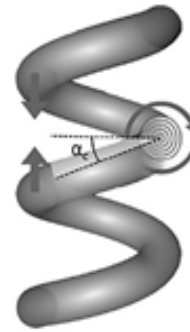
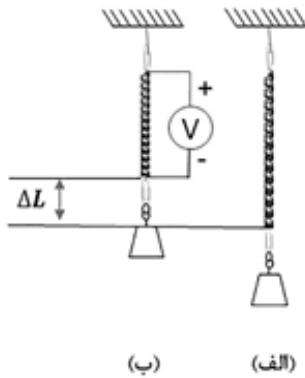
که در آن T_c (Turn/m) میزان تاباندن بحرانی، J (m⁴) ممان

دارند. بنابراین، برای حل این مشکل از عملیات بازپخت حرارتی استفاده می‌شود تا ساختار عملگر ثابت بماند [۸].

هنگامی که جهت تاباندن لیف با جهت مارپیچ‌ها یکسان باشد، به این عملگرها هموکایرال (Homochiral) گفته می‌شود و هنگامی که این دو جهت مخالف باشند، به آن‌ها هتروکایرال (Heterochiral) اطلاق می‌شود (شکل ۲). عملگرهای هموکایرال با قرار گرفتن در معرض گرما منقبض می‌شوند، در حالی که عملگرهای هتروکایرال در همان شرایط منبسط می‌شوند [۸].

۳ سازوکار و روابط حاکم بر عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده

همان‌طور که در قسمت قبل به اختصار بیان شد، برای ساخت این نوع از عملگرها، باید آن‌ها را در راستای الیاف تحت کشش قرار داد تا درشت‌مولکول‌های تشکیل‌دهنده الیاف هماهنگ و هم‌تراز شوند. این هماهنگی و هم‌ترازی باعث ایجاد ویژگی کلیدی و بسیار مهمی به نام ناهمسانگردی در آن می‌شود. به‌طور خلاصه، برای عملگرهایی که با حرارت تحریک می‌شوند، انبساط حرارتی در راستای طول الیاف با انبساط حرارتی شعاعی آن متفاوت است. به‌واسطه این اثر، هنگامی که الیاف پلیمری نظیر نخ ماهیگیری گرم می‌شوند، در راستای قطر خود منبسط شده و در راستای طول خود منقبض می‌شوند. این خاصیت از ساختار مولکولی الیاف ناشی می‌شود، جایی که نیروهای آنتروپی باعث انقباض در راستای طول و افزایش حجم در هنگام گرم شدن می‌شوند. با اعمال پیچش به الیاف ناهمسانگرد، عناصر تشکیل‌دهنده آن به حالت حلزونی تغییر شکل می‌دهند. این پیچش در سطح آن بسیار چشمگیر است، به نحوی که تراز و هماهنگی الیاف از محور لیف به زاویه α_f که همان زاویه بایاس است منتقل می‌شود، که مطابق رابطه زیر است:

شکل ۴ زاویه بایاس مارپیچ (α_e) [۱۱].

شکل ۵ طرح‌واره‌ی تحریک عملگر تابیده و مارپیچ‌شده توسط روش گرمایش ژول. الف) عملگر تابیده و مارپیچ‌شده ب) انقباض عملگر تابیده و مارپیچ‌شده در اثر اعمال ولتاژ و برقراری جریان الکتریکی به اندازه ΔL که از یلفی با طول اولیه (l) ساخته شده‌اند، روابط زیر برقرار است:

$$\sin \alpha_c = \frac{L}{l} \quad (۸)$$

$$\cos \alpha_c = \frac{\pi N D}{l} \quad (۹)$$

با توجه به روابط بالا و با صرف‌نظر کردن از تغییر طول ناچیز (l) برای عملگری که توسط وزنه‌ای تحت کشش قرار گرفته و توسط حرارت تحریک می‌شود، میزان تغییر در تاباندن یلف به صورت فوق قابل بیان است:

$$\Delta T = \frac{N \Delta L}{l^2} \quad (۱۰)$$

با توجه به رابطه بالا قابل مشاهده است که انقباض و انبساط مارپیچ‌ها به دلیل باز شدن یلف در هنگام گرم و سرد شدن صورت می‌پذیرد [۱۱].

۴ تحریک حرارتی

برای بهره‌برداری از عملگرهای ساخته‌شده، آن‌ها به وسیله حرارت تحریک می‌شوند. به هنگام تحریک عملگرهای ساخته‌شده توسط حرارت، آن‌ها در راستای طول خود منقبض شده و می‌توانند جابه‌جایی خطی تولید کنند. همان‌گونه که در قسمت‌های قبل نیز بیان شد، روش‌های مختلفی برای تأمین حرارت تحریک این نوع از عملگرها در منابع ذکر شده است که

اینرسی قطبی که به صورت $(\pi D^4)/32$ برای یلف استوانه‌ای قابل بیان است و G' مدول برشی لیف است. با ترکیب روابط (۳) و (۴) می‌توان میزان تاباندن مورد نیاز برای به دست آوردن یلف مارپیچ‌شده را محاسبه کرد.

$$T_c = \frac{8\sqrt{2\sigma E}}{\pi D G'} \quad (۵)$$

معادلات بالا بیان می‌دارد که میزان تاباندن بحرانی برای تشکیل مارپیچ‌ها به صورت معکوس با قطر یلف هنگامی که تاباندن در تنش‌های کششی ثابت انجام می‌شود، در ارتباط است. پس از تشکیل مارپیچ، هر مارپیچ با مارپیچ کنار خود زاویه‌ای درست می‌کند که به آن زاویه بایاس مارپیچ گویند و آن را با α_e نمایش می‌دهند (شکل ۴).

همچنین شاخص فنریت (C) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$C = \frac{\text{میانگین قطر مارپیچ‌ها}}{\text{قطر یلف}} = \frac{D}{d} \quad (۶)$$

همان‌طور که در قسمت‌های قبل نیز بیان شد، عملگرهای فوق به هنگام تحریک توسط حرارت، در راستای شعاعی خود منبسط شده و در راستای طولی نیز منقبض می‌شوند. این فرایند باعث ایجاد تحریک پیچشی شده که باعث می‌شود عملگر تمایل به باز شدن داشته باشد. این عمل با توجه به رابطه مکانیک فنرها به شکل زیر بیان شده است:

$$\Delta T = \frac{\sin(\alpha'_c) \cos(\alpha'_c)}{\pi D'} - \frac{\sin(\alpha_c) \cos(\alpha_c)}{\pi D} \quad (۷)$$

که در آن D (m) و D' (m) به ترتیب بیانگر قطر مارپیچ قبل و بعد از گرم شدن و α_e زاویه بایاس مارپیچ است. همچنین برای عملگرهایی که از (N) دور مارپیچ و با طول

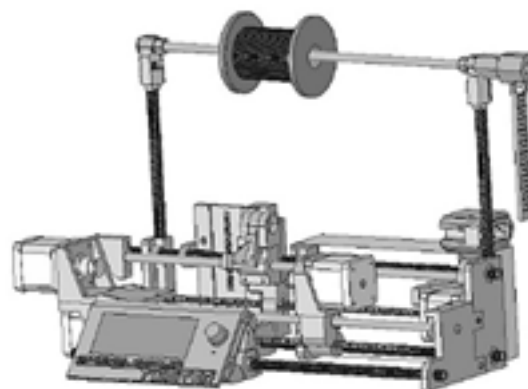
تئوری، مدلی ریاضی را برای ولتاژ-جریان و جریان-نیرو ارائه دادند و دمای عملگر را با روش گرمایش ژول، از طریق اندازه‌گیری جریان الکتریکی و معادلات انتقال حرارت تخمین زدند. نتایج نشان داد که بین جریان و نیرو رابطه‌ای چندجمله‌ای وجود دارد که مشابه عملکرد عملگرهای الکتریکی سنتی است. همچنین مشاهده شد که ولتاژ اعمالی بر دو سر عملگر باعث افزایش دما به دلیل مقاومت الکتریکی می‌شود و این منجر به رابطه‌ی دینامیکی بین جریان و ولتاژ می‌شود که به صورت معادله دیفرانسیل بیان شد [۱۴].

وو و ژنگ مدلی را بر اساس نظریه‌ی کشسانی میله‌ها برای تعیین ارتباط بین تحریک کششی و نیروی اعمال شده در ساخت عملگر توسعه دادند. سپس یک نمونه عملگر نایلونی تابیده و مارپیچ شده با پوشش نقره را تحت نیروهای مختلف به صورت تجربی بررسی کردند و تنش، کرنش بازیابی شده و حداکثر جابه‌جایی طولی را اندازه‌گیری کردند. پژوهش آن‌ها نشان داد که نیروی ساخت ۱۰/۴۴ مگاپاسکال می‌تواند ۵۲/۶ درصد جابه‌جایی طولی با کار مخصوص ۱۸۶/۴۹ ژول بر کیلوگرم ایجاد کند [۱۵].

مینار و همکاران ابتدا رابطه میان طول نهایی عملگر تابیده و مارپیچ ساخته شده و طول اولیه الیاف مورد استفاده را بررسی کردند. سپس با استفاده از آزمایش‌های تجربی و روش گرمایش ژول، خواص مکانیکی عملگر مانند ضریب سختی فنر و ضریب میرایی را تحلیل کردند. نتایج نشان داد که طول نهایی نمونه تقریباً ۶/۸ برابر کوتاه‌تر از طول اولیه الیاف بود. همچنین، حداکثر جابه‌جایی ۱۱ میلی‌متر در دمای ۵۴ درجه سانتی‌گراد، ضریب سختی فنر ۱۶۴ نیوتن بر متر و ضریب میرایی ۰/۴ نیوتن‌تانه بر متر اندازه‌گیری شد [۱۶].

سان و همکاران روش جدیدی برای ساخت عملگرهای تابیده و مارپیچ شده معرفی کردند که با فاصله اولیه بین مارپیچ‌ها بدون نیروی اولیه بیش از ۴۸ درصد انقباض را ایجاد می‌کند. با استفاده از گرمایش ژول، پاسخ استاتیک و دینامیک عملگرها در برابر تغییرات دما و زمان بررسی شد و نشان داد که کاهش دمای بازپخت و افزایش زاویه گام مارپیچ‌ها منجر به پاسخ سریع‌تر و جابه‌جایی بیشتر می‌شود [۱۷].

کرمی و همکاران در ابتدا رابطه‌ای غیرخطی برای مدول کشسانی به‌عنوان تابعی از دما و نیروی اعمال شده را تعریف کردند. آن‌ها دریافتند که مدول به‌طور چشمگیری به دما، به‌ویژه دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه، وابسته است. سپس مدلی برای اندازه‌گیری میزان تابیدن و باز شدن عملگر هنگام اعمال حرارت ارائه کردند و در نهایت، مدل‌های ارائه شده را با نتایج آزمایش‌های



شکل ۶ دستگاه ساخته شده برای تاباندن عملگر ساخته شده از نخ ماهیگیری و سیم مسی به صورت هم‌زمان [۱۲].

در ادامه به بیان آن‌ها پرداخته و پژوهش‌های انجام شده در هر زمینه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

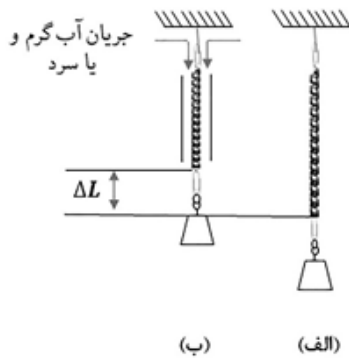
۴-۱- تحریک حرارتی توسط گرمایش ژول

در این روش ابتدا باید الیاف پلیمری سازنده عملگر توسط موادی پوشانده شوند تا خاصیت رسانایی پیدا کرده و سپس با اعمال ولتاژ و جریان الکتریکی به دو سر آن گرمای مورد نیاز برای تحریک عملگر ساخته شده، فراهم شود (شکل ۵). برای رسیدن به این مقصود، محققان از روش‌های مختلفی نظیر استفاده از پوشش نقره و افزودن رنگی از جنس نقره به الیاف سازنده عملگر استفاده کردند. همچنین از دیگر روش‌های مطرح شده در منابع می‌توان به استفاده از سیمی از جنس نیکل کروم یا مس اشاره کرد که در طی فرایند ساخت به همراه الیاف سازنده عملگر، تابانده شده و سپس مارپیچ می‌شود.

سموچکین دستگاهی را معرفی کرد (شکل ۶) که عملگرهایی ساخته شده از نخ ماهیگیری و سیم مسی را تابانده و با استفاده از آزمایش‌های تجربی، خواص عملگرهای ساخته شده از نخ ماهیگیری را با دو قطر مختلف بررسی کرد [۱۲].

کرمی و تادیسسی مدلی برای پیش‌بینی رفتار عملگری از جنس نخ ماهیگیری تابیده و مارپیچ شده که با گرمایش ژول تحریک می‌شود، را ارائه کردند. ابتدا، برای پیش‌بینی افزایش دما، معادلات انتقال حرارت با تغییرات مقاومت الکتریکی توسعه یافت. سپس، تأثیرات تغییرات دما بر جابه‌جایی عملگر و تأثیرات آن بر طول عملگر به دلیل انبساط حرارتی و تغییرات مدول کشسانی مدل‌سازی شد. نتایج آن‌ها مطابقت دقیقی با نتایج آزمایشی داشت [۱۳].

رضائیان و همکاران با استفاده از داده‌های تجربی و مفاهیم



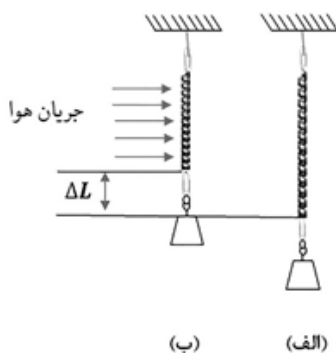
شکل ۷ طرح‌واره تحریک عملگر تابیده و مارپیچ‌شده توسط آب گرم. الف) عملگر تابیده و مارپیچ‌شده پرورش‌یافته. ب) انقباض عملگر تابیده و مارپیچ‌شده پرورش‌یافته در اثر اعمال آب گرم به اندازه ΔL .

استفاده از این نتایج، تغییر طول نمونه را در پاسخ به نیروهای اعمال‌شده محاسبه کردند. افزایش طول گرماکشسان با استفاده از آب گرم بررسی شد و سازه وون میز تحت تحلیل الاستواستاتیک قرار گرفت. نتایج تحلیل نشان داد که تغییر شکل سازه به شدت به زاویه بین عملگرها بستگی دارد [۲۳].

۴-۳ تحریک توسط هوای گرم

در این روش، عملگر با استفاده از جریان هوای گرم تولید شده توسط دمنده هوای گرم مانند سشوار صنعتی تحریک می‌شود و برای بررسی رفتار بازگشت‌پذیر، سرد شدن آن در دمای محیط انجام می‌گیرد (شکل ۸).

چروبینی و همکاران از جریان هوای گرم (شکل ۹) برای بررسی عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده نایلونی استفاده کردند. آن‌ها از یک نخ ماهیگیری ۰/۵ میلی‌متری که تحت کشش ۰/۵



شکل ۸ طرح‌واره تحریک عملگر تابیده و مارپیچ‌شده توسط جریان هوای گرم. الف) عملگر تابیده و مارپیچ‌شده پرورش‌یافته. ب) انقباض عملگر تابیده و مارپیچ‌شده پرورش‌یافته در اثر جریان هوای گرم به اندازه ΔL .

تجربی توسط روش گرمایش ژول بررسی کردند [۱۸]. وو و همکاران به معرفی ربات نرم خزننده با پاهایی شبیه خار پرداختند که حرکتی همانند کرم حلزونی داشت. در این ربات از دو عملگر تابیده و مارپیچ‌شده استفاده شد که با استفاده از روش گرمایش ژول، سرعت حرکت ۰/۲۷۵ میلی‌متر بر ثانیه در ولتاژ ۲۴ ولت به دست آمد [۱۹].

مائارو و همکاران با استفاده از روش گرمایش ژول، ربات زیست تقلیدپذیری را توسعه دادند که با الهام از عروس دریایی شنا می‌کرد. این ربات با استفاده از عملگرهای پلیمری مارپیچ‌شده، سرعت شنا عمودی ۷/۳ میلی‌متر بر ثانیه داشته و توانست به‌طور موفقیت‌آمیز در شنا عمل کند، همچنین مشابهت‌های زیادی با عروس دریایی داشته و معیارهای شنا آن با ربات‌های مشابه قابل مقایسه بود [۲۰].

گائو و همکاران با استفاده از روش گرمایش ژول به مطالعه مدلی چندلایه برای پیش‌بینی دقیق خواص مکانیکی و حرارتی و پاسخ‌های ترمومکانیکی عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده ارائه دادند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی و حرارتی این عملگرها تحت تأثیر شعاع و زاویه پیچش الیاف پلیمری قرار دارند. مدل پیشنهادی آن‌ها می‌تواند برای بهینه‌سازی پاسخ‌های عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده با تنظیم عوامل هندسی و زاویه پیچش استفاده شود [۲۱].

گونزالز و همکاران با استفاده از گرمایش ژول به بررسی سامانه توانبخشی مچ پا برای کودکان با استفاده از عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده پرداختند که شامل شناسایی عملگر، طراحی مکانیکی، راهبرد کنترل و رابط کاربری انسان-رایانه بود. دستگاه توسعه‌یافته آن‌ها قادر به ایجاد گشتاور ۱،۴ نیوتن‌متر و حرکت ۱۰ درجه در دورسی فلکشن طی ۵ ثانیه بود که از رابط کاربری الکترومایوگرافی بهره می‌برد. پژوهش آن‌ها گامی مهم در جهت ارائه راه‌حلی برای توانبخشی کودکان با ناتوانی‌های جسمی محسوب شد [۲۲].

۴-۲ تحریک توسط آب گرم

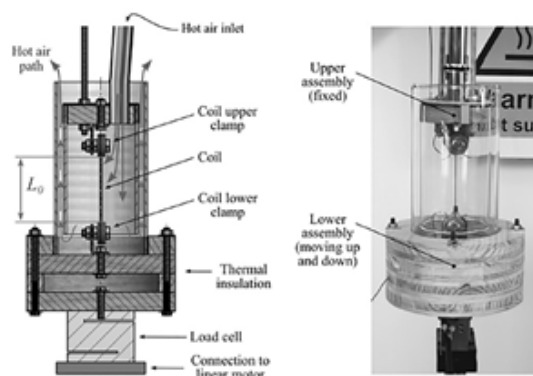
در این روش، عملگرها با چندین چرخه آب گرم تحریک می‌شوند و برای بررسی رفتار بازگشت‌پذیر، با آب سرد یا دمای محیط سرد می‌شوند (شکل ۷).

هاینس و همکاران عملگری را با استفاده از آب گرم ۹۵ درجه و آب سرد ۲۵ درجه سانتی‌گراد تحریک کردند که در نتیجه، عملگر حدود ۱۲ درصد منقبض شد [۸].

مارین و همکاران از آزمایش‌های تجربی برای ارزیابی مدول کشسانی و ثابت فنر عملگر ساخته‌شده استفاده کردند. سپس با

۵ نتیجه‌گیری

عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده پلیمری به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان مانند سبک‌وزنی، انعطاف‌پذیری بالا و توانایی تولید نیروهای بزرگ، به‌عنوان گزینه‌های جذاب در کاربردهای مختلف از جمله رباتیک نرم، تجهیزات پزشکی و سامانه‌های حرارتی نقش مهمی در بهبود عملکرد و کارایی این عملگرها ایفا می‌کنند. تحریک توسط گرمایش ژول به‌عنوان یکی از متداول‌ترین روش‌های تحریک حرارتی برای این عملگرها، امکان کنترل دقیق دما و تنظیم سریع پاسخ‌های حرارتی را فراهم می‌کند. با این حال، نیاز به منبع تغذیه پایدار و مدیریت مؤثر حرارت تولیدی از چالش‌های این روش محسوب می‌شود. تحریک توسط آب گرم، به دلیل انتقال حرارت مؤثر و یکنواخت، یکی دیگر از روش‌های موجود برای تحریک عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده است. این روش برای کاربردهایی که نیاز به حرارت‌دهی با دقت و یکنواختی بالا دارند، مناسب است. با این حال، نیاز به مدیریت مؤثر جریان آب و تجهیزات مرتبط از جمله چالش‌های این روش است. استفاده از تحریک توسط جریان هوای گرم به‌عنوان روشی دیگر، امکان گرمایش سریع و قابل کنترل را فراهم می‌کند. این روش برای کاربردهایی که نیاز به تنظیم سریع دما و تغییرات سریع در حالت عملگر دارند، مناسب است. با این حال، نیاز به تجهیزات مناسب برای تولید و کنترل جریان هوا و همچنین تأثیرات محیطی مانند جریان هوای اطراف، از معایب این روش به حساب می‌آید.



شکل ۹ طرح‌واره سازی استفاده‌شده برای تحریک عملگرهای تابیده و مارپیچ‌شده به وسیله جریان هوای گرم [۹]

کیلوگرم قرار گرفته بود استفاده کردند. شاخص فنریت و زاویه بایاس مارپیچ پس از این مرحله به ترتیب $1/4$ و $1/8$ درجه بود. نتایج نشان داد که اتلاف پسماند به دما وابسته است و با افزایش دما کاهش می‌یابد. این تحقیق نشان داد که عملگر ساخته شده می‌تواند به‌عنوان فنری منفعل با عملکرد مطلوب استفاده شود [۹]. مورتی و همکاران مبدل ترمومکانیکی جدیدی با استفاده از الیاف نایلونی و محفظه شیشه‌ای برای اعمال هوای گرم را معرفی و سپس به صورت تجربی خواص ترمومکانیکی این عملگر را در دمای 30 تا 120 درجه سانتی‌گراد بررسی کردند [۱۰]. برای درک هر چه بیشتر موضوع، خلاصه‌ای از عوامل مورد استفاده در ساخت عملگرهای عنوان شده در پژوهش‌های گذشته به همراه روش تحریک آن‌ها به ترتیب سال در جدول ۱ بیان شده است.

جدول ۱ خلاصه‌ای از عوامل مورد استفاده در ساخت و تحریک ماهیچه‌های مصنوعی اشاره شده در پژوهش‌های گذشته.

ردیف	نویسندگان	سال	نوع پلیمر	قطر الیاف (mm)	نیرو / مقدار جرم	مدت زمان بازپخت	دما یا جریان الکتریکی مورد استفاده جهت بازپخت	روش تحریک
۱	هاینس و همکاران [۸]	۲۰۱۴	نخ ماهیگیری	۰/۸۶	۵۰۰ گرم	متغیر	متغیر	آب گرم
۲	چروبینی و همکاران [۹]	۲۰۱۵	نخ ماهیگیری	۰/۵	۵۰۰ گرم	۱ ساعت	۱۵۰ °C	هوای گرم
۳	مورتی و همکاران [۱۰]	۲۰۱۵	نخ ماهیگیری	۰/۵	۵۰۰ گرم	۱ ساعت	۱۵۰ °C	هوای گرم
۴	سموچکین [۱۲]	۲۰۱۶	نخ ماهیگیری با سیم مسی	۰/۵ و ۰/۸	۲۰۰ و ۳۰۰ گرم	-	-	گرمایش ژول
۵	مارین و همکاران [۲۳]	۲۰۱۷	نخ ماهیگیری	۰/۸	۲۸۰ و ۳۲۰ گرم	-	-	آب گرم
۶	کرمی و تادسی [۱۳]	۲۰۱۷	نخ نایلونی با پوشش نقره	۰/۲	۱۵۰ گرم	۲ سیکل	۱۵۰ °C	گرمایش ژول
۷	رضائیان و همکاران [۱۴]	۲۰۱۹	نخ نساجی رسانا	-	۲۰۰ گرم	۳۰ دقیقه	۱۷۰ °C	گرمایش ژول
۸	وو و ژنگ [۱۵]	۲۰۲۰	نایلون ۶ با پوشش نقره	۰/۶	-	۹۰ دقیقه	۱۴۰ °C	گرمایش ژول
۹	مینار و همکاران [۱۶]	۲۰۲۰	نخ ماهیگیری با سیم مقاومت دار	۰/۷	۵۰۰ گرم	-	-	گرمایش ژول
۱۰	سان و همکاران [۱۷]	۲۰۲۰	نخ نساجی رسانا	-	۲۰-۴۰ گرم	-	۱۸۰ °C و ۲۰۰ °C	گرمایش ژول
۱۱	کرمی و همکاران [۱۸]	۲۰۲۱	نایلون ۶ با پوشش نقره	۰/۳	۱۵۰ گرم	-	-	گرمایش ژول
۱۲	وو و همکاران [۱۹]	۲۰۲۲	نایلون ۶ رسانا	۰/۶	۳۰۰ گرم	۹۰ دقیقه	۱۴۰ °C	گرمایش ژول
۱۳	مائارو و همکاران [۲۰]	۲۰۲۳	نخ ماهیگیری با سیم نیکروم	۰/۸	۵۰۰ گرم	۹۰ دقیقه	۱۸۰ °C	گرمایش ژول
۱۴	گائو و همکاران [۲۱]	۲۰۲۴	الیاف پلیمری با سیم رسانا	۰/۳۲۵	-	-	-	گرمایش ژول
۱۵	گونزالز و همکاران [۲۲]	۲۰۲۴	نخ ماهیگیری با سیم نیکروم	۰/۸۴	۱۰۰۰ گرم	۵ سیکل ۵ دقیقه‌ای	دمای حاصل از جریان ۲۴۰ mA	گرمایش ژول

مراجع

1. Tondu, B., What is an Artificial Muscle? A Systemic Approach, *Actuators*, 4, 4, 336-352, **2015**.
2. Leng, X., Hu, X., Zhao, W., An, B., Zhou, X. and Liu, Z., "Recent Advances in Twisted-Fiber Artificial Muscles, *Advanced Intelligent Systems*, 3, 5, 2000185, **2021**.
3. Zhang, J., Sheng, J., O'Neill, C.T., Walsh, C.J., Wood, R.J., Ryu, J.-H., Desai, J.P. and Yip, M.C., Robotic Artificial Muscles: Current Progress and Future Perspectives, *IEEE Transactions on Robotics*, 35, 761-781, **2019**.
4. Yun, S.S., Kang, B.B. and Cho, K.-J., "Exo-Glove Pm: An Easily Customizable Modularized Pneumatic Assistive Glove, *IEEE Robotics and Automation Letters*, 2, 1725-1732, **2017**.
5. Olander, A., An Electrochemical Investigation of Solid Cadmium-Gold Alloys, *Journal of the American Chemical Society*, 54, 3819-3833, **1932**.
6. Buehler, W.J., Gilfrich, J.V. and Wiley, R.C., Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition Tini, *Journal of Applied Physics*, 34, 1475-1477, **1963**.
7. Ho, M., Kim, Y., Cheng, S.S., Gullapalli, R.P. and Desai, J.P., Design, Development, and Evaluation of an Mri-Guided Sma Spring-Actuated Neurosurgical Robot, *The International Journal of Robotics Research*, 34, 1147 - 1163, **2015**.
8. Haines, C.S., Lima, M.D., Li, N., Spinks, G.M., Foroughi, J., Madden, J.D.W., Kim, S.-H., Fang, S., Jung de Andrade, M., Göktepe, F., Göktepe, Ö., Mirvakili, S.M., Naficy, S., Lepró, X., Oh, J., Kozlov, M.E., Kim, S.J., Xu, X., Swedlove, B.J., Wallace, G.G. and Baughman, R.H., Artificial Muscles from Fishing Line and Sewing Thread, *Science*, 343, 868-872, **2014**.
9. Cherubini, A., Moretti, G., Vertechy, R. and Fontana, M., Experimental Characterization of Thermally-Activated Artificial Muscles Based on Coiled Nylon Fishing Lines, *AIP Advances*, 5, 067158, **2015**.
10. Moretti, G., Cherubini, A., Vertechy, R. and Fontana, M., Experimental Characterization of a New Class of Polymeric-Wire Coiled Transducers, *Smart Structures*, **2015**.
11. Haines, C.S., Li, N., Spinks, G.M., Aliev, A.E., Di, J. and Baughman, R.H., New Twist on Artificial Muscles, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 11709 - 11716, **2016**.
12. Semochkin, A., A Device for Producing Artificial Muscles from Nylon Fishing Line with a Heater Wire, IEEE International Symposium on Assembly and Manufacturing (ISAM), 26-30, **2016**.
13. Karami, F. and Tadesse, Y., "Modeling of Twisted and Coiled Polymer (TcP) Muscle Based on Phenomenological Approach, *Smart Materials and Structures*, 26, 125010, **2017**.
14. Rezaeian, S., Alghooneh, A.R., Yousefi-Koma, A. and HosseiniNejad, R., Mathematical Model Extraction and State Space Construction for Nylon Based Smart Force Sensor 7th International Conference on Robotics and Mechatronics (ICRoM), 636-641, **2019**.
15. Wu, C. and Zheng, W., A Modeling of Twisted and Coiled Polymer Artificial Muscles Based on Elastic Rod Theory, *Actuators*, 9, 25, **2020**.
16. Minár, M., Goga, V., Čápková, R., Ondrejčka, K. and Murín, J., Basic Parameters of Coiled Fishing Line Actuator, *Cybernetics & Informatics (K&I)*, 1-4, **2020**.
17. Sun, J., Tighe, B., Liu, Y. and Zhao, J., Twisted-and-Coiled Actuators with Free Strokes Enable Soft Robots with Programmable Motions, *Soft Robotics*, **2020**.
18. Karami, F., Wu, L. and Tadesse, Y., Modeling of One-Ply and Two-Ply Twisted and Coiled Polymer Artificial Muscles, *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 26, 300-310, **2021**.
19. Wu, C., Zhang, Z. and Zheng, W., A Twisted and Coiled Polymer Artificial Muscles Driven Soft Crawling Robot Based on Enhanced Antagonistic Configuration, *Machines*, 10, 2, **2022**.
20. Matharu, P.S., Gong, P., Guntaka, K.P.R., Almubarak, Y., Jin, Y. and Tadesse, Y.T., Jelly-Z: Swimming Performance and Analysis of Twisted and Coiled Polymer (TcP) Actuated Jellyfish Soft Robot, *Sci Rep*, 13, 1, 11086, **2023**.
21. Gao, Z., Guo, J., Zhang, Y., Zhou, Z., Zhang, C., Li, H., Chen, B. and Wang, J., Multilayer Modeling Framework for Analyzing Thermo-Mechanical Properties and Responses of Twisted and Coiled Polymer Actuators, *Smart Materials and Structures*, 33, 4, **2024**.
22. Gonzalez-Vazquez, A., Garcia, L. and Kilby, J., Paediatric Ankle Rehabilitation System Based on Twisted and Coiled Polymer Actuators, *Smart Materials and Structures*, 33, 7, **2024**.
23. Murín, J., Goga, V., Hrabovský, J., Búc, D. and Podešva, P., Measurement and Numerical Analysis of the Artificial Muscles Made of Fishing Line, *Advanced Materials Letters*, 8, 5, 635-640, **2017**.