



فصلنامه علمی - ترویجی، سال دهم، شماره ۲
شماره پیاپی ۳۸، تابستان ۱۴۰۴، بهاء، ۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- مروری بر فرایند تولید و تعیین ماهیت پلیمرهای ... ۵
محمد مهدی اشتری برزکی، احسان گائینی
- کاربرد پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی ... ۱۷
محمد حسین کرمی، امید معینی جزنی، وحید یزدانیان، محمدعلی اطمینانی اصفهانی
- مروری بر کاربرد پلیمرهای رسانا در الکتروود ابر خازن ها ... ۲۹
احمد رضا اکبریان، پدram منافی
- مروری بر الاستومرهای زیست تخریب پذیر ... ۴۱
محمد حسین احمدی، جعفر خادمزاده یگانه
- ارتقای عملکرد پوشش های سیلیکونی برای مقابله با ... ۵۷
نرگس ربانی خواه، سحر عبدالهی باغبان
- تأثیر هیبرید نانو رس-دوده بر رفتار پخت، خواص ... ۷۹
حمیدرضا حیدری، مرضیه حسینی

... تبلیغات

۹۳

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوبکی

سر دبیر:

دکتر محمد رضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵

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

استاد 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
Frafiemanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رمضانی

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

محمدرضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

عناوین برتر در علوم و مهندسی پلیمر

اکثر محققان و پژوهشگران پیشرو در تراز ملی و بین‌المللی به برترین زمینه‌های پژوهشی عصر خویش عنایت ویژه‌ای دارند و گروه تحقیقاتی خود را در آن مسیرها هدایت می‌کنند. در حال حاضر موضوعات تحقیقاتی برتر در علوم و مهندسی پلیمر عبارتند از:

۱. توسعه پلیمرهای ماندگار و پایدار (Sustainable Polymers) (بیوپلیمرها، زیست تخریب‌پذیر و تجدیدپذیر)،
- ۱-۱ منابع تجدیدپذیر: تحقیق در مورد استفاده از زیست‌توده و منابع طبیعی برای تولید پلیمرهای جدید
- ۱-۲ پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر: تمرکز بر پلیمرهایی که به طور طبیعی تجزیه می‌شوند و اثرات زیست محیطی را کاهش می‌دهند.

۲ پلیمرهای هوشمند و پاسخگو

- ۲-۱ دارورسانی کنترل شده: طراحی پلیمرهایی که عوامل فعال را در صورت نیاز آزاد می‌کنند.
- ۲-۲ پلیمرهای حافظه شکلی: توسعه موادی که می‌توانند در پاسخ به محرک‌ها برای کاربردهای زیست پزشکی یا سایر موارد تغییر شکل دهند.

۳ همپوشی با نانو فناوری

- ۳-۱ نانوکامپوزیت‌های پلیمری: ترکیب پلیمرها با نانوذرات برای ایجاد موادی با خواص جدید
- ۳-۲ ساختارهای نانومقیاس: استفاده از سامانه‌های پلیمری خودآرا برای ایجاد نانو و میکرو راکتورها

۴ پلیمرها برای کاربردهای زیست پزشکی

- ۴-۱ مهندسی بافت: تولید پلیمرهای زیست‌سازگار که از رشد بافت پشتیبانی می‌کنند.
- ۴-۲ پروتزها، بازساختی و ابزار پزشکی: توسعه پلیمرها برای کاشتنی‌ها، رگ‌های خونی مصنوعی و سایر ابزار
- ۴-۳ پلیمرهای ضد میکروبی: طراحی پلیمرها برای پوشش‌هایی که از رشد باکتری جلوگیری می‌کنند.

۵ فرایندهای شکل دهی پیشرفته پلیمرها

- ۵-۱ تولید پایدار: توسعه روش‌های سازگار با محیط زیست برای تولید و بازیافت پلیمرها
- ۵-۲ چاپ سه بعدی: رویکردهای نوآورانه برای چاپ سه بعدی ساختارهای پلیمری، به ویژه برای کاربردهای زیست پزشکی

۶ مواد و پوشش‌های وظیفه‌مند و کاربردی

- ۶-۱ پلیمرهای رسانا: سنتز و بررسی خواص پلیمرهای رسانایی الکتریکی
- ۶-۲ پوشش‌های وظیفه‌مند کاربردی: ایجاد پوشش‌های پیشرفته مبتنی بر پلیمر با ویژگی‌های محافظتی یا عملکردی خاص

۷ هوش مصنوعی و ابزارها و طراحی دیجیتال

- ۷-۱ طراحی مبتنی بر هوش مصنوعی: استفاده از هوش مصنوعی برای پیش‌بینی، طراحی و بهینه‌سازی مواد و فرایندهای پلیمری

۸ روابط ساختار-خواص و ویژگی

- ۸-۱ درک بنیادی و اساسی: بررسی چگونگی تأثیر ساختار مولکولی، فرایند و مورفولوژی پلیمرها بر خواص ماکروسکوپی آنها
- فصلنامه "پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران" از دریافت مقالات علمی ترویجی اساتید، پژوهشگران، صنعتگران و دانشجویان استقبال می‌کند.

با آرزوی توفیق الهی
دفتر فصل‌نامه



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۳۸، تابستان ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 2 Issue No. 38
Summer 2025, Quarterly
صفحه ۵-۱۵

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

فیلم‌های چندلایه،
بسته‌بندی پلیمری،
هم‌اکستروود کردن، خواص
مانع، کاربردهای پزشکی،
بهینه‌سازی افزودنی

مروری بر فرایند تولید و تعیین ماهیت پلیمرهای تشکیل دهنده بسته‌بندی چندلایه محصولات پزشکی

محمدمهدی اشتری برزکی، احسان گائینی*
دانشگاه تهران، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

فیلم‌های پلیمری چندلایه به دلیل خواص سدکننده عالی، استحکام مکانیکی و انعطاف‌پذیری به‌طور گسترده در بسته‌بندی‌های پزشکی و مواد غذایی استفاده می‌شوند. این فیلم‌ها از لایه‌های پلیمری متعددی تشکیل شده‌اند که هر کدام برای ارائه ویژگی‌های خاصی مانند مقاومت در برابر اکسیژن/رطوبت، دوام و حفاظت میکروبی طراحی شده‌اند. در کاربردهای پزشکی، ایمنی و یکپارچگی فرآورده‌های خونی، دارویی را در حین نگهداری و حمل‌ونقل تضمین می‌کنند. فرایندهای تولید متداول عبارتند از هم‌اکستروود کردن و چندلایه‌کردن که لایه‌هایی مانند مانع (به‌عنوان مثال PE، PP، EVA، LDPE، PVDC، EVOH)، لایه حجیم (به‌عنوان مثال مانند PE، PP) و لایه آب‌بندی (به‌عنوان مثال مانند EVA، LDPE) را برای بهینه‌سازی عملکرد ترکیب می‌کنند. افزودنی‌هایی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها، تثبیت‌کننده‌های UV و عوامل لغزش برای افزایش خواصی مانند پایداری حرارتی و عملکرد سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش‌های شناسایی پیشرفته، از جمله میکروسکوپی (به‌عنوان مثال، SEM)، طیف‌سنجی FTIR، و کالری‌متری روبشی تفاضلی (DSC)، برای شناسایی ترکیب لایه و رفتار حرارتی فیلم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. نفوذپذیری گاز و بخار آب معیارهای مهمی هستند که با موادی مانند EVOH (مانع اکسیژن عالی) و پلی‌اتیلن (مقاومت در برابر رطوبت برتر) می‌توانند کنترل شوند. چالش‌هایی مانند چسبندگی بین لایه‌ها با استفاده از لایه‌های چسب یا سازگارکننده‌ها برطرف می‌شوند. نوآوری در فناوری‌های اکستروود و چندلایه‌کردن، کنترل دقیق ضخامت و عملکرد لایه را امکان‌پذیر ساخته و کارایی، هزینه و ماندگاری محصول را بهبود می‌بخشد. این بررسی اهمیت انتخاب مواد، ترکیب افزودنی‌ها و بهینه‌سازی فرایند تولید را در توسعه فیلم‌های چندلایه با کارایی بالا برای برنامه‌های کاربردی در بخش بهداشتی و نگهداری مواد غذایی برجسته می‌کند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
ehsan.gaeini@ut.ac.ir

۱ مقدمه

در برابر عوامل آسیب‌رسان همچون آلودگی‌ها، میکروب‌ها، مایعات یا گازها مورد استفاده قرار می‌گیرد. از دهه‌های گذشته تاکنون استفاده از پوشش‌های پلیمری در قالب فیلم‌ها رواج یافته است. پلیمرهای مختلفی در طراحی و تولید بسته‌بندی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که بخش بزرگی از این صنعت را پلی‌الفین‌ها به خود اختصاص داده‌ست. پلیمرها را می‌توان به خاطر استحکام کششی، مقاومت در برابر نفوذ، قابلیت مهر و موم شدن، شکل‌پذیری، ماشین‌پذیری، چسبندگی، خواص نوری و ویژگی‌های اقتصادی به‌عنوان انتخابی کلیدی نام برد. پلی‌اتیلن پرمصرف‌ترین گرمانرم مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی است. در جدول ۱ به انواع پلیمرهای مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی اشاره شده‌است [۵].

فیلم‌های چندلایه پلیمری

ویژگی‌های مواد بسته‌بندی را می‌توان با ترکیب یا اتصال پلیمرهای مختلف به یکدیگر با استفاده از فرایند چندلایه‌کردن (Lamina-tion) کردن یا از طریق فرایند هم‌اکستروژن‌کردن (Co-extrusion) افزایش داد. فیلم‌های چندلایه ساخته‌شده از مواد مختلف می‌توانند خواص مطلوبی مانند خواص عبورپذیری پایین، مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا داشته باشند که معمولاً هیچ ماده‌ای به‌تنهایی همه ویژگی‌های مطلوب را ندارد. پارامترهای مختلفی بر روی خواص نهایی فیلم‌های چندلایه پلیمری اثرگذار هستند که عبارتند از؛ چگالی، جرم و توزیع جرم مولکولی، بلورینگی و ساختار مولکولی [۶].

بخش گسترده‌ای از بسته‌بندی‌ها در حوزه پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد که الزاماتی نظیر؛ قابلیت سترون‌سازی، سد میکروبی، خواص مکانیکی و مقاومت در برابر سوراخ‌شدن را شامل می‌شود. از فیلم‌های پلیمری برای مراقبت‌های بهداشتی از وسایل پزشکی استفاده می‌شود. از این نوع بسته‌بندی‌ها برای نگهداری وسایل یک‌بارمصرف پزشکی، بخیه، دارو، سرنگ و سایر موارد استفاده می‌شود.

مهم‌ترین بخش‌های ساختار فیلم‌های بسته‌بندی چندلایه را یک لایه مانع به‌عنوان سدی در جهت جلوگیری از تبادل گاز و رطوبت، لایه حجیم و لایه مهر و موم تشکیل می‌دهند. از لایه مهر و موم برای دوخت حرارتی لبه‌های فیلم روی یکدیگر استفاده می‌شود. لایه حجیم ساختار اصلی فیلم چندلایه را تشکیل می‌دهد. پلیمرهای مورد استفاده در بخش فوق در جدول ۲ توضیح داده شده‌اند [۵].

عبورپذیری گاز و بخار آب

فیلم‌های پلیمری چندلایه به‌دلیل ایجاد موانع مؤثر در برابر گاز

فیلم‌های پلیمری چندلایه به‌دلیل ویژگی‌های برتر مانند خواص سدشوندگی، استحکام مکانیکی و انعطاف‌پذیری، در بسته‌بندی ثانویه کیسه خون و فراورده‌های خونی اهمیت فزاینده‌ای پیدا کرده‌اند. این فیلم‌ها معمولاً از چندین لایه پلیمری مختلف تشکیل شده‌اند که هر لایه عملکرد خاصی مانند مقاومت در برابر اکسیژن و رطوبت، دوام و حفظ پاکیزگی را فراهم می‌کند. استفاده از فیلم‌های چندلایه در بسته‌بندی محصولات پزشکی، ایمنی و یکپارچگی محصول را در طول ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل تضمین می‌کند و از آلودگی، نشت و عوامل محیطی محافظت می‌کند. مطالعات اخیر نشان می‌دهند که مواد پلیمری مختلف در بهبود خواص سدکنندگی، انعطاف‌پذیری و قابلیت مهر و موم نقش مهمی را ایفا می‌کنند. ترکیب این مواد در ساختار چندلایه، راه‌حلی مفید و کاربردی برای حفظ کیفیت محصولات پزشکی ارائه می‌دهد. تحقیقات انجام شده تاکنون بر اهمیت بهینه‌سازی ضخامت و ترکیب لایه‌ها برای دستیابی به ویژگی‌های عملکردی مطلوب تأکید می‌کنند [۲۱].

بسته‌بندی محصولات پزشکی

وظیفه اصلی بسته‌بندی، اطمینان از ایمنی و کیفیت محصول دارویی و در نتیجه تضمین ایمنی بیمار است. بسته‌بندی باید از محصول در برابر عوامل خارجی مانند رطوبت، نور و دما محافظت کند، زیرا این عوامل می‌توانند خواص محصول دارویی را تغییر دهند. هر بسته‌بندی دارویی باید دارای ویژگی‌های مطلوبی مانند حفظ محتویات دارویی، جلوگیری از انتشار یا نفوذ محصول، استحکام کافی، محافظت در برابر نور، رطوبت، اکسیژن و آلودگی بیولوژیکی، راحتی استفاده و اقتصادی بودن باشد. بسته‌بندی‌های دارویی بر اساس کاربرد به سه دسته تقسیم می‌شوند که این دسته‌بندی‌ها به بهبود ایمنی، کیفیت و کارایی بسته‌بندی‌های دارویی کمک می‌کنند؛

- بسته‌بندی‌های نوع اول (Primary)؛ در تماس مستقیم با محصول دارویی هستند و تأثیر مستقیم بر آن دارند.
- بسته‌بندی‌های نوع دوم (Secondary)؛ برای سازماندهی و حمل‌ونقل بسته‌بندی‌های اولیه استفاده می‌شوند.
- بسته‌بندی‌های نوع سوم (Tertiary)؛ برای جابه‌جایی در مقیاس‌های بزرگ طراحی شده‌اند [۳ و ۴].

بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر چندلایه

فیلم بسته‌بندی، ماده پلیمری بسیار نازکی بوده که مؤلفه اصلی تشکیل‌دهنده آن پلاستیک و الاستومر است و برای محافظت از کالا

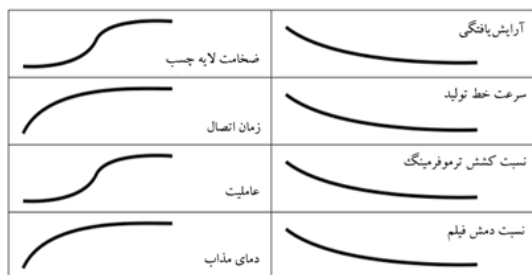
جدول ۱ انواع پلیمرهای مورد استفاده در صنعت بسته بندی چندلایه.

نام پلیمر	مخفف	چگالی (g/cm ³)
اتیلن اکریلیک اسید	EAA	۹۲۵,۰-۹۵۰,۰
اتیلن مونوکسید کربن	ECO	۹۳۰,۰
اتیلن اتیل آکریلات	EEA	۹۲۵,۰-۹۵۰,۰
اتیلن متاکریلیک اسید تا حدی خنثی شده	ION	۹۴۰,۰-۹۵۰,۰
اتیلن متاکریلیک اسید	EMAA	۹۲۵,۰-۹۵۰,۰
اتیلن متیل آکریلات	EMA	۹۳۰,۰-۹۵۰,۰
اتیلن وینیل استات	EVA	۹۲۵,۰-۹۴۵,۰
اتیلن وینیل الکل	EVOH	۱۴,۱-۱۶,۱
پلی اتیلن پیوندی مالئیک انیدرید	PE-g-MAH	۹۱,۰-۹۴۰,۱
پلی اتیلن با چگالی بالا	HDPE	۹۴۰,۰-۹۶۵,۰
HDPE با وزن مولکولی بالا	HMWHDPE	۹۴۰,۰-۰,۹۶۲
پلی اتیلن با چگالی کم خطی	LLDPE	۹۱۵,۰-۹۴۰,۰
پلی اتیلن با چگالی کم	LDPE	۹۱۵,۰-۰,۹۲۵
پلی اتیلن با چگالی متوسط	MDPE	۹۲۵,۰-۹۴۰,۰
پلی اتیلن متالوسن	m-LLDPE	۸۶۵,۰-۹۶۰,۰
پلاستومر/الاستومر پلی الفین	POP/POE	۸۶۵,۰-۹۱۵,۰
پلی اتیلن تقویت شده	EPE	۹۰۰,۰-۹۲۵,۰
پلی آمید (نایلون)	PA	۱۲,۱-۱۴,۱
پلی بوتیلن	PB	۹۰۹,۰
پلی کربنات	PC	۲,۱
پلی اتیلن ترفتالات	PET	۳,۱
پلی پروپیلن	PP	۸۹۰,۰-۹۰۲,۰
پلی استایرن	PS	۰۴,۱
پلی وینیل کلرید	PVC	۱۶,۱
پلی وینیلیدین کلرید	PVDC	۷,۱
پلی اتیلن با چگالی فوق العاده پایین	ULDPE	۹۰,۰-۹۱۵,۰

و رطوبت، گزینه ای ایده آل برای بسته بندی مواد غذایی و داروها هستند و به افزایش عمر مفید محصولات فاسدشدنی کمک می کنند. این فیلم ها با خاصیت عبورپذیری پایین، از مواد غذایی در برابر آب کافت و اکسایش محافظت می کنند. بهبود خاصیت سدکنندگی در برابر بخار آب، اکسیژن و دی اکسیدکربن در فیلم های چندلایه تولیدشده به روش هایی مانند هم اکستروود یا چندلایه کردن، برای افزایش ماندگاری محصولات ضروری است. به عنوان مثال، پلی اتیلن با سدکنندگی عالی در برابر بخار آب برای بسته بندی محصولات خشک مناسب است، اما به دلیل عبورپذیری بالای اکسیژن، برای محصولات حساس به اکسایش کارایی ندارد. در جدول ۳ مقادیر عبورپذیری گاز و بخار آب برخی از پلیمرهای مورد استفاده در صنعت بسته بندی مقایسه شده است [۹-۶].

چسبندگی در فیلم های چندلایه

به دلیل ناسازگاری بسیاری از پلیمرها، چالش چسبندگی ضعیف بین لایه ها در ساختارهای چندلایه وجود دارد. این مشکل با استفاده از لایه ی واسطه به نام لایه ی اتصال یا چسب (Tie layer) حل می شود. این لایه به عنوان سازگارکننده عمل کرده و پیوند بین لایه های ناسازگار را ایجاد می کند. به عنوان مثال، در ساختارهای چندلایه شامل پلی الفین و پلیمر قطبی، از پلی الفین های عامل دارشده به عنوان لایه ی چسب استفاده می شود که با قطبیت متفاوت، پیوند شیمیایی یا فیزیکی بین لایه ها برقرار می کنند. عوامل مختلفی مانند دما، زمان تولید، ضخامت چسب و میزان عاملیت، بر کیفیت چسبندگی بین لایه ها تأثیر می گذارند. افزایش دما و زمان تولید، ضخامت چسب و عاملیت، می توانند چسبندگی را بهبود بخشند. باین حال، آرایش یافتگی زنجیره های پلیمری در چسب ممکن است باعث کاهش چسبندگی شود؛ بنابراین، ترکیبات چسب باید به گونه ای طراحی شوند که اثرات منفی ناشی از آرایش یافتگی به حداقل برسد. تأثیر این عوامل به صورت کیفی در شکل ۱ ارائه شده است.



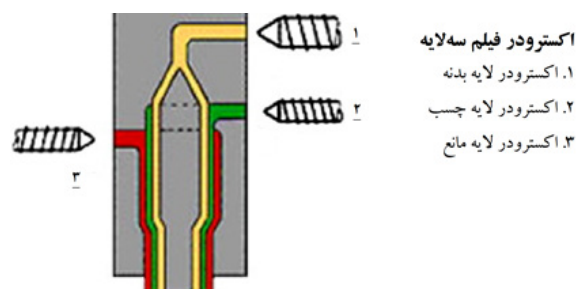
شکل ۱ تأثیر پارامترهای مختلف روی چسبندگی لایه ها در فیلم های چندلایه.

جدول ۲ پلیمرهای مورد استفاده در ترکیب لایه‌های مختلف فیلم چندلایه.

لایه مانع	لایه حجیم	لایه مهر و موم
کوپلیمر اتیلن وینیل الکل (EVOH): مانع اکسیژن	پلی اتیلن: PE، HDPE، LDPE، LLDPE، VLDPE	آینو مرهای کوپلیمرهای اسیدی.
پلی آمید (PA6): مانع اکسیژن و روغن	پلی پروپیلن: همو پلیمر pp (HoPP)، کوپلیمر اتیلن پروپیلن (CoPP)، ترپلیمر اتیلن پروپیلن بوتن (Ter PP)	کوپلیمر اسیدی (EAA) اتیلن اکریلیک اسید یا (EMAA) اتیلن متاکریلیک اسید.
پلی آمید نیمه بلوری (MXD6): سد گاز O_2 و CO_2	آکریلات‌ها: اتیل متیل آکریلات (EMA)، اتیلن بوتیل آکریلات (EBA)، اتیلن اتیل آکریلات (EEA)، پلی متیل متاکریلات (PMMA)، اتیلن متیل متاکریلات (EMMA)	متاکریلیک اسید. (VLDPE) پلی اتیلن با چگالی بسیار کم
پلی استرها (PET): سد رطوبت و مواد شیمیایی		EVA یا EMA (اتیل متاکریلات) با LLDPE ترکیب شده
پلی وینیلیدین کلرید (PVCD): مانع رطوبت و اکسیژن		
پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE): مانع رطوبت		
پلی پروپیلن (PP): مانع رطوبت		

فرایندهای تولید فیلم چندلایه

فیلم‌های چندلایه از طریق فرایندهای هم‌اکستروژن و چندلایه‌کردن تولید می‌شوند. هم‌اکستروژن به دو روش اکستروژن فیلم (Film Extrusion) و اکستروژن ریخته‌گری (Cast Extrusion) انجام می‌شود. در هر دو روش، گرانول‌های پلیمری ذوب شده و لایه‌های مذاب پلیمری با یکدیگر ترکیب می‌شوند. برای اتصال دولایه پلیمری، از پلیمر سوم به عنوان لایه چسب استفاده می‌شود. هم‌اکستروژن با وجود چالش‌ها، مزایای زیادی دارد و روشی مناسب برای تولید محصولات محسوب می‌شود. در طراحی فیلم‌های بسته‌بندی، ویژگی‌های مختلفی مانند ضریب اصطکاک (Coefficient of Friction)، براقیت، قابلیت مهر و موم شدن، چاپ‌پذیری (ویژگی‌های سطحی) و مقاومت کششی، شفافیت، مقاومت ضربه‌ای (ویژگی‌های بدنه) باید در نظر گرفته شوند. همچنین، ویژگی‌هایی مانند مقاومت در برابر گاز، مقاومت شیمیایی و قابلیت شکل‌پذیری نیز اهمیت دارند. ساختار معمولی هم‌اکستروژن شامل لایه‌های اصلی (بخش عمده)، لایه سدکننده، لایه مهر و موم و اغلب لایه‌ی چسب برای اتصال لایه‌های ناسازگار است. از فرایند هم‌اکستروژن برای فیلم دمشی،



شکل ۲ فرایند هم‌اکستروژن‌کردن.

فیلم ریخته‌گری و ورق ریخته‌گری استفاده می‌شود. [۱۰ و ۱۱]. بر خلاف هم‌اکستروژن‌کردن در فرایند چندلایه‌کردن (Lamination)، برای اتصال دو یا چندلایه از نوعی چسب در بین لایه‌ها به عنوان عامل اتصال‌دهنده و شبکه‌کننده استفاده می‌شود. سه روش کلی در تهیه فیلم به روش چندلایه‌سازی وجود دارد که عبارتند از: ۱. چندلایه‌سازی اکستروژن (Extrusion Lamination) ۲. چندلایه‌سازی چسب (Adhesive Lamination) ۳. چندلایه‌سازی موم / گرم (Wax/hot Lamination) در چندلایه‌سازی اکستروژن یک‌لایه مذاب روی یک‌لایه فیلم قرار می‌گیرد. در فرایند چندلایه‌سازی چسب از چسب مبتنی بر حلال، چسب‌های یک یا چندجزئی استفاده شده و پخت از طریق پرتو فرابنفش صورت می‌گیرد. در فرایند چندلایه‌سازی موم / گرم اتصال لایه‌ها از طریق قرارگرفتن لایه مذاب در بین دو لایه‌ی دیگر و سپس سردکردن لایه‌ها صورت می‌گیرد. به منظور بهبود ویژگی فیلم‌های چندلایه از لایه‌ها و پوشش‌های مختلفی استفاده می‌شود. پوشش‌ها عموماً به منظور محافظت، قابلیت مهر و موم و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. در کاربردهای مختلف در بسیاری از انواع بسته‌بندی از لایه‌ای آلومینیومی به علت خواص ممانعتی خوب در برابر رطوبت، نور، هوا، بو و UV استفاده می‌شود [۱۰-۱۲].

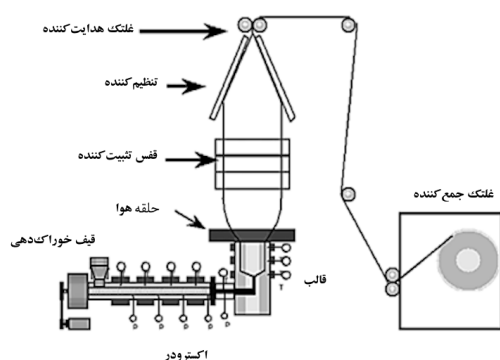
فیلم دمشی

فیلم دمشی (Blown Film) روشی اصلی برای تولید فیلم‌های کشیده‌شده در دو محور (Biaxial) است. در این روش از فشار هوا برای کشش در جهت عرضی (Transverse Direction-TD) و از سرعت بالاتر غلتک‌های جمع‌کننده برای کشش در جهت ماشین (Machine Direction-MD) استفاده می‌شود. از این

جدول ۳ مقادیر عبورپذیری بخار آب برای پلیمرهای مختلف.

نفوذپذیری C° (cm ³ /m ² d atm) for 25 m film at 25			WTR (g/m ² /day/atm) at 38 °C, 90 % RH	Film
O ₂	N ₂	CO ₂		
3-5	—	—	16-18	Ethylene- vinyl Alcohol (EVAL)
9-15	—	20-30	—	PVdC-PVC Copolymer (Saran)
7800	2800	42.000	18	Low-density Polythene (PE- LD)
2600	650	7600	7-10	High-density Polyethylene PE-HD
3700	680	10,000	10-12	Polypropylene Cast (PPcast)
2000	400	8000	6-7	Polypropylene, Oriented (OPP)
10-20	8-13	35-50	4-5	Polypropylene, Oriented, PVdC Coated (OPP/PVdC)
150-350	60-150	450-1000	30-40	Rigid Poly(Vinyl Chloride) PVC
500-30.000	300-10.000	1500-46.000	15-40	Plasticized Poly(Vinyl Chloride) (PVC P)
12.500	4900	50,000	40-60	Ethylene-Vinyl Acetate (EVAC)
5000	800	18,000	100-125	Polystyrene, Oriented (OPS)
800-1500	600-1200	7000-25,000	400-600	Polyurethane (PUR)
8-25	2-2.6	50-150	1.5-5.0	PVdC-PVC Copolymer (Saran)
40	14	150-190	84-3100	Polyamide (Nylon-6), (PA)

بین فیلم و ورق در ضخامت ۲۵۰ میکرون تعریف می‌شود؛ به‌طوری‌که فیلم ضخامتی کمتر از ۲۵۰ میکرون و ورق ضخامتی بیشتر از آن دارد. اجزای اصلی این فرایند در شکل ۴ نشان داده شده است. این فرایند به‌دلیل دقت بالا در کنترل ضخامت و کیفیت سطح، به‌طور گسترده‌ای در تولید فیلم‌های نازک و ورق‌های پلاستیکی استفاده می‌شود [۱۳].

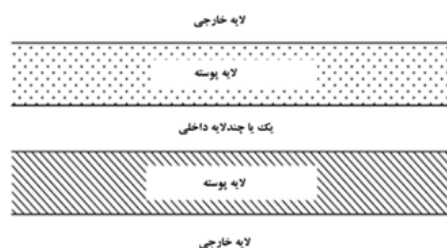


شکل ۳ فرایند تهیه فیلم دمشی.

روش برای تهیه فیلم‌ها و کیسه‌های صنعتی، فیلم‌های سدکننده (Barrier) و غیره استفاده می‌شود. هم‌اکسترو کردن برای تولید فیلم‌های چندلایه بخش عمده‌ای از تولید فیلم دمشی را تشکیل می‌دهد. سامانه‌های هم‌اکسترو کردن می‌توانند تعداد دو تا نه اکسترودر داشته باشند و فیلم با تعداد دو تا هفده لایه تولید کنند. اجزای اصلی خط تولید فیلم دمشی هم‌اکسترو کردن در شکل ۳ نشان داده شده است. این روش به دلیل انعطاف‌پذیری و توانایی تولید فیلم‌های با ویژگی‌های متنوع، به‌طور گسترده‌ای در صنایع مختلف استفاده می‌شود.

فیلم ریخته‌گری

فرایند تولید فیلم ریخته‌گری (Cast Film) در مقایسه با فرایند فیلم دمشی، تفاوت‌های قابل‌توجهی دارد. در این روش، پس از خروج مواد مذاب از قالب، آن را روی یک یا چند غلتک فولادی خنک‌کننده سرد می‌کنند. این فرایند همچنین می‌تواند برای تولید ورق (Sheet) نیز استفاده شود، اما در خطوط تولید ورق، سرعت خط کندتر است و از چندین غلتک خنک‌کننده برای حذف حرارت لازم استفاده می‌شود. معمولاً تفاوت



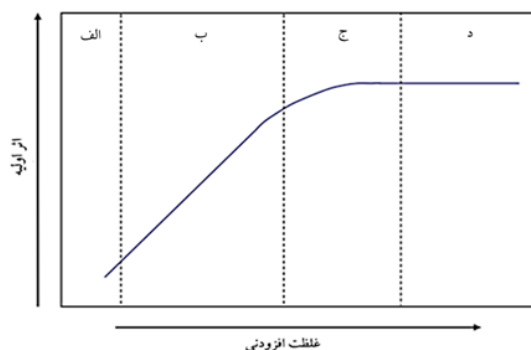
شکل ۶ ساختار فیلم چندلایه مرسوم.

با پلیمر دیگر است. از سوی دیگر، مواد افزودنی به منظور بهبود، تثبیت یا تغییر خواص پلیمر به آن اضافه می‌شوند. افزودنی‌ها به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

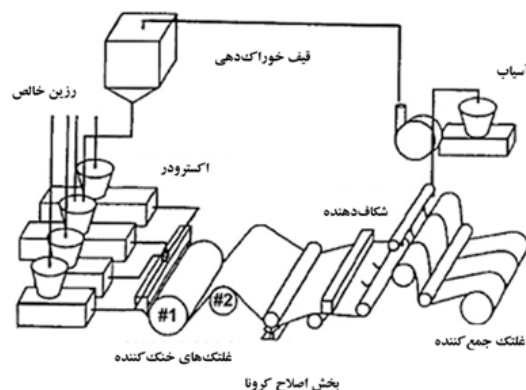
۱. تثبیت‌کننده‌ها: مانند ضد اکسایش‌ها و تثبیت‌کننده‌های UV که از تخریب پلیمر در برابر عوامل محیطی جلوگیری می‌کنند.
۲. اصلاح‌کننده‌ها: شامل عوامل لغزش، ضدچسبندگی، ضدالکتریسیته ساکن و براق‌کننده‌های نوری که عملکرد و خواص سطحی پلیمر را بهبود می‌بخشند.
۳. پرکننده‌ها: مانند تالک و گچ که خواص فیزیکی را بهبود داده یا هزینه‌ها را کاهش می‌دهند.

در ساخت فیلم‌های چندلایه، افزودنی‌ها لزوماً به همه لایه‌ها اضافه نمی‌شوند. به عنوان مثال، تثبیت‌کننده‌های UV فقط به لایه بیرونی (پوسته) اضافه می‌شوند. باین حال، باید اثرات مهاجرت افزودنی‌ها بین لایه‌ها در نظر گرفته شود، زیرا این پدیده می‌تواند باعث کاهش غلظت افزودنی‌ها در لایه اولیه و توزیع ناهمگون آن‌ها در ساختار چندلایه شود؛ بنابراین، انتخاب و توزیع مناسب افزودنی‌ها در لایه‌های مختلف، همراه با در نظر گرفتن اثرات مهاجرت، برای دستیابی به خواص مطلوب در فیلم‌های چندلایه ضروری است (شکل ۶).

اثر هر افزودنی تحت تأثیر غلظت آن قرار دارد. بیشتر افزودنی‌ها وابستگی به غلظت را نشان می‌دهند. این رفتار به صورت منحنی اشباع نشان داده می‌شود. مطابق شکل ۷ (مرحله الف) در



شکل ۷ تأثیر غلظت بر اثرگذاری افزودنی.



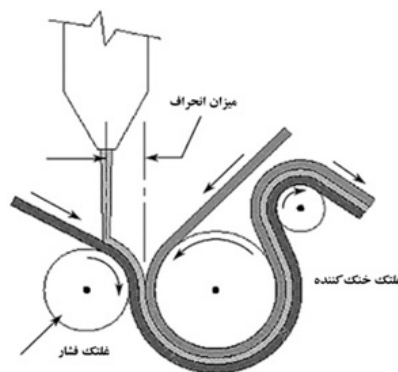
شکل ۴ فرایند تهیه فیلم ریخته‌گری.

پوشش اکسترودر و چندلایه‌سازی

تفاوت اصلی بین پوشش‌دهی اکسترودر (Extrusion Coating) و چندلایه‌سازی اکسترودر در حضور لایه‌ی دوم یا کمکی است که مذاب را از طرف دیگر پوشش می‌دهد. در پوشش‌دهی اکسترودر، تنها از یک زیرلایه استفاده می‌شود و مذاب روی سطح آن پوشش داده شده و روی یک غلتک خنک‌کننده سرد می‌شود (مشابه فرایند فیلم ریخته‌گری). در حالی که در چندلایه‌سازی اکستروژن، مذاب بین دو زیرلایه فشرده شده و سپس سرد می‌شود. معمولاً برای تهیه بسته‌بندی‌های پزشکی از این روش‌ها استفاده می‌شود.

افزودنی‌های فیلم چندلایه پلیمری

برای طراحی فیلم‌های چندلایه با کاربرد خاص، ویژگی‌های پلیمر اصلی باید به دقت اصلاح شود. این اصلاحات از طریق دو رویکرد اصلی انجام می‌شود: تغییر ساختار پلیمر و اضافه کردن مواد افزودنی. تغییر ساختار پلیمر شامل روش‌هایی مانند کوپلمری کردن، آلیاژسازی پلیمری یا جایگزینی کامل یک پلیمر



شکل ۵ فرایند تهیه فیلم به روش چندلایه‌سازی اکسترودر.

بسته‌بندی انعطاف‌پذیر مناسب هستند. جاذب‌های UV نور فرابنفش را جذب کرده و آن را به صورت تابش کم‌ضررتر (گرما) پراکنده می‌کنند که برای تثبیت مواد بسته‌بندی مفید است. هنگامی که مواد در معرض عوامل مخرب مانند نور UV، گرما یا اکسیژن قرار می‌گیرند، رادیکال‌های آزاد تشکیل می‌شوند و باعث تخریب زنجیره‌ای مواد می‌شوند تثبیت‌کننده‌های رادیکال‌های آزاد با خنثی کردن این رادیکال‌ها، واکنش زنجیره‌ای را متوقف کرده و از تخریب بیشتر جلوگیری می‌کنند.

روشن‌کننده‌های نوری

مواد پلیمری که رنگ زرد کم‌رنگی دارند را می‌توان با افزایش نور آبی بازتاب شده (در محدوده ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر) سفیدتر و درخشان‌تر نشان داد. یکی از روش‌ها، استفاده از افزودنی‌هایی است که نور UV را جذب کرده و آن را در طول موج‌های بالاتر (مرئی) منتشر می‌کنند. این اثر به نام فلورسانس (Fluorescence) شناخته می‌شود و افزودنی‌های ایجادکننده آن، روشن‌کننده‌های نوری یا عوامل سفیدکننده فلورسنت (Fluorescent Whitening Agents) نامیده می‌شوند.

عوامل لغزش

لغزش زمانی اتفاق می‌افتد که لایه‌های فیلم پلیمری روی یکدیگر می‌لغزند. لغزش از طریق ضریب اصطکاک تعیین می‌شود. اگر فیلم‌ها دارای ضریب اصطکاک بالایی باشند، لایه‌های فیلم جداگانه دارای اصطکاک سطحی بالایی هستند و تمایل دارند به جای لغزش روی یکدیگر به هم بچسبند. این پدیده معمولاً استفاده از فیلم‌ها را نسبتاً دشوار می‌کند. چرا که منجر به چروک شدن لایه‌ها (ضایعات بیشتر) می‌شود. برای غلبه بر این موضوع، می‌توانیم از عوامل لغزش‌زا استفاده کنیم. افزودنی‌های لغزشی را می‌توان به دو دسته مهاجر (Migrating) و غیرمهاجر (Non-Migrating) تقسیم کرد. در ابتدا، افزودنی لغزشی به‌طور یکنواخت در فیلم پخش شده و غلظت سطحی آن کم است (فاز الف)، در نتیجه ضریب اصطکاک بالا است. به دلیل سازگاری محدود با پلیمر، افزودنی لغزشی به سطح مهاجرت می‌کند و غلظت آن در سطح فیلم افزایش می‌یابد (فاز ب) و ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد. در حالت تعادل (فاز ج)، یک لایه پیوسته از مولکول‌های افزودنی لغزشی روی سطح فیلم تشکیل می‌شود و ضریب اصطکاک به حداقل مقدار خود می‌رسد. دو معیار اصلی، سرعت مهاجرت به سطح (زمان تا وقوع اثر لغزشی) و اثر لغزشی قابل دستیابی (حداقل ضریب اصطکاک) هستند.

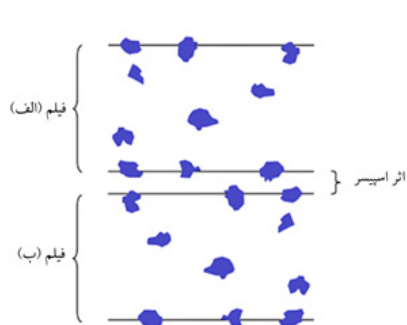
غلظت‌های پایین‌تر از حد بحرانی، هیچ اثر قابل اندازه‌گیری مشاهده نمی‌شود (مرحله ب) اثر اصلی افزودنی با افزایش غلظت، افزایش می‌یابد. (مرحله ج) اثر اصلی به حالت اشباع می‌رسد و افزایش بیشتر غلظت، اثرگذاری بیشتری را ایجاد نمی‌کند. (مرحله د) هیچ بهبود بیشتری در اثر ادامه افزایش غلظت مشاهده نشده و اثرات منفی ثانویه (مانند محدودیت حلالیت، رسوب و افزایش هزینه‌ها) ظاهر می‌شوند. در نتیجه استفاده بیش از حد از افزودنی نتیجه معکوس دارد. غلظت بهینه در مرحله ب یا ج قرار دارد و باید حاشیه ایمنی لازم برای دقت مقدار افزودنی در مقیاس صنعتی در نظر گرفته شود [۱۳].

ضد اکسایش‌ها

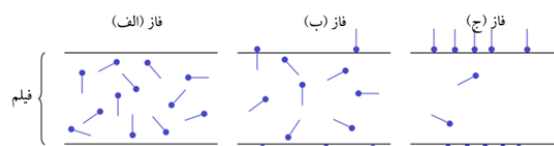
ضد اکسایش‌ها برای محافظت از بسترهای آلی در برابر تخریب حرارتی و اکسایش حرارتی در طول زمان انبارداری، فرایند شکل‌دهی یا عمر مفید در غیاب نور فرابنفش (نور خورشید) و حفظ خواص اولیه آن (ساختار مولکولی، ویژگی‌های ظاهری و غیره) استفاده می‌شود. اصطلاح پلی‌الفین (PO) شامل پلی‌پروپیلن (PP)، عمدتاً همو پلیمرها و همچنین کوپلیمرهای تصادفی و پلی‌اتیلن‌های مختلف (PE)، یعنی چگالی بالا (HDPE)، چگالی کم خطی (LLDPE) و چگالی کم (LDPE) است. اگرچه همه پلی‌الفین‌ها فقط در الگوی اکسایش حرارتی مشابهی تجزیه می‌شوند، پایداری ذاتی متفاوتی را از خود نشان می‌دهند که پایداری حرارتی به ترتیب به صورت $PP < HDPE < LLDPE < LDPE$ است.

پایدارکننده‌های UV

مواد پلیمری در طول عمر مفید خود به دلیل سازوکارهای مختلف دچار تخریب می‌شوند. علاوه بر تخریب حرارتی، اکسایش حرارتی (ناشی از اکسیژن و گرما) و تخریب ناشی از آب‌کافت، پرتو فرابنفش (UV) نیز می‌تواند موجب تخریب و اکسایش شود. مواد پلیمری که در فضای باز استفاده می‌شوند یا در معرض لامپ‌های UV قرار دارند، در معرض تخریب اکسایش نوری هستند. تثبیت‌کننده‌های UV یکی از ابزارهای مهم برای جلوگیری و کاهش اکسایش نوری (Photo-oxidative) هستند. تخریب اکسایش نوری اثری ناهمگن است که همیشه از سمتی که در معرض نور UV است، شروع می‌شود و به داخل نمونه گسترش می‌یابد. استفاده از ضد اکسایش‌ها می‌تواند مقاومت در برابر اکسایش نوری را بهبود بخشد. از تثبیت‌کننده‌های UV موجود دو مورد جذب UV (UV absorption) و پاک‌سازی رادیکال‌های آزاد (Free Radical Scavenging) برای کاربردهای



شکل ۹ نحوه عملکرد عوامل ضدچسبندگی آلی.



شکل ۸ نحوه عملکرد افزودنی‌های لغزشی.

افزودنی‌های لغزشی غیرمهاجر فقط در موارد خاص استفاده می‌شوند و به صورت خارجی اعمال می‌شوند. این روش باعث ایجاد اثر لغزشی فوری می‌شود و به نوعی به فاز ج تقلیل می‌یابد. کاربردهای معمول آن شامل بسترهای بسیار چسبنده و لایه بیرونی فیلم‌های چندلایه است (شکل ۸).

عوامل ضدچسبندگی

چسبندگی لایه‌ها زمانی اتفاق می‌افتد که لایه‌های مجاور فیلم به یکدیگر بچسبند. این یک اثر سطحی است و با نیروی لازم برای جداکردن دولایه فیلم تحت شرایط کنترل شده اندازه‌گیری می‌شود. نیروی بالاتر باعث دشواری در باز کردن فیلم پس از اکستروژن و جداسازی لایه‌ها پس از ذخیره‌سازی (چسبندگی مجدد) می‌شود. برای حل این مشکل، از افزودنی‌های ضدچسبندگی استفاده می‌شود. افزودنی‌های ضدچسبندگی به دودسته اصلی تقسیم می‌شوند؛

۱. غیرآلی (معدنی): این افزودنی‌ها که از نظر شیمیایی بی‌اثر هستند، رایج‌ترین نوع بوده و با مهاجرت به سطح فیلم و ایجاد زبری میکروسکوپی، از چسبندگی لایه‌ها جلوگیری می‌کنند.
۲. آلی: سازوکار دقیق عملکرد این افزودنی‌ها به طور کامل شناخته نشده است، اما تصور می‌شود که با تشکیل لایه مانع روی سطح فیلم، از چسبندگی لایه‌ها جلوگیری می‌کنند (شکل ۹).

عوامل ضد بار ساکن

هنگامی که دو پلیمر با یکدیگر در تماس هستند و اصطکاک ایجاد می‌شود، بارهای الکتریکی ساکن می‌توانند تشکیل شوند. این بارها می‌توانند تأثیرات مختلفی بر قطعات پلاستیکی داشته باشند؛ از جمله جذب ذرات گردوغبار. برای مقابله با این اثر، از افزودنی‌های ضد بار ساکن استفاده می‌شود. این اثر عمدتاً پدیده‌ای سطحی است، اگرچه یکی از راه‌های مقابله (مثلاً استفاده از پرکننده‌های رسانا) آن را به یک اثر حجمی تبدیل می‌کند. روش‌های کاهش بارهای الکتریکی ساکن و افزایش رسانایی پلیمر به سه دسته تقسیم می‌شوند؛

۱. ضد بار ساکن خارجی (اثر سطحی): روی سطح قطعه پلاستیکی اعمال می‌شود و مشابه افزودنی‌های لغزشی غیرمهاجر

عمل می‌کند.

۲. پرکننده‌های رسانا (اثر حجمی و سطحی): در بستر آلی قرار گرفته و شبکه‌ای رسانا در مولکول ایجاد می‌کنند.

۳. ضد بار ساکن داخلی (اثر سطحی): به بستر آلی اضافه شده و به سطح قطعه پلاستیکی مهاجرت می‌کند و مشابه افزودنی‌های لغزشی مهاجر عمل می‌کند؛ اما جهت‌گیری مولکول‌ها برعکس است، به طوری که بخش قطبی بار ساکن به سمت بیرون قرار می‌گیرد. این بخش قطبی رطوبت را جذب کرده و لایه‌ی نازک آب روی سطح ایجاد می‌کند که بارهای الکتریکی ساکن را تخلیه می‌کند [۱۳].

شناسایی پلیمرهای مورد استفاده در فیلم‌های چندلایه

برای شناسایی اجزای فیلم‌های چندلایه پلیمری نیازمند بهره‌گیری از رویکردهای مختلف در راستای مشخص کردن عوامل تعیین‌کننده در خواص فیلم خواهیم بود. تفکیک و شناسایی مواد پلیمری بر اساس تفاوت در خواص حرارتی، فیزیکی مکانیکی و شناسایی طیف‌های IR از جمله این روش‌ها به حساب می‌آیند [۱۲].

برش نازک‌بر و تصویربرداری میکروسکوپی

برای مشاهده تعداد لایه‌ها می‌توان یک برش نازک‌بر (Micro-tome) به ضخامت ۵ میکرومتر از نمونه تهیه کرده و توسط میکروسکوپ نور عبوری با نور قطبیده مورد بررسی قرار داد. توسط این روش تعداد لایه‌ها را می‌توان مشخص کرد. لایه‌های چسب در فیلم‌های چندلایه به صورت لایه‌های نازک با ضخامت حدود ۱-۳ میکرومتر قابل مشاهده هستند. از طریق تفاوت رنگ لایه‌ها در نور قطبیده می‌توان شناسایی لایه‌ها را انجام داد. در شرایطی که میکروسکوپ نور قطبیده در دسترس نباشد، میکروسکوپ نوری نیز می‌تواند برای مشخص کردن تعداد لایه‌ها مورد استفاده قرار بگیرد [۱۲].

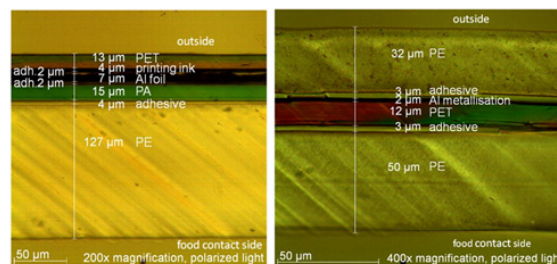
سپس توسط شیشه ساعت درب ظرف را پوشانده و برای تسریع در انجام فرایند، نمونه‌ها را روی گرم‌کن همزن (Heater Stirrer) حرارت دهید. نمونه‌ها را حرارت داده تا حلال به نقطه جوش خود برسد (باید توجه داشت در مواردی که دمای ذوب پلیمر بسیار پایین‌تر از دمای جوش حلال باشد، تخریب اتفاق خواهد افتاد). باتوجه به نوع پلیمر مورد نظر ممکن است ۵ تا ۱۰ دقیقه طول بکشد تا پلیمر (لایه چسب) به‌طور کامل در حلال حل شود. سپس نمونه را از حلال خارج کرده و لایه‌ها را به‌آرامی از یکدیگر جدا کنید در انتها توسط حلال غیرسمی نمونه را شست‌وشو دهید [۱۲].

شناسایی لایه‌ها از طریق آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

مشخصات لایه‌های پلیمری جداشده را می‌توان از طریق تعیین نقطه ذوب و برای تأیید با نتایج FTIR تعیین کرد. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی قادر است تا میان پلیمرها با انواع مختلف تمایز قائل شده و باتوجه به تفاوت در نقطه ذوب شناسایی هر لایه را میسر سازد. در جدول ۴ به مشخصات حرارتی تعدادی از مواد پلیمری اشاره شده است [۱۲].

نتیجه‌گیری

بسته‌بندی چندلایه پلیمری به‌عنوان راه‌حل مؤثر در صنایع پزشکی و غذایی، با ارائه خواص برتر مانند سدکنندگی در برابر گازها، رطوبت و آلودگی، نقش مهمی در حفظ کیفیت



شکل ۱۰ تصویر برش مقطعی نازک‌بر از فیلم پلاستیکی چندلایه زیر نور قطبیده.

شناسایی لایه از طریق طیف‌سنجی فروسرخ ATR-FTIR

آزمون طیف‌سنجی فروسرخ برای هر یک از مواد پلیمری در محدوده ۴۰۰ تا ۱۵۰۰ (ناحیه اثر انگشت) طیف متمایز به خود را ارائه می‌دهد. بدین صورت با انجام آزمون از نمونه پلیمری و تطابق طیف به‌دست‌آمده با طیف سایر پلیمرها می‌توان شناسایی لایه‌های فیلم چندلایه را انجام داد. انجام این آزمون زمانی مفید خواهد بود که برای شناسایی تک‌لایه‌های پلیمری، لایه‌های فیلم چندلایه را جدا کرده و آزمون برای هر لایه به‌تنهایی صورت پذیرد تا ماهیت هر لایه مشخص شود [۱۲].

جداسازی لایه‌ها

شناسایی و جداسازی لایه‌های مختلف فیلم می‌تواند با استفاده از حلال‌های مناسب صورت پذیرد. از طریق حل کردن لایه چسب، می‌توان جداسازی لایه‌ها را انجام داد. ۵ تا ۱۰ میلی‌لیتر از حلال را داخل بشر ریخته و نمونه‌ها را داخل ظرف قرار دهید

جدول ۴ دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای برخی از پلیمرهای پرکاربرد.

Polymer	Tg [°C]	Tm [°C]
Polyethylene	-100	105-113 (LDPE)
		120 (LLDPE)
		135 (HDPE)
Polypropylene	-5	160
Polyvinylchloride	80	-
Polyvinylidene chloride	-18	190
Atactic Polystyrene	95	-
Isotactic Polystyrene	100	230
Polyethylene Terephthalate	67	256
Polycarbonate (Made of Bisphenol)	150	225
Polyamide 6	50	215
Polyamide 66	60	266
Ethylene Vinyl Acetate	-	80-100 (Depends on EA Content)

می‌دهد. شناسایی و جداسازی لایه‌های پلیمری با روش‌های پیشرفته‌ای مانند میکروسکوپی، طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) و گرماسنجی تفاضلی (DSC) امکان‌پذیر است. این فناوری‌ها نه تنها به بهینه‌سازی طراحی بسته‌بندی کمک می‌کنند، بلکه با کاهش هزینه‌های تولید و افزایش کارایی، نقش کلیدی در توسعه صنایع مرتبط ایفا می‌کنند. در نهایت، بسته‌بندی چندلایه پلیمری به‌عنوان راه‌حلی پایدار و اقتصادی، به بهبود کیفیت و ایمنی محصولات در صنایع مختلف منجر شده است.

و ایمنی محصولات ایفا می‌کند. این فیلم‌ها از ترکیب لایه‌های مختلف پلیمری تشکیل شده‌اند که هر یک عملکرد خاصی مانند مقاومت مکانیکی، انعطاف‌پذیری و قابلیت مهر و موم شدن را ارائه می‌دهند. فرایندهای تولید مانند هم‌اکسترو و چندلایه سازی، امکان ایجاد ساختارهای پیچیده با خواص مطلوب را فراهم می‌کنند. استفاده از افزودنی‌هایی مانند ضد اکسایش‌ها، تثبیت‌کننده‌های UV و عوامل لغزش، عملکرد بسته‌بندی را بهبود بخشیده، عمر مفید محصولات را افزایش

مراجع

1. Robertson, G.L. Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition (3rd ed.). CRC Press. University of Queensland, Brisbane, Australia. <https://doi.org/10.1201/b21347>, **2012**.
2. Marsh K., Bugusu B., Food Packaging—roles, Materials, and Environmental issues, *J. Food Sci.*, 72, 3, R39–R55, **2007**.
3. Jadhav S., Gyan S., and Univeristy V., Study of Different Methods of Pharmaceutical Packaging. Sapana, vol. XV, no. February, pp. 254–277, **2023**.
4. Rydzkowski T., Wróblewska-Krepsztul J., Thakur V. K., and Królikowski T., Current Trends of Intelligent, Smart Packagings in new Medical Applications, *Procedia Comput. Sci.*, 207, 1271–1282, 2022, doi: 10.1016/j.procs. .09.183, **2022**.
5. Hasanvand A., A Review of Multilayer Flexible Packaging Structures, *J. Packag. Sci. Technol.*, 14, 45–56, **2023**.
6. Kim, Young & Min, Byungjin & Kim, Kyung. General Characteristics of Packaging Materials for Food System. 10.1016/B978-0-12-394601-0.00002-3., **2014**.
7. Roy S., Ghosh T., Zhang W., and Rhim J. W., Recent Progress in PBAT-based Films and Food Packaging Applications: A Mini-review, *Food Chem.*, 437, 137822, 2024, doi: 10.1016/137822, **2023**.
8. Bang G., Kim S. W., Biodegradable Poly(lactic acid)-based Hybrid Coating Materials for Food Packaging Films with Gas Barrier Properties, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1063–1068, 2012, doi: 10.1016/j.jiec, 12.004, **2011**.
9. Ščetar M., Kurek M., and Galić K, Trends in Fruit and Vegetable Packaging, Univ. Zagreb. Fac. Food Technol. Biotechnol. Pierottijeva 6, 10000 Zagreb. Croat., 5, 69–86, **2010**.
10. Ščetar, M. Multilayer Packaging Materials. Packaging Materials and Processing for Food, *Pharmaceuticals and Cosmetics*, 131-144. **2021**.
11. Yam, K. L. (Ed.). The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology. John Wiley & Sons. **2010**.
12. Mieth, A., Simoneau, C., & Hoekstra, E. Guidance for the Identification of Polymers in Multilayer Films Used in Food Contact Materials : User Guide of Selected Practices to Determine the Nature of Layers, Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2788/10593>, **2016**.
13. Wagner Jr., J.R. Multilayer Flexible Packaging: Technology and Applications for the Food, Personal Cares, and Over-the-Counter Pharmaceutical. William Andrew. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2021-4.10019-X>. **2009**.

پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اکسید آهن اصلاح شده

محمد حسین کرمی^۱، امید معینی جزئی^{۱*} و وحید یزدانیان^۲، محمدعلی اطمینانی اصفهانی^۳
۱. اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی
۲. تهران، پژوهشگاه ارتباطات و فناوری اطلاعات، گروه فناوری ارتباطات
۳. تهران، دانشگاه ملی مهارت، گروه صنایع شیمیایی

چکیده ...

رزین اپوکسی به عنوان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای گرماسخت، به دلیل ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت در برابر تنش‌های حرارتی و تخریب گرمایی، در حوزه‌های مختلفی از جمله پوشش‌ها، چسب‌ها، ترکیبات قالب‌سازی، صنایع فضایی و نانوکامپوزیت‌های پلیمری مقاوم حرارتی کاربرد گسترده‌ای دارد. نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با توزیع و پراکندگی مناسب در ماتریس اپوکسی، به بهبود یکنواختی ساختار و در نتیجه افزایش خواص مکانیکی و پایداری حرارتی این نانوکامپوزیت‌ها کمک می‌کند. تحقیقات نشان می‌دهد که این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان راهکاری مؤثر در صنایع مختلف، از جمله ساخت وساز و حفاظت در برابر تابش، بهبود ایمنی مواد پلیمری مورد استفاده قرار گیرند. نانوذرات اکسید آهن نوع آلفا به ویژه، به دلیل خواص بهتر ضدشعله، توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند. این پیشرفت‌ها نه تنها به بهبود عملکرد مواد کمک می‌کند، بلکه افق‌های جدیدی را برای توسعه مواد با کارایی بالا و چندمنظوره در صنعت فراهم می‌آورد. بررسی‌های انجام شده بر روی مورفولوژی سطوح شکست رزین اپوکسی و نانوذرات اکسید آهن نشان می‌دهد که توزیع نانوذرات در ماتریس اپوکسی تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی و دی‌الکتریک این کامپوزیت‌ها دارد. این پژوهش به بررسی تأثیر نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده بر مورفولوژی، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی می‌پردازد و همچنین پیشرفت‌های اخیر و نتایج مهم در زمینه ساخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده را تحلیل می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی،
نانوذرات اکسید آهن
اصلاح شده،
مورفولوژی،
خواص مکانیکی،
تخریب گرمایی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

o.moini@eng.ui.ac.ir

۱ مقدمه

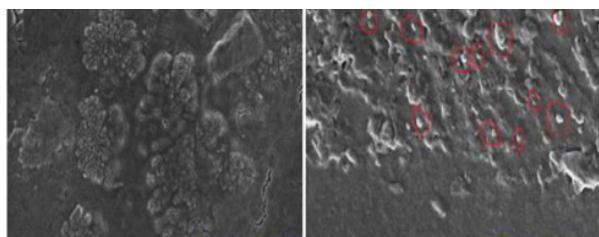
افزایش پایداری حرارتی رزین اپوکسی کمک کنند. این نانوذرات می‌توانند دماهای بالاتر را تحمل کرده، در نتیجه، عملکرد رزین را در شرایط حرارتی سخت بهبود بخشند. به‌طور کلی، استفاده از نانوذرات اکسید آهن در رزین‌های اپوکسی می‌تواند به بهبود عملکرد و کارایی نانوکامپوزیت در کاربردهای مختلف منجر شود [۶].

در این پژوهش به بررسی اثر نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده بر مورفولوژی، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی پرداخته می‌شود. همچنین در ادامه پژوهش پیشرفت‌های اخیر و نتایج مهم در زمینه ساخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده، بررسی و تحلیل می‌شود.

۲ مورفولوژی

مورفولوژی سطوح شکست رزین اپوکسی و نانوذرات اکسید آهن بررسی شد (شکل ۱). نتایج نشان داد که بخش‌هایی از نانوذرات اکسید آهن در ماتریس اپوکسی منجر به خوشه‌ای شدن (Cluster) می‌شود. مشخص است که ذرات اکسید آهن در برخی نقاط به‌صورت کلوخه جمع شده‌اند و در برخی نقاط پراکنده هستند. بنابراین توزیع ذرات در ماتریس اپوکسی منجر به تشکیل خوشه می‌شود در نتیجه منجر به کاهش استحکام مکانیکی و کاهش در خصوصیات دی‌الکتریک و پایداری حرارتی می‌شود [۱].

پژوهشگران اثر نانوذرات آهن اصلاح‌شده با کربونیل را بر مورفولوژی رزین اپوکسی بررسی کردند. نتایج نشان داد در ابتدا ساختار این نانوکامپوزیت به‌صورت هسته‌پوسته است. همچنین مشاهده شد، ساختار نانوذرات آهن اصلاح‌شده در ماتریس رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت به‌صورت کروی است. در صورتی که درصد وزنی رزین اپوکسی بیش از ۳۰ درصد باشد، ساختار کروی نانوکامپوزیت اپوکسی تغییر می‌کند. با افزایش مقدار رزین اپوکسی که به‌صورت ساختار پوسته است، ضخامت پوسته به مقدار ۴۰ تا ۴۹۰ نانومتر افزایش می‌یابد [۲].



شکل ۱ آزمون میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن [۱].

رزین‌های اپوکسی به‌عنوان ماتریس‌های گرماسخت، در کامپوزیت‌های پلیمری به‌دلیل ویژگی‌های مکانیکی بالا، انقباض کم، مقاومت قابل‌توجه در برابر مواد شیمیایی و خوردگی و چسبندگی مناسب، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. در طول فرایند پخت، این رزین‌ها از حالت خطی به شبکه سه‌بعدی گرماسخت تبدیل می‌شوند. ویژگی‌های فیزیکی پخت رزین‌های اپوکسی به عوامل مختلفی از جمله ساختار، درجه پخت، شرایط پخت و زمان و دمای پخت وابسته است. بنابراین، برای دستیابی به رزینی با کارایی و عملکرد بالا، لازم است ارتباط بین ساختار و شبکه‌سازی و خواص نهایی آن را درک کنیم. خواص کامپوزیت‌ها بیشتر تحت تأثیر اندازه ذرات پراکنده، غلظت آن‌ها و نوع واکنش با ماتریس پلیمر قرار دارد [۱]. به همین دلیل، استفاده از نانوذرات مختلف در ماتریس پلیمری، به‌عنوان رویکردی مؤثر برای تقویت خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها شناخته می‌شود. رزین‌های اپوکسی نسبت به گرمانرم‌ها دارای مقاومت بالاتری در برابر حرارت هستند [۲]. با این حال، این رزین‌ها معایبی نیز دارند. این مشکلات می‌توانند کاربردهای رزین‌های اپوکسی را محدود کنند. برای رفع این معایب، استفاده از نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده پیشنهاد شده است. نانوذرات اکسید آهن به‌عنوان افزودنی در رزین‌های اپوکسی دارای اهمیت ویژه‌ای هستند. این نانوذرات می‌توانند تأثیرات قابل‌توجهی بر مورفولوژی، خواص مکانیکی و خواص حرارتی رزین اپوکسی داشته باشند [۳]. در زمینه مورفولوژی، نانوذرات اکسید آهن می‌توانند با توزیع و پخش یکنواخت در رزین اپوکسی منجر به افزایش چسبندگی و کاهش عیوب ساختاری در رزین شوند [۴]. نانوذرات آهن می‌توانند بر ساختار شیمیایی اپوکسی تأثیر بگذارند. این نانوذرات ممکن است با ماتریس اپوکسی واکنش نشان دهند و خواص مکانیکی و شیمیایی آن را تغییر دهند. همچنین، توزیع و پخش یکنواخت نانوذرات در ماتریس اپوکسی به عوامل مختلفی از جمله اندازه نانوذرات، روش تولید و شرایط فرایند بستگی دارد. در صورت توزیع مناسب، نانوذرات می‌توانند به بهبود خواص اپوکسی کمک کنند، اما در صورت توزیع نامناسب، ممکن است تأثیر منفی بر خواص آن داشته باشند.

از نظر خواص مکانیکی، افزودن نانوذرات اکسید آهن به رزین اپوکسی می‌تواند منجر به افزایش استحکام کششی، سختی و مقاومت به‌ضربه شود. این نانوذرات به‌عنوان تقویت‌کننده عمل کرده و می‌توانند خواص مکانیکی کلی ماده را بهبود بخشند [۵]. در خصوص خواص حرارتی، نانوذرات اکسید آهن می‌توانند به

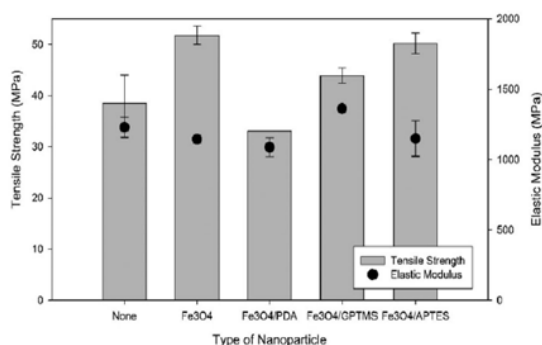
این نانوکامپوزیت می‌شود [۶].

اثر نانوذرات بیسموت آهن و نانوذرات بیسموت آهن حاوی نانوالیاف بر رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج مورفولوژی نشان داد با افزایش پرکننده در ماتریس اپوکسی، چگالی نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد و فاصله بین مولکولی افزایش می‌یابد و در نتیجه کلوخه‌ای شدن اتفاق می‌افتد. حضور نانوذرات بیسموت آهن در ماتریس اپوکسی، منجر به کلوخه‌ای شدن ذرات شده است. ولی نانوالیاف سطح مشترک بزرگ‌تری ایجاد می‌کنند و می‌توانند مسیرهای پیوسته‌ای در ماتریس به وجود آورند [۷].

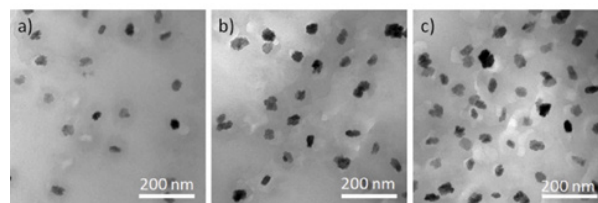
پژوهشگران اثر نانوذرات آهن اصلاح‌شده با آمینوفیل فرمالدهید، بر مورفولوژی رزین اپوکسی بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات آهن اصلاح‌شده به ماتریس اپوکسی، به‌طور قابل‌توجهی ویژگی‌های شکست را تغییر می‌دهد. سطح شکست کامپوزیت‌های اپوکسی با بارگذاری ذرات اصلاح‌شده ناهموارتر می‌شوند. این تغییرات به‌دلیل انعکاس و ممانعت از پیشرفت ترک‌ها توسط نانوذرات است که منجر به محدود شدن پیشرفت ترک‌ها می‌شود. همچنین، پیوند محکم بین ذرات و ماتریس اپوکسی نشان‌دهنده عدم وجود جداسازی قابل‌توجه است. در نهایت، این نتایج نشان می‌دهند که نانوذرات به‌خوبی با غلظت‌های بیش از ۵ درصد در ماتریس قرار می‌گیرند، بدون اینکه کلوخه‌ای شدن ایجاد شود [۸].

۳ خواص مکانیکی

پژوهشگران استحکام رزین اپوکسی خالص نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن و پلی‌دوپامین و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن و دو نوع اصلاح‌کننده سیلانی (GPTMS, APTES) بررسی کردند (شکل ۳). نتایج نشان داد اضافه کردن نانوذرات به رزین اپوکسی، مقدار استحکام کششی را از ۳۸/۵۰ به ۵۵/۷۷ مگاپاسکال افزایش داده که معادل



شکل ۳ استحکام مکانیکی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی [۹].



شکل ۲ تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی (a). نانوکامپوزیت ۱ درصد وزنی (b). نانوکامپوزیت ۳ درصد وزنی (c). نانوکامپوزیت ۵ درصد وزنی [۳].

اثر نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده با آمینوفیل فرمالدهید بر مورفولوژی رزین اپوکسی بررسی شد (شکل ۲). نتایج نشان داد اثر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی از این نانوذرات منجر به بهبود پراکنش می‌شود و کلوخه‌ای شدن در ماتریس رزین اپوکسی دیده نمی‌شود. حضور نانوذرات اصلاح‌شده منجر به کمتر شدن آنتالپی و پراکنش نانوذرات در اپوکسی می‌شود [۳].

پژوهشگران اثر نانوذرات اکسید آهن را بر مورفولوژی اپوکسی وینیل استر بررسی کردند. برای بهبود پراکنش نانوذرات اکسید آهن در سه زمان ۵، ۱۱ و ۲۰ دقیقه از امواج فراصوت استفاده شدند. نتایج نشان داد بهترین پراکنش نانوذرات اکسید آهن در زمان ۱۱ دقیقه اتفاق می‌افتد. همچنین در این پژوهش مشخص شد برای داشتن پراکنش مناسب در ماتریس اپوکسی، استفاده از زمان‌های بیشتری برای انجام فرایند پراکنش نانوذرات پیشنهاد می‌شود [۴].

اثر نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده با گروه‌های سیلانی (APTES)، بر مورفولوژی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد در مقادیر ۳ و ۵ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن در ماتریس رزین اپوکسی، کلوخه‌ای شدن نانوذرات اتفاق می‌افتد. همچنین در مقادیر ۱ و ۳ درصد وزنی از نانوذرات آهن اصلاح‌شده توسط گروه‌های سیلانی، کلوخه‌ای شدن در نانوذرات دیده نشد. این بهبود در مورفولوژی به‌دلیل برهم‌کنش مناسب بین نانوذرات آهن اصلاح‌شده و رزین اپوکسی است [۵].

در پژوهشی دیگر، حضور نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده با گروه سیلانی (APTMS) بر مورفولوژی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد نانوذرات اصلاح‌نشده در ماتریس اپوکسی منجر به کلوخه‌ای شدن می‌شود. حضور نانوذرات آهن اصلاح‌شده در ماتریس اپوکسی، منجر به بهبود اندازه ذرات به زیر ۱۰۰ نانومتر و پراکنش بهتر شده است. اصلاح سطح نانوذرات اکسید آهن توسط گروه‌های سیلانی، منجر به افزایش سازگاری نانوذرات با ماتریس اپوکسی شده است. همچنین اصلاح سطح منجر به کاهش خواص آب‌دوستی

بررسی شد (جدول ۱). نتایج نشان داد حضور نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده منجر به افزایش مدول رزین اپوکسی در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌شود. حضور ۳ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده، منجر به افزایش مدول رزین اپوکسی به مقدار ۶۰ درصد می‌شود. با افزایش مقدار درصد وزنی نانوذرات اصلاح شده به ۵ درصد، کلوخه‌ای شدن در فصل مشترک نانوذرات اصلاح شده و رزین اپوکسی اتفاق می‌افتد و در نتیجه مدول نانوکامپوزیت اپوکسی کاهش پیدا می‌کند. همچنین دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده ۳ درصد، در مقایسه با دیگر نمونه‌ها افزایش می‌یابد که به دلیل پراکنش مناسب نانوذرات اصلاح شده توسط گروه‌های سیلانی است. دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت اپوکسی، تغییرات زیادی ندارد که به دلیل عدم پراکنش مناسب نانوذرات در ماتریس اپوکسی است [۱۲].

در پژوهشی دیگر، اثر نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با آمینوفیل فرمالدهید، بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد حضور ۴ درصد وزنی از این نانوذرات می‌تواند منجر به افزایش استحکام کششی به مقدار ۹۴/۳ مگاپاسکال در مقایسه با رزین اپوکسی (۷۵ مگاپاسکال) شود. همچنین با افزودن نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده به رزین اپوکسی، مدول یانگ کاهش پیدا می‌کند. امکان دارد کاهش در

۳۴/۵ درصد بهبود است. حضور پلی‌دوپامین در نانوکامپوزیت اپوکسی منجر به کاهش خواص مکانیکی شد که به دلیل کلوخه‌ای شدن ذرات است. همچنین حضور دو نوع گروه سیلانی هم منجر به افزایش خواص مکانیکی شده است؛ ولی گروه سیلانی APTES افزایش بیشتری داشت. در بین تمام نمونه‌ها، خواص مکانیکی رزین اپوکسی در حضور نانوذرات اکسید آهن نتایج بهتری دارد [۹].

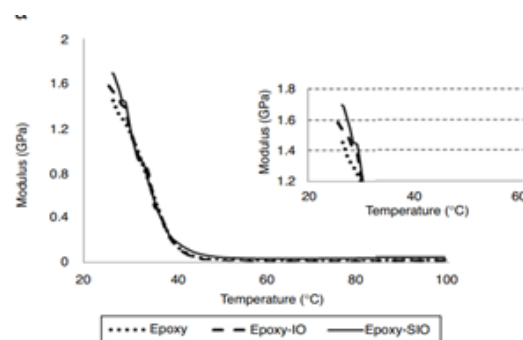
در پژوهش دیگر، اثر نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با گروه سیلانی بر دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی بررسی شد (شکل ۴). نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی نشان داد که دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اصلاح شده به ترتیب برابر با ۴۴ و ۴۹ درجه سانتی‌گراد است. همچنین اصلاح سطح نانوذرات منجر به افزایش مدول ذخیره نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح شده در مقایسه با رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح نشده می‌شود [۱۰].

بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی پر شده با نانوذرات اکسید آهن و اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) انجام شد. نتایج تحقیق نشان داد که پیوند قوی کربن sp² در ساختار گرافن، منجر به توزیع خوب پرکننده‌ها می‌شود و به تقویت خواص مکانیکی کامپوزیت کمک می‌کند. تعامل در مرز ماتریس و پرکننده منجر به انتقال بار مکانیکی مؤثر از ماتریس به پرکننده می‌شود و در نتیجه استحکام و سفتی کامپوزیت افزایش می‌یابد. با افزودن ۰/۲۵ phr از هیبرید نانوذرات به رزین اپوکسی، بیشترین مقدار افزایش در استحکام کششی (۵۶ درصد) و استحکام خمشی (۸۱ درصد) مشاهده شد. همچنین مشاهده شد که با افزایش درصد حضور نانوذرات در ماتریس اپوکسی، نانوکامپوزیت کلوخه‌ای می‌شود و خواص مکانیکی کاهش پیدا می‌کند [۱۱].

اثر نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با گروه‌های سیلانی (APTES)، بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی

جدول ۱ مدول و دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی [۱۲].

نمونه	مدول (GPa)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
رزین اپوکسی خالص	۱/۴۵	۴۳
نانوکامپوزیت اپوکسی / اکسید آهن ۱ درصد	۱/۴۸	۴۳/۱
نانوکامپوزیت اپوکسی / اکسید آهن ۳ درصد	۱/۵۸	۴۴/۳
نانوکامپوزیت اپوکسی / اکسید آهن ۵ درصد	۱/۵۹	۴۳/۶
نانوکامپوزیت اپوکسی / اکسید آهن اصلاح شده ۱ درصد	۱/۵۷	۴۳/۳
نانوکامپوزیت اپوکسی / اکسید آهن اصلاح شده ۳ درصد	۱/۷۴	۴۶/۲
نانوکامپوزیت اپوکسی / اکسید آهن اصلاح شده ۵ درصد	۱/۶۹	۴۳/۶



شکل ۴ نمودار مدول ذخیره رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی [۱۰].

پژوهشگران تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن و پلی‌دوپامین و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن و دو نوع اصلاح‌کننده سیلانی (GPTMS, APTES) را بررسی کردند (جدول ۲). نتایج نشان داد میانگین دمای اولیه تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص در حدود ۳۳۸/۶۷ درجه سانتی‌گراد است. پلیمر در آن دما اولین مرحله فرایند تخریب گرمایی را با شکستن شبکه اپوکسی آغاز می‌کند. به نظر می‌رسد نرخ تخریب گرمایی با تقویت شدن با APTES و GPTMS کاهش یافته است؛ زیرا دمای بالاتری برای تخریب مورد نیاز بود. همچنین حضور نانوذرات اکسید آهن در ماتریس رزین اپوکسی منجر به افزایش ذغال باقی‌مانده شد. نانوذرات اکسید آهن در محدوده دمایی آزمایش شده تجزیه نشدند. همچنین دمای اولیه تخریب گرمایی رزین اپوکسی در حضور نانوذرات اکسید آهن کاهش می‌یابد. کاهش پایداری حرارتی نانوکامپوزیت اپوکسی به دلیل افزایش انتقال حرارت در سراسر کامپوزیت در حضور نانوذرات فلزی نسبت داده می‌شود که به نوبه خود منجر به تسریع در تجزیه حرارتی ماده شده است. همچنین حضور اصلاح‌کننده سیلانی منجر به افزایش ذغال باقی‌مانده شده است [۱۲].

در پژوهشی دیگر اثر نانوذرات اکسید آهن بر تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن ۰/۵ و ۱ درصد از نانوذرات اکسید آهن (III) به ماتریس اپوکسی، پایداری گرمایی به ترتیب ۴ و ۱۷ درصد در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش چگالی شبکه‌ای شدن رزین اپوکسی است. در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با افزودن ۱۵ درصد حجمی از الیاف شیشه‌ای به رزین اپوکسی، پایداری حرارتی ۴۷ درصد کاهش می‌یابد. حضور هم‌زمان نانوذرات اکسید آهن و الیاف شیشه در ماتریس رزین اپوکسی منجر به

خواص مکانیکی به دلیل تغییر چگالی اتصال عرضی رزین اپوکسی ناشی از افزودن نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده باشد. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، نانوکامپوزیت ساخته شده بیشتر از رزین اپوکسی خالص است. افزایش T_g به این دلیل است که گروه آمینه روی سطح ذره، چگالی اتصال عرضی ماتریس اپوکسی را افزایش می‌دهد و به آن اجازه می‌دهد در دماهای بالاتر برای غلبه بر نیروهای بین مولکولی حرکت کند. بنابراین، دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد [۱۳]. پژوهشگران اثر نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با گروه‌های سیلانی (APTES) بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی بررسی کردند. نتایج نشان داد مقدار مدول برای نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده، نانوکامپوزیت و رزین اپوکسی به ترتیب برابر با ۱/۴۷، ۱/۶۱ و ۱/۷۵ گیگاپاسکال است. این بهبود در خواص مکانیکی به دلیل اصلاح نانوذرات با گروه سیلان است که منجر به چسبندگی سطحی قوی‌تر بین نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده و ماتریس اپوکسی می‌شود [۱۴].

در پژوهشی دیگر، ضریب اتلاف نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن بررسی شد. نتایج نشان داد دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت در مقایسه با رزین اپوکسی خالص سمت دماهای بالاتر جابه‌جا می‌شود و در نتیجه باعث بهبود میرایی و خواص مکانیکی می‌شود [۱۵-۱۶]. پژوهشگران گرانیوی رزین اپوکسی خالص را با نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با سیکلودکستین بررسی کردند. نتایج نشان داد گرانیوی نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل پراکنش مناسب ذرات در ماتریس رزین اپوکسی است که منجر به بهبود برهم‌کنش قوی بین رزین اپوکسی و نانوذرات اصلاح شده می‌شود [۱۷].

۴ پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی

جدول ۲ داده‌های به دست آمده از تحلیل گرماوزن‌سنجی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی [۱۲].

نام نمونه	دمای اولیه تخریب گرمایی (°C)	درصد ذغال باقی‌مانده
رزین اپوکسی	۳۳۸/۶۷	۳/۸۷
اپوکسی/نانوذرات اکسید آهن	۳۳۱/۶۲	۴/۶۵
اپوکسی/نانوذرات اکسید آهن/پلی‌دوپامین	۳۳۷/۳۵	۵/۴۳
اپوکسی/نانوذرات اکسید آهن/GPTMS	۳۳۲/۴۷	۶/۶۸
اپوکسی/نانوذرات اکسید آهن/پلی‌دوپامین/APTES	۳۳۵/۸۰	۴/۶۲

تحقیق نشان داد که دمای اولیه ی تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی نسبت به رزین اپوکسی خالص متفاوت است. همچنین، درصد ذغال باقی مانده در نانوکامپوزیت اپوکسی بیشتر از رزین اپوکسی خالص است. بنابراین، حضور نانوذرات باعث افزایش پایداری گرمایی می شود [۱۶].

در پژوهشی دیگر، تخریب گرمایی نانوذرات اکسید آهن و اکسیدگرافن کاهش یافته بر رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد تخریب رزین اپوکسی خالص در محدوده بین دمای ۳۳۰ تا ۴۳۰ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد (جدول ۳). این تخریب گرمایی در رزین اپوکسی خالص، به دلیل تخریب حرارتی در زنجیره اصلی است. با افزودن هیبرید نانوذرات، تخریب گرمایی نانوکامپوزیت به دمای بالاتری (۳۴۵ درجه سانتی گراد) در مقایسه با رزین اپوکسی خالص انتقال پیدا می کند. این افزایش در دمای تخریب گرمایی نانوکامپوزیت، به دلیل تعامل خوب بین ماتریس اپوکسی و هیبرید نانوپرکننده ها است. لایه های سخت نانوذرات اکسیدگرافن کاهش یافته به همراه نانوذرات اکسید آهن می تواند به عنوان مانعی برای تخریب گرمایی رزین اپوکسی عمل کنند. همچنین حضور هم زمان این نانوذرات، ورود اکسیژن را محدود می کند؛ در نتیجه باعث کاهش تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی می شود [۱۷].

اثر نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با گروه های سیلانی (APTES)، بر رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد (شکل ۵). نتایج نشان داد اولین تخریب گرمایی برای همه نمونه ها در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۴۳۰ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد. حضور نانوذرات اکسید آهن پایداری گرمایی رزین اپوکسی را افزایش می دهد. همچنین حضور نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با گروه سیلانی، در ماتریس اپوکسی منجر به افزایش پایداری گرمایی رزین اپوکسی در

افزایش پایداری حرارتی می شود. این افزایش به دلیل آن است که رزین اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن از نگهداری رطوبت در ماتریس اپوکسی جلوگیری کرده، بنابراین قادر به انتقال حرارت در هنگام افزایش دما می شود [۱۳].

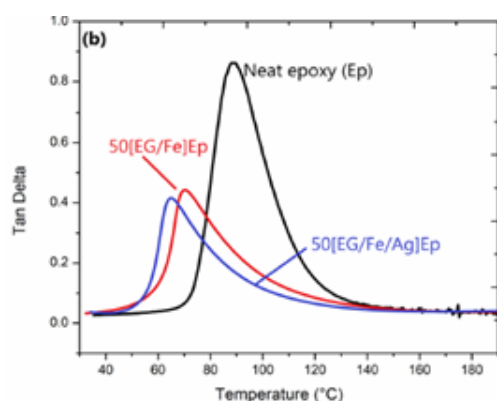
اثر نانوذرات آهن و فیلوسیلیکات بر دمای تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد حضور هم زمان این دو ماده منجر به افزایش پایداری گرمایی رزین اپوکسی می شود. همچنین مقدار درصد ذغال باقی مانده رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی به ترتیب برابر با ۱۴/۵ و ۲۰/۶ است. این بدان معناست که اصلاح نانوذرات آهن با مواد دیگر منجر به افزایش پایداری گرمایی رزین اپوکسی شده است. ذغال باقی مانده با لایه فشرده تر و پیوسته تر می تواند مانند سپر محافظت بهتری از سطح ماتریس اپوکسی انجام دهد و می تواند به طور موثر انتقال گرما، اکسیژن و مواد فرار قابل احتراق از منبع گرما به ماتریس اپوکسی را محدود کند و از افزایش تخریب حرارتی رزین اپوکسی جلوگیری کند [۱۴].

در پژوهشی دیگر اثر نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با کربونیل بر خواص حرارتی رزین اپوکسی بررسی شد. در ابتدا تخریب گرمایی رزین اپوکسی در دمای بیش از ۲۸۰ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد. همچنین درصد ذغال باقی مانده رزین اپوکسی خالص در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد، ۰/۲ است. با افزایش مقدار نانوذرات اصلاح شده، مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی افزایش می یابد. در واقع پوسته اپوکسی، منجر به کاهش تخریب گرمایی هسته نانوذرات اصلاح شده می شود. بنابراین پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی افزایش می یابد [۱۵].

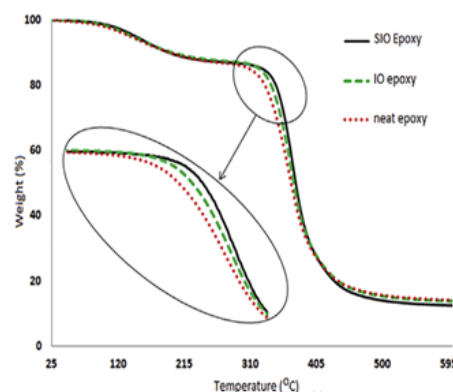
تحلیل تخریب گرمایی رزین اپوکسی حاوی نانوذرات اکسیدگرافن کاهش یافته و نانوذرات آهن انجام شد. نتایج این

جدول ۳ داده های به دست آمده از تحلیل گرما وزن سنجی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی [۱۷].

نمونه (phr)	دمای اولیه تخریب گرمایی (°C)	بیشینه دمای تخریب گرمایی (°C)	درصد ذغال باقی مانده در دمای ۶۵۰ (°C)
رزین اپوکسی	۳۳۱	۳۷۲	۸/۱۱
۰/۱	۳۴۶	۳۷۷	۹/۲۲
۰/۲۵	۳۴۵	۳۷۷	۹/۸۹
۰/۵	۳۴۶	۳۸۲	۱۱/۵۴
۱	۳۴۵	۳۷۸	۱۱/۶۵
۵	۳۴۷	۳۸۱	۱۵/۳۰



شکل ۶ نمودار مشتق توزیع حرارتی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی [۲۰].



شکل ۵ نمودار گرمایزنی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت های اپوکسی [۱۸].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی پلی استر، الیاف شیشه و نانوذرات اکسید آهن بررسی شد. همچنین نانوذرات اکسید آهن با گروه های سیلانی اصلاح شد. نتایج نشان داد پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص بهبود می یابد. این بهبود در خواص گرمایی به دلیل پراکنش مناسب نانوذرات و الیاف شیشه توسط گروه های سیلانی است [۲۱].

۵ پیشرفت های اخیر

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات کبالت آهن، بورون نیتريد، فینلن دی آمین و فسفاژن را سنتز کردند. نتایج نشان داد این ترکیب نه تنها دمای تخریب گرمایی کمتری را هنگام آزمون شعله نشان می دهد، بلکه در حفظ کربن باقی مانده و کاهش چگالی دود نیز عملکرد عالی دارد. این نوآوری می تواند به عنوان راهکاری مؤثر در بهبود ایمنی در برابر پوشش ضد آتش مورد استفاده قرار گیرد [۱۷].

نتایج تحقیقات نشان می دهد که استفاده از نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن و اکسید گرافن کاهش یافته در پوشش های اپوکسی حاوی ذرات روی، به طور قابل توجهی عملکرد ضد خوردگی را بهبود می بخشد. با ساخت این نانوکامپوزیت، حفاظت کاتدی به مدت ۴۰ روز افزایش و چگالی جریان خوردگی به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. این نوآوری می تواند راه حلی مؤثر برای چالش های موجود در پوشش های ضد خوردگی سنتی باشد. بنابراین، این مطالعه افق های جدیدی را برای توسعه پوشش های ضد خوردگی با کارایی بالا در صنعت فراهم می آورد [۱۸].

در پژوهشی دیگر، به بررسی اثربخشی نانوذرات اکسید آهن و ذرات دوده در مقیاس های میکرو و نانو که در ماتریس اپوکسی به منظور کاهش تابش گاما سنتز شده اند، پرداخته شده است. این

مقایسه با نمونه ی دیگر می شود. دمای ۵۰ درصد کاهش وزن نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده به ترتیب برابر با ۳۷۲ و ۳۷۷ درجه سانتی گراد است. دلیل بهبود تخریب گرمایی این نانوکامپوزیت، حضور ذرات سیلیکا است که منجر به بهبود فصل مشترک رزین اپوکسی با نانوذرات اکسید آهن شده است [۱۸].

رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی حاوی تأخیر انداز شعله آمونیوم پلی فسفات و نانوذرات اکسید آهن بررسی شد. نتایج نشان داد حضور تأخیر انداز شعله منجر به بهبود رفتار تخریب گرمایی کامپوزیت اپوکسی در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص می شود. همچنین حضور هم زمان تأخیر انداز شعله و نانوذرات اکسید آهن منجر به بهبود پایداری گرمایی رزین اپوکسی می شود. این بهبود به دلیل ذغال باقی مانده است که بر روی سطح نانوکامپوزیت تشکیل و مانع تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی می شود [۱۹].

در پژوهشی دیگر اثر نانوذرات آهن و نانوذرات نقره بر تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات نقره پایداری کمتری در مقایسه با نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات نقره دارد. این بدان معناست حضور نانوذرات اکسید آهن به بهبود پراکنش کمک کرده است؛ در نتیجه تخریب گرمایی بهبود پیدا کرده است. همچنین از منحنی مشتق توزیع حرارتی (DTG) مشخص شد (شکل ۶) حضور نانوذرات در نانوکامپوزیت ها منجر به جابه جایی منحنی های نانوکامپوزیت در مقایسه با رزین اپوکسی خالص نشده است. این مطلب نشان دهنده این موضوع است که افزایش در پایداری گرمایی کامپوزیت ها، زمانی اتفاق می افتد که از نانوذرات استفاده شده باشد [۲۰].

تحلیل گرمایزنی رزین اپوکسی حاوی پلی استر و

خالص می شود [۲۳].

در پژوهشی از اکسیدگرافن و نانوذرات اکسید آهن و اولئات برای تقویت رزین اپوکسی استفاده شد. نتایج نشان داد پراکندگی این ترکیب در حضور میدان مغناطیسی، اثرات مغناطیسی-نوری قابل توجهی را به همراه دارد. با تنظیم گرانی و انتخاب ترکیب بهینه، نمونه ها تحت شرایط مختلفی آزمایش شدند. نتایج تحقیقات نشان داد نانوکامپوزیت اپوکسی ساخته شده در میدان مغناطیسی، خواص سایشی (Wear) مناسبی دارند [۲۴].

مطالعات نشان می دهد افزودن ۱ درصد وزنی نانوسیلیکا به فرمول بندی پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن به طور قابل توجهی پایداری حرارتی و عملکرد کلی پوشش را بهبود می بخشد. دمای تخریب گرمایی ۵۰ درصد کاهش وزن برای نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات سیلیکا و نانوذرات اکسید آهن (۳۴/۵۲۸ درجه سانتی گراد)، پایداری گرمایی بهتری را در مقایسه با نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن (۵۳/۴۷۰ درجه سانتی گراد) دارد. هر دو فرمول بندی دارای خواص فیزیکی، مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی هستند؛ ولی نمونه حاوی نانوذرات سیلیکا، ویژگی های برتری را نشان می دهد. این یافته ها نشان می دهند افزودن نانوسیلیکا برای توسعه پوشش های اپوکسی با عملکرد بالا مفید است [۲۵]. پژوهشگران، به منظور بهبود عملکرد پوشش های رزین اپوکسی برای محافظت از سازه های بتنی در برابر خوردگی شیمیایی و سایش سطحی از نانوذرات اکسید آهن و گرافیت استفاده کردند. نتایج نشان داد پوشش های نانوی اصلاح شده نسبت به پوشش های اصلاح نشده بهبود قابل توجهی در عملکرد نشان می دهند. همچنین افزودن ۳ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن به گرافیت، بهترین مقادیر چسبندگی را در مقایسه با نمونه خالص ارائه می دهد [۲۶].

در پژوهشی دیگر اثر نانوذرات آهن فسفینه شده بر رزین اپوکسی و پلی اتیلن ایمین بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد به طور هم زمان خواص مقاومتی، استحکام و دمای انتقال شیشه ای در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می یابد. همچنین با سنتز این نانوکامپوزیت، خواص ضدشعله بهبود می یابد. این پژوهش ایده های جدیدی برای ساخت نانوکامپوزیت های اپوکسی با کارایی چند منظوره و بالا به صنعت ارائه می دهد [۲۷].

استفاده از آلزینات حاوی ذرات آهن در ماتریس اپوکسی به طور قابل توجهی خواص ضدشعله رزین اپوکسی را بهبود بخشیده و خواص ضد دود را افزایش می دهد. ساخت این کامپوزیت باعث کاهش دمای تخریب اولیه و حداکثر نرخ کاهش وزن می شود و در عین حال، میزان تولید حرارت و دود را به طور چشمگیری

تحقیق به تحلیل تأثیر این نانومواد بر کاهش تابش گاما و بهبود خواص اپوکسی می پردازد. نتایج نشان می دهد افزودن نانوذرات اکسید آهن قابلیت حفاظتی هیبرید نانوکامپوزیت را به طور قابل توجهی افزایش می دهد و این مواد به دلیل استحکام مکانیکی عالی، برای کاربردهای عملی در حفاظت در برابر تابش مناسب هستند. این تحقیق پتانسیل نانوکامپوزیت اپوکسی را به عنوان مواد کارآمد و قابل اعتماد برای محافظت در برابر تابش گاما در زمینه های مختلف، از جمله نیروگاه های هسته ای و تأسیسات پزشکی، برجسته می کند [۱۹].

به منظور ساخت الیاف ضد آب از نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن و اسیدلوریک استفاده شد. نتایج این تحقیق نشان داد الیاف ضد آب ساخته شده دارای خواص چسبندگی بالا هستند. همچنین از دیگر کاربردهای این نانوکامپوزیت، می توان به جداسازی آب از روغن، پایداری مکانیکی و خواص ضدشعله اشاره کرد [۲۰].

پژوهشگران، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن از نوع آلفا را سنتز کردند. نتایج نشان داد با حضور نانوذرات می توان به طور قابل توجهی پایداری حرارتی و تشکیل ذغال باقی مانده را در رزین اپوکسی افزایش داد و در نتیجه مقاومت در برابر آتش را بهبود بخشید. همچنین مقایسه دو نوع نانوذرات اکسید آهن از نوع آلفا و گاما نشان داده که نانوذرات نوع آلفا خواص ضدشعله بهتری در مقایسه با نوع گاما دارند. تحلیل ذغال باقی مانده نشان می دهد که نانوذرات اکسید آهن نوع آلفا به بهبود فشردگی لایه ذغال کمک کرده، در نتیجه اثر هم افزایی بهتری در مقاومت در برابر آتش ایجاد کرده است. بنابراین، استفاده از نانوذرات اکسید آهن به عنوان ماده ای مقاوم در برابر آتش می تواند به طور مؤثرتری خطر آتش سوزی مواد پلیمری را کاهش دهد [۲۱].

اثر نانوذرات اکسید آهن و پلی پیرول بر خواص ضدشعله رزین اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص بررسی شد. نتایج نشان داد حضور ۰/۲ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن و پلی پیرول در ترکیب با رزین اپوکسی به همراه ۹/۸ درصد وزنی آمونیوم پلی فسفات، می تواند بهبود قابل توجهی در خواص ضدشعله نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص ایجاد کند. بنابراین استفاده از این ترکیب می تواند به توسعه مواد مقاوم تر و ایمن تر در صنایع مختلف کمک کند [۲۲]. پژوهشگران اثر نانوذرات رس هیبریدی حاوی ذرات آهن بر رزین اپوکسی و پلی فسفاترین بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان داد ساخت این نانوکامپوزیت منجر به افزایش خواص ضدشعله نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی

نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده، جمع آوری شده است.

۶ نتیجه گیری

نتایج بررسی های انجام شده بر روی مورفولوژی سطوح شکست رزین اپوکسی و نانو ذرات اکسید آهن نشان می دهد که توزیع نانو ذرات در ماتریس اپوکسی تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی و دی الکتریک این کامپوزیت ها دارد. کلوخه ای شدن نانو ذرات اکسید آهن در برخی نقاط منجر به کاهش استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی می شود. در مقابل، اصلاح نانو ذرات با کربونیل و گروه های سیلانی بهبود قابل توجهی در پراکنش و سازگاری نانو ذرات با ماتریس اپوکسی ایجاد کرده، از کلوخه ای شدن جلوگیری می کند. افزودن نانو ذرات به رزین اپوکسی به طور قابل توجهی می تواند استحکام کششی و مدول آن را افزایش دهد. به ویژه، نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با

کاهش می دهد. همچنین، این نانو کامپوزیت منجر به بهبود ۱۳/۵ درصدی استحکام ضربه در مقایسه با رزین اپوکسی خالص می شود. این ویژگی های مطلوب، آلزینات حاوی ذرات آهن را به راهبردی مؤثر برای تولید ترکیبات اپوکسی با ایمنی بالا برای افزایش خواص ضد شعله، تبدیل می کند [۲۸].

در پژوهشی دیگر مشخص شد افزودن ۱ درصد وزنی از فنیل فسفینات آهن، گرافن و نانوسیلیکا به رزین اپوکسی منجر به بهبود قابل توجهی در خواص ضد شعله، مکانیکی و عایق الکتریکی می شود. همچنین حضور ذرات در ماتریس اپوکسی منجر به افزایش مقدار ۴۴/۵ درصدی در استحکام کششی و افزایش مقدار ۶۱/۱ درصدی در مدول کششی می شود. این کار راهبردی یکپارچه برای توسعه و ساخت نانو کامپوزیت اپوکسی با خواص چند منظوره با عملکرد بالا را فراهم می کند [۳۲-۲۹]. در جدول ۴، مهم ترین نکات در ساخت نانو کامپوزیت های اپوکسی حاوی

جدول ۴ مهم ترین نکات در پیشرفت های اخیر در نانو کامپوزیت های اپوکسی حاوی نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده.

نام نمونه	سال	نتایج مهم
اپوکسی-بورو نیتريد-فنیل دی آمین-فسفاژن-کبات آهن	۲۰۲۵	پوشش ضد شعله
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن-اکسید گرافن کاهش یافته	۲۰۲۵	پوشش ضد خوردگی
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن-نانو ذرات دوده	۲۰۲۴	کاربردهای هسته ای، محافظت در برابر تابش پرتو گاما
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن-لوریکاسید	۲۰۲۴	افزایش خواص ضد شعله، افزایش خواص چسبندگی
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن از نوع آلفا	۲۰۲۴	خواص ضد خوردگی
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن از نوع آلفا و نانو ذرات اکسید آهن نوع گاما	۲۰۲۴	خواص بهتر ضد آتش نوع آلفا در مقایسه با نوع گاما
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن-پلی پیرول-آمونیم پلی فسفات	۲۰۲۴	افزایش خواص ضد شعله
اپوکسی-ذرات آهن-نانو ذرات رس-پلی فسفاژن	۲۰۲۵	افزایش خواص ضد شعله
اپوکسی-نانو ذرات اکسید روی-نانو ذرات اکسید آهن	۲۰۲۵	بهبود خواص در کاربرد کاتالیزور نوری
اپوکسی-نانو ذرات اکسید گرافن-نانو ذرات اکسید آهن	۲۰۲۳	بهبود خواص سایشی در میدان مغناطیسی
اپوکسی-نانو ذرات سیلیکا-نانو ذرات اکسید آهن	۲۰۲۳	افزایش خواص ضد خوردگی به عنوان پوشش
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن-زایلن دی آمین	۲۰۲۳	بهبود عملکرد پوشش های مقاوم در برابر خوردگی
اپوکسی-فنیل فسفینات آهن-نانو ذرات اکسید گرافن	۲۰۲۳	بهبود رسانایی گرمایی
اپوکسی-ضایعات آهن-الیاف شیشه	۲۰۲۳	استفاده و بهینه سازی از مواد زائد در صنعت
اپوکسی-نانو ذرات اکسید آهن-گرافیت	۲۰۲۳	افزایش خواص ضد خوردگی
اپوکسی-پلی آکریلو نیتریل-نانو ذرات اکسید گرافن-نانو ذرات اکسید آهن	۲۰۲۳	پوشش های خود ترمیم شونده (Self-Healing Ability)
اپوکسی-پلی اتیلن ایمین-نانو ذرات آهن فسفینه شده	۲۰۲۲	افزایش خواص ضد شعله
اپوکسی-آهن-آلزینات	۲۰۲۲	افزایش خواص ضد شعله-بهبود خواص مکانیکی
اپوکسی-فنیل فسفینات آهن-گرافن-نانوسیلیکا	۲۰۲۴	افزایش خواص ضد شعله-بهبود خواص مکانیکی

گروه‌های سیلانی (APTES) بهبود بیشتری در خواص مکانیکی نسبت به سایر نمونه‌ها ایجاد کرده‌اند. با این حال، افزایش درصد وزنی نانوذرات می‌تواند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش خواص مکانیکی شود. به‌طور کلی، نتایج نشان‌دهنده پتانسیل بالای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در بهبود خواص مکانیکی و حرارتی است که می‌تواند در کاربردهای صنعتی و مهندسی مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این پژوهش‌ها نشان می‌دهد افزودن نانوذرات اکسید آهن و اصلاح‌کننده‌های سیلانی به ماتریس رزین اپوکسی، به‌طور قابل‌توجهی پایداری حرارتی این کامپوزیت‌ها را افزایش می‌دهد. به‌ویژه، حضور نانوذرات اکسید آهن و ترکیب آن‌ها با دیگر مواد مانند پلی‌دوپامین و الیاف شیشه، منجر به بهبود رفتار تخریب گرمایی و افزایش دمای اولیه تخریب می‌شود. همچنین، افزایش درصد ذغال باقی‌مانده در دماهای بالا نشان‌دهنده بهبود در ساختار و عملکرد حرارتی این نانوکامپوزیت‌ها است. نتایج تحقیقات اخیر در زمینه

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده نشان‌دهنده پیشرفت‌های قابل‌توجهی در بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد است. این نانوکامپوزیت‌ها با افزودن نانوذرات مختلف، از جمله اکسید آهن، گرافن و پلیمرهای خاص، به‌طور مؤثری خواص ضدشعله، ضدخوردگی و پایداری حرارتی را افزایش می‌دهند. استفاده از این نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند به‌عنوان راهکاری مؤثر در صنایع مختلف، از جمله ساخت‌وساز، حفاظت در برابر تابش و افزایش ایمنی سامانه‌های پلیمری، مورد استفاده قرار گیرد. به‌ویژه، نانوذرات اکسید آهن نوع آلفا به‌دلیل خواص بهتر ضدآتش خود، توجه بیشتری را جلب کرده‌اند.

مراجع

- Jesija S. G., Vijayan P. P., Vahabi H., Maria H. J., C.S. A., Thomas S., Sustainable Hybrid Green Nanofiller Based on Cellulose Nanofiber for Enhancing the Properties of Epoxy Resin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 694, 134082, **2024**.
- O'Leary M., Hartley R., Radhakrishnan A., Mavrogordato M., McMahon T., Kratz J., Interlaminar Properties of Carbon Fibre/Epoxy Laminates Produced through a Semi-Curing Process, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108488, **2024**.
- Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M., Thermal, Mechanical, and Electrical Performance of Structural Epoxy Resins Filled with Carbon Nanofibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148, 13095–13106, **2023**.
- Mikinka E., Whittaker T., Synaszko P., Whittow W., Zhou G., Dragan K., The Influence of Impact-Induced Damage on Electromagnetic Shielding Behaviour of Carbon Fibre Reinforced Polymer Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108464, **2024**.
- Yan J., Xu M., Hu X., Liu L., Xiao X., Li B., A Multifunctional Epoxy Composites Based on Cellulose Nanofiber/Carbon Nanotube Aerogels: Simultaneously Enhancing Fire-Safety, Thermal Conductive and Photothermal Performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108514, **2024**.
- Xu Y., Liu S., Xu S., Liu G., Li G., Flexible and Flame Retardant Cotton Fiber-Reinforced CS/CNF/EP Composites for a Sensitive Fire Warning, *Chemical Engineering Journal*, 500, 156960, **2024**.
- Saputri D. D., Saraswati T. E., Raharjo W. W., Anggoro P. A., Reinforcement of Epoxy Resin-Polyimide Composites Using Magnetic-Carbon Nanofiber and Titanium Dioxide as Hybrid Filler for Electromagnetic Interference Shielding Material, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 28(5), 1012–1031, **2024**.
- Bai G., Niu C., Lang L., Liang X., Gu W., Wei Z., Chen K., Bohinc K., Guo X., In-Situ Formation of Dual-Gradient Hydrogels through Microfluidic Mixing and Co-Extrusion for Constructing an Engineered Antibacterial Platform, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108497, **2024**.
- Klinthoophamrong N., Thanawan S., Schrodj G., Mouglin K., Goh K.-L., Amornsakchai T., Synergistic Toughening of Epoxy Composite with Cellulose Nanofiber and Continuous Pineapple Leaf Fiber as Sustainable Reinforcements, *Nanomaterials*, 13, 1703, **2023**.
- Gharieh A., Sharifian A., Dadkhah S., Enhanced Long-Term Corrosion Resistance and Self-Healing of Epoxy Coating with HQ-Zn-PA Nanocomposite, *Scientific Reports*, 15, 8154, **2025**.
- Zhang L., Yang D., Li Z., Zhai Z., Li X., de La Vega J., Wang D.-Y., Ultrafine Iron Oxide Decorated Mesoporous Carbon Nanotubes as Highly Efficient Flame Retardant in Epoxy Nanocomposites Via Catalytic Charring Effect, *Sustainable Materials and Technologies*, 39, e00845, **2024**.
- Ali Z., Yaqoob S., D'Amore A., Impact of Dispersion Methods on Mechanical Properties of Carbon Nanotube (CNT)/Iron Oxide (Fe_3O_4)/Epoxy Composites, *Journal of Carbon Research*, 10, 66, **2024**.
- Qi C., Dam-Johansen K., Weinell C.E., Wu H., Effect of Iron Powder on Xinc Reactivity and Anticorrosion Performance of Xinc-Rich Epoxy Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 190, 108403, **2024**.
- Shariatmadar M., Gholamhosseini P., Abdorrezaee Z., Ghorbanzadeh S., Feizollahi S., Hosseini F.S., Azad Shahraki F., Mahdavian M., Leveraging Polyaniline Grafted Micaceous Iron Oxide as a Dual Active-Barrier Pigment for Anti-Corrosion Polymer Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 479, 130501, **2024**.
- Zhong F., Yang X., Chen C., Wang M., Wang B., Xia H., Song J., Cobalt-Doped Iron-Based Prussian Blue Analogue Cubes Anchored to Phosphorus-Nitrogen-Covered BN Surfaces for Enhancing the Flame Retardancy of Epoxy Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 198, **2025**.
- Ji Z., Shu J., Jing H., Su C., Peng X., Li T., Xu C., Xia M., Wang J., Yang J., Lei W., Hao Q., Enhanced Corrosion Resistance of Zinc-Rich Epoxy Anti-Corrosion Coatings Using Graphene- Fe_2O_3 and HEDP, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2025**.
- Khalil M.M., Gouda M.M., Abbas M.I., Impact of nano Fe_2O_3 on Radiation Parameters of Epoxy Reinforced with Nano Carbon, *Scientific Reports*, 14, 21940, **2024**.
- Wang B., Zhang C., Huang B., Wang H., Miao X., Deng W., A Facile Dip-Coating Approach to Prepare Robust Superhydrophobic Fabric Modified By $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Epoxy Resin/Lauric Acid for Oil/Water Separation, Lossless Water Transportation, and Flame Retardancy, *Surfaces and Interfaces*, 45, 103896, **2024**.
- Qiao Y., Tao X., Li L., Robust $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Epoxy Resin Superhydrophobic Coatings for Anti-icing Property, *Journal of*

Wuhan University of Technology-Materials Science Edition., 39, 621–626, **2024**.

20. Wei Z., Guan J., Yan L., Niu G., The Role of Nano-Fe₂O₃ Crystal Structure on the Thermal Stability, Flame Retardancy, and Smoke Suppression of Intumescent Flame-Retarded Epoxy Resins, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 31, 59-70, **2024**.

21. Zhou K., Wu Y., Yin L., Luo J., Lu K., Yu B., Shi Y., Zhang S., Jia S., In Situ Assembly of Polyphosphazene on Fe-MMT Nanosheets for High-Performance Flame-Retardant Epoxy Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 235, 111264, **2025**.

22. Le Huy C.H., Thanh A.T., Study on Fabricating Epoxy Coatings Reinforced with Iron Oxide Flakes and Nano Silica, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 42, 13-14, 724-740, **2023**.

23. Dorado L., Toledo A.R. de la Osa A., Esteban-Arranz J., Sacristan B., Pellegrin J., Steck L., Sanchez-Silva L., Adhesion Enhancement and Protection of Concrete Against Aggressive Environment Using Graphite-Fe₂O₃ Modified Epoxy Coating, *Construction and Building Materials*, 379, 131179, **2023**.

24. Shi X.-H., Liu Q.-Y., Li X.-L., Yang S.-Y., Wang D.-Y., Simultaneously Improving the Fire Safety and Mechanical Properties of Epoxy Resin with Iron Phosphonated Grafted Polyethylenimine, *Polymer Degradation and Stability*, 206, 110173, **2022**.

25. Liu C., Li P., Xu Y.J., Epoxy/Iron Alginate Composites with Improved Fire Resistance, Smoke Suppression and Mechanical Properties, *Journal of Materials Science*, 57, 2567–2583, **2022**.

26. Chen Q., Huo S., Lu Y., Ding M., Feng J., Huang G., Xu H., Sun Z., Wang Z., Song P., Heterostructured Graphene@

Silica@Iron Phenylphosphinate for Fire-Retardant, Strong, Thermally Conductive Yet Electrically Insulated Epoxy Nanocomposites, *Small*, 20, 2310724, **2024**.

27. Shi G., Zang J., Chen R., Wang X., Wang L., Wang M., Cheng Y., Differences in the Magnetic Properties of Finemet/FeSi Soft Magnetic Composites Prepared with Epoxy Resin/Nano-Oxide Composite Coating Layers, *Materials Today Communications*, 40, 110177, **2024**.

28. Rath J.S.L., Ruban Y.J.V., Mon S.G., Waste Iron Swarf Reinforced Epoxy/Unsaturated Polyester Particulate Composite Films Fabrication, Characterization and Peculiarities, *Journal of the Indian Chemical Society*, 102, 101619, **2025**.

29. Zimmermann I., Eilts F., Galler A.-S., Bayer J., Hober S., Berensmeier S., Immobilizing Calcium-dependent Affinity Ligand onto Iron Oxide Nanoparticles for Mild Magnetic mAb Separation, *Biotechnology Reports*, 45, **2025**.

30. Chen Y., Sha A., Jiang W., Lu Q., Du P., Hu K., Li C., Eco-friendly Bismuth Vanadate/iron Oxide Yellow Composite Heat-reflective Coating for Sustainable Pavement: Urban Heat Island Mitigation, *Construction and Building Materials*, 470, 140645, **2025**.

31. Karami M. H., Kalaei M. R., Mazinani S., Martínez V. G., Wellen R. M. R., Shanmugharaj A. M., Kim K., Isoconversional Model Approach and Cure Kinetics of Epoxy/NBR Nanocomposites, *Proceedings of the 14th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, 9-10, **2020**.

32. Karami M. H., Kalaei M. R., A Review of the Applications of Cross-Linked Elastomeric Nanoparticles, *Iranian Rubber Magazine*, 25, 37-56, **2021**.

واژه‌های کلیدی:

ابرخازن‌ها،
پلیمرهای رسانا،
الکتروود،
انعطاف‌پذیری،
نانوساختار

مروری بر کاربرد پلیمرهای رسانا در الکتروود ابرخازن‌ها

احمد رضا اکبریان، پدرام منافی*

ماهی شهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پردیس ماه شهر، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر بر پایه پلیمرها یکی از پیشرفت‌های کلیدی در زمینه ذخیره‌سازی انرژی هستند که به دلیل قابلیت‌های منحصربه‌فرد توجه زیادی را در دهه اخیر جلب کرده‌اند. این دستگاه‌ها از پلیمرهای هادی به عنوان ماده اصلی الکتروود استفاده می‌کنند که نه تنها خاصیت انعطاف‌پذیری را فراهم می‌کنند، بلکه رسانایی الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی خوبی نیز دارند. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که این ابرخازن‌ها در دستگاه‌های الکترونیکی پوشیدنی (Wearable)، حسگرهای منعطف و حتی دستگاه‌های زیست‌پزشکی به کار گرفته شوند. در طراحی این نوع ابرخازن‌ها، بهینه‌سازی ساختارهای نانومقیاس و استفاده از الکتروولت‌های پیشرفته برای افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی و پایداری چرخه‌ای اهمیت ویژه‌ای دارد. علاوه بر این، ترکیب پلیمرهای مختلف و مواد هیبریدی می‌تواند کارایی دستگاه را بهبود بخشد. به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد، ابرخازن‌های پلیمری انعطاف‌پذیر می‌توانند در شرایط سخت محیطی کار کنند و توانایی شارژ و تخلیه سریع را ارائه دهند که این مزیت بزرگی نسبت به باتری‌های معمولی است. توسعه مداوم در این حوزه شامل طراحی مواد جدید، فرایندهای تولید کارآمد و روش‌های نوآورانه برای بهبود عملکرد این دستگاه‌ها است. این پیشرفت‌ها نویدبخش کاربردهای وسیع‌تری در فناوری‌های آینده و نقش مهمی در تحقق مفاهیم شهرهای هوشمند، دستگاه‌های قابل حمل پیشرفته و کاهش مصرف انرژی هستند. این فناوری نوظهور به‌طور مداوم در حال رشد و تکامل است و پتانسیل تغییر چشم‌انداز ذخیره‌سازی انرژی را دارد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

pedram_manafi@aut.ac.ir

۱ مقدمه

تحقیقات دانشگاهی و تولید صنعتی ابرخازن‌ها، از زمان ثبت اولین اختراع در سال ۱۹۵۷، با سرعت و شدت ادامه داشته و کاربردهای بالقوه این فناوری در حوزه‌های متنوعی چون وسایل نقلیه الکتریکی، خودروهای هیبریدی و سامانه‌های ذخیره‌سازی و پشتیبانی انرژی گسترش یافته است. علاوه بر این، رشد تقاضا برای لوازم الکترونیکی پوشیدنی و پیشرفت‌های چشم‌گیر در نانومواد و فناوری‌های نانو منجر به شکل‌گیری روند توسعه ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر شده است، این دستگاه‌ها از مواد پیشرفته‌ای استفاده می‌کنند که عملکرد یکپارچه را با انعطاف‌پذیری ترکیب می‌کنند. برای دستیابی به دستگاه‌هایی که علاوه بر قابلیت انعطاف‌پذیری و پوشیدن، عملکرد اولیه ابرخازن را نیز حفظ کنند، طراحی و انتخاب مواد یا ساختارهایی با انعطاف‌پذیری ذاتی و سازگاری بالا، اهمیت حیاتی دارد. این رویکرد، چشم‌انداز جدیدی را در زمینه تولید ابرخازن‌های پیشرفته فراهم می‌کند و زمینه را برای استفاده گسترده‌تر در دستگاه‌های قابل حمل و هوشمند فراهم می‌سازد. طرح‌واره‌ای از ساختار داخلی یک ابرخازن در شکل ۱ نشان داده شده است.

یافته‌ها و پیشرفت‌های کلیدی در تحقیق روی ابرخازن‌های پایه پلیمری شامل پیشرفت‌هایی در سنتز و ساخت الکترودهای بر پایه پلیمر است که به‌طور قابل‌توجهی معیارهای عملکرد ابرخازن‌ها را افزایش می‌دهد. پلیمرهای رسانا مانند پلی پیرول (Polypyrrole)، پلی‌انیلین (Polyaniline) و پلی‌تیوفن (Polythiophene) با توجه به پتانسیل آنها برای ابرخازن‌ها و همچنین به دلیل ظرفیت ویژه و انعطاف‌پذیری بالا، به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. فن‌هایی مانند بسپارش سطحی مایع-مایع برای ایجاد لایه‌های پلیمری فوق نازک و اکسایش-کاهش فعال توسعه داده شده است که برای قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر مینیاتوری بسیار مهم است. به‌عنوان مثال، اختلاط پلیمرهای رسانا با کربن برای بهینه‌سازی معیارهای عملکرد ابرخازن مانند ظرفیت و رسانایی انجام شده است. علاوه بر این، توسعه الکترولیت‌های ژل پلیمری (Polymer Gel Electrolyte) محدودیت‌های الکترولیت‌های



شکل ۱ ساختار داخلی یک ابرخازن [۱].

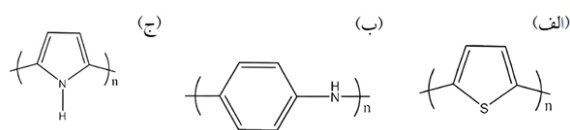
مایع در شبه‌خازن‌ها را اصلاح کرده است و رسانایی را در دمای محیط بالاتر برده و خواص مکانیکی مناسبی را ارائه می‌دهد [۲،۳].

ابرخازن‌های حالت جامد (Solid-state Supercapacitors) که از الکترولیت‌های ژل پلیمری نوآورانه بهره می‌برند، توانسته‌اند بهبود چشمگیری در خواص الکتروشیمیایی و چگالی انرژی ایجاد کنند. این دستاوردها آن‌ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای با عملکرد بالا تبدیل کرده است. افزون بر این، استفاده از ابرخازن‌های تمام حالت جامد با الکترولیت‌های ژل پلیمری، از منظر عملکرد الکتروشیمیایی، چگالی انرژی و انعطاف‌پذیری، نتایج امیدوارکننده‌ای به همراه داشته است که اهمیت بسیاری در استفاده از این فناوری در دستگاه‌های الکترونیکی منعطف دارد.

با وجود پیشرفت‌های اخیر در اصلاح و ساخت الکتروده و الکترولیت‌ها به‌منظور کاهش محدودیت‌های موجود، ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر همچنان با چالش‌های مهمی مواجه هستند. از جمله این چالش‌ها می‌توان به کاهش پایداری الکتروشیمیایی در نتیجه سایش الکتروده طی فرایند و همچنین تغییر ابعاد اشاره کرد. با این حال، انتخاب هوشمندانه مواد الکتروده نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد و دوام ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر دارد. این مواد مستقیماً بر ظرفیت خازن، نرخ شارژ و تخلیه و همچنین پایداری چرخه‌ای تأثیرگذار هستند. به همین دلیل، تحقیقات گسترده‌ای برای شناسایی مواد الکتروده جدیدی که از ویژگی‌های الکتروشیمیایی مناسبی برخوردار باشند و قابلیت تولید با روش‌های مقیاس‌پذیر را داشته باشند، صورت گرفته است.

پلیمرهای رسانا به دلیل رسانایی بالا، قابلیت فراورش بالا و پایداری الکتروشیمیایی، به‌عنوان مواد اولیه برای ساخت الکتروده ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۴]. با این حال، این پلیمرها نیز محدودیت‌هایی دارند؛ به‌عنوان مثال، پایداری نسبتاً پایین آنها در برابر چرخه‌های مکرر شارژ و تخلیه می‌تواند عملکرد آنها را در طول زمان کاهش دهد. همچنین، پلیمرهای رسانا ممکن است از نظر مکانیکی ناپایدار باشند و در مواجهه با کرنش‌های شدید، دچار ترک‌خوردگی یا لایه‌برداری شوند. به‌منظور بهبود عملکرد، پژوهشگران در تلاشند با ترکیب پلیمرهای رسانا با موادی همچون نانولوله‌های کربنی یا اکسیدهای فلزی، مواد هیبریدی نوینی ایجاد کنند. هدف از این بررسی‌ها، بهبود پایداری مکانیکی و الکتروشیمیایی این مواد است.

به‌طورکلی، تحقیقات روی ابرخازن‌های بر پایه پلیمر به سمت



توسعه فناوری‌های ابرخازن کارآمد، انعطاف‌پذیر و مناسب برای تولید انبوه پیش می‌رود که انتظار می‌رود نیازهای روبه‌رشد کاربردهای الکترونیک، پیشرفته را برآورده کند.

پلیمرهای رسانا (Conductive Polymers) به‌طور فزاینده‌ای برای کاربرد در ابرخازن‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختارهای مولکولی پلیمرهای رسانای رایج، مانند پلی‌پیرول (PPy)، پلی‌انیلین (PANI) و پلی‌تیوفن (PTh) در شکل ۲ نشان داده شده است. به نظر می‌رسد پلیمرهای رسانا که از طریق اکسایش شیمیایی یا الکتروشیمیایی مونومرها تشکیل می‌شوند، دارای شباهت‌های ساختاری هستند، زیرا همگی ساختارهای مزدوج دارند [۵]. این مواد به دلیل ظرفیت ویژه بالا، رسانایی عالی و سازگاری با محیط زیست شناخته می‌شوند. بررسی‌ها نشان داده است که پلیمرهایی نظیر PANI و PPy می‌توانند عملکرد ابرخازن‌ها را با بهبود خواص انتقال بار و افزایش مساحت سطح، به‌ویژه زمانی که در ترکیب با کربن نانوساختار یا اکسیدهای فلزی در الکترودهای هیبریدی استفاده می‌شوند، ارتقا دهند. اختلاط پلیمرهای رسانا با مواد معدنی و تشکیل چندسازه‌های هیبریدی، به‌عنوان رویکردی امیدوارکننده برای دستیابی به قابلیت‌های ذخیره‌سازی انرژی پیشرفته شناخته می‌شود.

شکل ۳ مقایسه‌ی انواع مواد بر اساس پارامترهای کلیدی آن‌ها در کاربردهای ابرخازنی: (الف) ظرفیت ویژه‌ی مواد الکترودی متداول در ابرخازن‌ها؛ (ب) پایداری چرخه‌ای و محدوده‌ی جگالی، جریانی این مواد [۶].

ارائه می‌دهند. ابرخازن‌هایی که با استفاده از اکسیدهای فلزات واسطه ساخته می‌شوند، معمولاً ظرفیت‌هایی بیش از 300 Fg^{-1} نشان می‌دهند. افزون بر این، چندسازه‌هایی که از ترکیب پلیمرهای رسانا و سایر مواد معدنی ساخته شده‌اند، توانایی افزایش ظرفیت ابرخازن‌ها را دارند. با این وجود، همان‌طور که در شکل ۳ (ب) مشاهده می‌شود، پایداری چرخه‌ای، نشان می‌دهد که بیشتر ابرخازن‌های پیشرفته ساخته شده از مواد فعال منفرد یا چندسازه‌های پلیمرهای رسانا و سایر مواد، چرخه‌های عمر مشابهی در حدود 10^3 تا 10^4 چرخه دارند. در مورد مواد الکتروُد بر پایه کربن، می‌توان مشاهده کرد که کربن فعال و الکترودهای نانولوله کربنی تغییرات زیادی در طول عمر چرخه و محدوده چگالی جریان دارند؛ درحالی‌که گرافن و کربن متخلخل از پایداری بیشتری برخوردارند. همین وضعیت در استفاده از پلیمرهای رسانا، اکسیدهای فلزات واسطه و چندسازه‌های آن‌ها به‌عنوان مواد الکتروُد نیز مشاهده می‌شود. این امر ممکن است به‌دلیل فقدان روش‌های استاندارد آزمایش و ویژگی‌های خاص مواد الکتروُد خازنی باشد، از جمله مورفولوژی، تخلخل‌ها و رسانایی الکتریکی که به روش‌های ساخت و اصلاح آن‌ها وابسته است. در نتیجه، عملکردهای متفاوتی حتی با استفاده از همان نوع مواد مشاهده می‌شود. همچنین هنگام محاسبه

انرژی را از طریق واکنش‌های شیمیایی ذخیره می‌کنند. این واکنش‌ها شامل فرآیندهای فارادیکی مانند اکسایش-کاهش است که منجر به انتقال بار الکتریکی بین الکترود و الکترولیت می‌شود [۷]. در ساختار شبه‌خازن‌ها، الکترودها معمولاً از موادی مانند پلیمرهای رسانا ساخته می‌شوند. ظرفیت خازنی شبه‌خازن‌ها به دلیل واکنش‌های شیمیایی، بیشتر EDLCها است. این ویژگی باعث می‌شود که شبه‌خازن‌ها توانایی ذخیره‌سازی انرژی بیشتری داشته باشند، هرچند سرعت شارژ و تخلیه آن‌ها کمی کمتر از خازن‌های دولایه است. به طور کلی، خازن‌های دولایه الکتریکی و شبه‌خازن‌ها مکمل یکدیگر هستند و اغلب در ترکیب با یکدیگر در ابرخازن‌ها استفاده می‌شوند. این ترکیب باعث می‌شود که ابرخازن‌ها ظرفیت بالا و سرعت شارژ سریع را به صورت هم‌زمان فراهم کنند. این تفاوت‌های ساختاری و عملکردی، نشان‌دهنده اهمیت هر یک از این نوع خازن‌ها در کاربردهای مختلف ذخیره‌سازی انرژی است. برای مثال، در کاربردهایی که سرعت اهمیت بیشتری دارد، از خازن‌های دولایه استفاده می‌شود، در حالی که در مواردی که ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی بیشتر اهمیت دارد، شبه‌خازن‌ها ترجیح داده می‌شوند. نکته قابل توجه این است که ترکیب PPy با موادی مانند اکسید گرافن و آیروژل (Aerogel)، پشرفت‌های چشم‌گیری را در ظرفیت ویژه خازنی نشان داده است. این ترکیب‌ها قابلیت زیادی در افزایش چگالی انرژی مواد چندسازه‌ای دارند و آن‌ها را از سامانه‌های سنتی متمایز می‌سازند [۸].

مزیت‌های رسانایی PPy، از جمله توانایی تولید الکترودهای نانو ساختار با سطح بالا، این ماده را به جایگزینی جذاب برای الکترودهای کربن فعال تبدیل کرده است. الکترودهای کربن فعال معمولاً از طریق تشکیل دوغاب با استفاده از حلال و ماده اتصال‌دهنده بی‌اثر آماده‌سازی می‌شوند. در مقابل، فرایند تولید نانو ساختار PPy اغلب با روش تک‌مرحله‌ای به دست می‌آید که به حداقل پردازش نیاز دارد. از این رو، نانو چندسازه‌های PPy، که تحقیقات آن‌ها به سال ۲۰۰۱ بازمی‌گردد، به یکی از مواد مورد توجه برای الکترود ابرخازن‌ها تبدیل شده‌اند [۹].

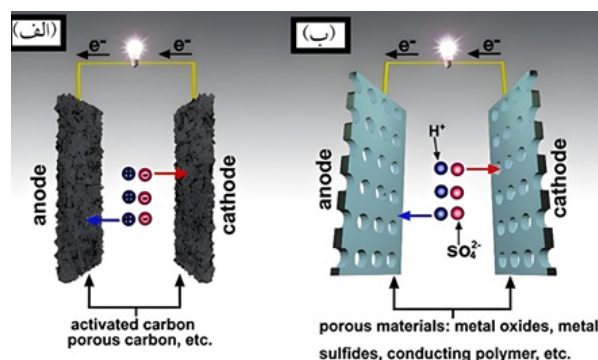
به طور گسترده‌ای پذیرفته شده است که اضافه کردن PPy به الکترودهای اکسید گرافن کاهش یافته (Reduced Graphene Oxide)، به دلیل اثرات هم‌افزایی حاصل از ویژگی‌های برجسته این دو ماده، ظرفیت ویژه آن‌ها را به طور چشم‌گیری افزایش می‌دهد. ویژگی‌های برجسته rGO از جمله نسبت‌منظر بالا (Aspect Ratio)، خواص مکانیکی مناسب و هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، نقش بسزایی در افزایش ظرفیت ویژه الکترود چندسازه ایفا می‌کنند. علاوه بر این، سطح وسیع گرافن

ظرفیت ویژه یا چگالی جریان با پارامترهای وزنی یا ابعادی، مشکلاتی ممکن است به وجود آید که منجر به ناسازگاری واحدها در صورت ارائه اطلاعات ناکافی شود.

پلی پیرو

پلی پیرو به عنوان پلیمر رسانای برجسته شناخته می‌شود که توجه چشمگیری را در حوزه ذخیره انرژی، به ویژه در کاربرد آن در ابرخازن‌ها به خود جلب کرده است. این دستگاه‌ها، به دلیل توانایی زیاد خود در ذخیره و تحویل سریع انرژی، اهمیت فراوانی دارند. از ویژگی‌های شاخص PPy می‌توان به ظرفیت نظری بالای آن و عملکرد بی‌نظیر در فرایندهای اکسایش و کاهش اشاره کرد که نقشی اساسی در بهبود عملکرد این مواد ایفا می‌کند، همچنین تطبیق‌پذیری این ماده امکان بهره‌گیری از روش‌های گوناگون سنتز و ترکیب مواد اولیه متنوع را فراهم می‌کند. این ویژگی‌ها موجب بهینه‌سازی رسانایی و خواص الکتروشیمیایی PPy شده و آن را به یکی از گزینه‌های مناسب برای راه‌حل‌های نوآورانه در ذخیره‌سازی انرژی نسل آینده تبدیل می‌سازد. ابرخازن‌های بر پایه PPy را می‌توان در پیکربندی‌های متنوع، از جمله خازن‌های EDLC و شبه‌خازن‌ها، طراحی کرد که هر یک از سازوکارهای متفاوتی برای ذخیره‌سازی انرژی بهره می‌برند.

در شکل ۴، طرحواره‌ای از EDLC و شبه‌خازن نمایش داده شده است. EDLCها عمدتاً بر پایه ذخیره‌سازی الکترواستاتیکی انرژی عمل می‌کنند. ساختار این نوع خازن شامل دو الکترود از جنس کربن فعال است که توسط یک الکترولیت از هم جدا شده‌اند. زمانی که ولتاژ به دو سر خازن اعمال می‌شود، یک لایه دوگانه از یون‌های مثبت و منفی در سطح الکترودها تشکیل می‌شود. این فرایند، بدون وقوع واکنش شیمیایی، باعث ذخیره‌سازی انرژی می‌شود. اما شبه‌خازن‌ها برخلاف EDLCها،



شکل ۴ طرح‌واره (الف) خازن الکتریکی دولایه و (ب) شبه‌خازن [۷].

جمله لباس‌های هوشمند، دستگاه‌های الکترونیکی و کاشتنه‌های پزشکی را دارند. این کاربردها مستلزم نوآوری و اصلاح در فرایندهای تولید و استفاده از مواد الکترونیکی انعطاف‌پذیر هستند [۱۱]. یکی از چالش‌های اصلی در استفاده از PPy برای ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر، محدودیت‌های ذاتی این ماده در رسانایی و سینتیک انتقال الکترون است؛ عواملی که می‌توانند بهره‌برداری کامل از ظرفیت شبه‌خازنی آن را مختل کرده و طول عمر آن را در چرخه‌های مداوم شارژ و تخلیه کاهش دهند. برای رفع این چالش‌ها، پژوهشگران به ترکیب PPy با موادی همچون نانولوله‌های کربنی، الیاف کربنی یا اکسید گرافن کاهش یافته روی آورده‌اند. این ترکیب باعث افزایش تحرک الکترون در PPy شده و مشکلات ناشی از تغییرات حجم را به حداقل می‌رساند.

چندسازه‌های PPy

همان‌طور که پیش‌تر بررسی شد، rGO در میان مواد کربنی به دلیل ویژگی‌های استثنایی آن، جایگاه ویژه‌ای دارد. این ماده پتانسیل بالایی در بهبود عملکرد ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر، به‌ویژه در ترکیب با PPy نشان می‌دهد [۱۱]. همچنین، چندین پژوهش مهم عملکرد مواد برپایه rGO را در ابرخازن‌ها، به‌صورت چندسازه با پلیمرهای رسانای مختلف، با تأکید خاص بر PANI [۱۲] و همین‌طور چندسازه‌های rGO با اکسیدهای فلزی [۱۳] و سولفیدهای فلزی مورد بررسی قرار داده‌اند با وجود تحقیقات گسترده‌ای که به کاربرد rGO و PPy به‌عنوان مواد اصلی در ابرخازن‌ها اختصاص یافته است، به نظر می‌رسد که تاکنون بررسی جامعی در مورد مواد ابرخازن بر پایه rGO/PPy ارائه نشده باشد، مگر یک مطالعه خاص که به‌طور انحصاری روی ابرخازن‌های نساجی انعطاف‌پذیر تمرکز داشته است [۱۴]. در اینجا، پیشرفت‌ها و طراحی چندسازه‌های rGO/PPy را با استفاده از روش‌های مختلف بسپارش PPy روی rGO از جمله چندسازه‌های سه‌تایی و چهارتایی rGO/PPy همراه با مواد دیگر، در شکل ۵ نشان داده‌ایم.

پلی‌پیرول نه تنها از توسعه ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر و اقتصادی حمایت می‌کند، بلکه برای کاربرد در وسایل الکترونیکی قابل حمل و سامانه‌های انرژی تجدیدپذیر نیز گزینه‌ای جذاب به‌شمار می‌رود. با وجود مزایای چشمگیر آن، استفاده از PPy در ابرخازن‌ها خالی از چالش نیست. مسائل مرتبط با پایداری، تخریب در حین چرخه‌های عملیاتی، و رسانایی ذاتی پایین، می‌توانند بر عملکرد و قابلیت اطمینان بلندمدت این دستگاه‌ها تأثیرگذار باشند. تحقیقات نشان می‌دهد اگرچه ممکن است ویژگی‌های شارژ و تخلیه در ابتدا ثابت بمانند، اما تخریب

برای افزایش سطح فعال قابل دسترس پلیمرهای رسانا بسیار مطلوب است و در نتیجه شبه‌خازن قوی‌تری حاصل می‌شود. همچنین مشخص شده است این رویکرد پایداری شیمیایی الکتروکاتالیزورها را طی فرایندهای الکتروشیمیایی افزایش داده و بهبود عملکرد چرخه‌پذیری را به همراه دارد.

رابطه عملکردی میان rGO و PPy در ابرخازن‌ها بر پایه دو سازوکار مستقل برای ذخیره انرژی تعریف می‌شود. در حالی که rGO معمولاً به‌عنوان الکتروکاتالیزور نوع EDLC شناخته می‌شود، PPy در توسعه شبه‌خازن‌ها نقش کلیدی دارد. شبه‌خازن‌ها از طریق واکنش‌های اکسایش و کاهش میان الکترولیت و پلیمرها تشکیل می‌شوند؛ در نتیجه، هر دو ماده، یعنی rGO و PPy، در افزایش ظرفیت خازنی و چگالی انرژی ابرخازن‌ها موثر هستند. با این حال، PPy ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی بیشتری در مقایسه با EDLC‌های سنتی ارائه می‌دهد. به‌عنوان مثال، راس و همکاران نشان دادند، افزودن تنها ۱۶ میکروگرم PPy به ۳۰ میکروگرم rGO می‌تواند ظرفیت ویژه الکتروکاتالیزور rGO را، بسته به شرایط محیطی، ۴ تا ۵ برابر افزایش دهد. بررسی چنین ترکیباتی به دلیل توانایی آن‌ها در بهره‌گیری از مزایای منحصربه‌فرد هر ماده، قابلیت قابل توجهی برای ارتقای عملکرد ابرخازن‌ها ارائه می‌دهد و توجه گسترده‌ای را در تحقیقات به خود جلب کرده است [۱۰].

یکی از ویژگی‌های بارز rGO رسانایی الکتریکی فوق‌العاده آن است که در صورت استفاده در الکتروکاتالیزورها، بازده انتقال الکترون در داخل ماده را افزایش می‌دهد. رسانایی بهبود یافته چندسازه ناشی از یکپارچه‌سازی rGO منجر به نرخ شارژ و تخلیه‌ی سریع‌تر و چگالی توان بالاتر می‌شود. در ترکیب rGO/PPy، نقش اصلی rGO افزایش پایداری هنگام شارژ و تخلیه است، درحالی‌که PPy عمدتاً ظرفیت ویژه الکتروکاتالیزور را بهبود می‌بخشد. عملکرد الکتروکاتالیزور ابرخازن شامل rGO و PPy ممکن است بسته به نسبت این دو ماده، به‌طور قابل توجهی متفاوت باشد. علاوه بر این، ترکیب فلزات یا ترکیبات فلزی (مانند اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی یا نیتريدیهای فلزی) با چندسازه rGO/PPy برای ایجاد ترکیبات سه‌تایی و چهارتایی نیز مورد توجه قرار گرفته است، زیرا اثر هم‌افزایی میان این مواد باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزورها می‌شود.

روندهای اخیر

یکی از روندهای اخیر در پژوهش‌های مربوط به ابرخازن‌ها، تمرکز محققان بر طراحی و توسعه ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر و قابل پوشیدن است که قابلیت استفاده در کاربردهای گوناگونی از

امکان انتقال موثر بار و ذخیره انرژی را از طریق وارد کردن یون‌ها از الکترولیت فراهم می‌کند. مطالعات نشان داده‌اند چندسازه‌های PTh می‌توانند به مقادیر خازنی ویژه‌ای تا $443/5 \text{ Fg}^{-1}$ دست یابند، اگرچه PTh خالص اغلب در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا مانند PANI و PPy عملکرد کمتری را نشان می‌دهد [۲۰]، اما نکته قابل توجه این است که اختلاط مواد بر پایه کربن، مانند نانولوله‌های کربنی چندجداره، در چندسازه‌های PTh منجر به افزایش رسانایی الکتریکی و پایداری مکانیکی شده است. این سامانه‌های هیبریدی برای کاربردهای گوناگون، به‌ویژه در وسایل نقلیه الکتریکی و وسایل الکترونیکی قابل حمل، جذابیت زیادی پیدا کرده‌اند.

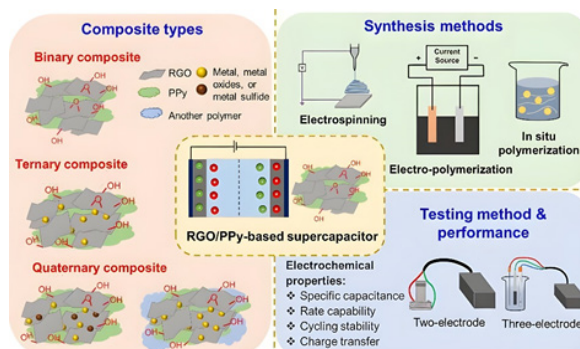
با وجود ویژگی‌های امیدوارکننده PTh، پذیرش گسترده‌ی آن در ابرخازن‌ها با چالش‌هایی مانند مسائل مربوط به پایداری چرخه، چگالی انرژی و تغییرپذیری هدایت میان فرمول‌های مختلف مواجه است. عملکرد الکترودهای بر پایه PTh به‌طور عمده به بهینه‌سازی مواد چندسازه و روش‌های سنتز وابسته است؛ حوزه‌هایی که همچنان از موضوعات فعال در تحقیقات باقی مانده‌اند [۲۱] علاوه بر این، تأثیر زیست‌محیطی PTh و نیاز به استفاده از روش‌های پایدار در تولید و کاربرد آن، به ملاحظات مهمی در پیشرفت فناوری ابرخازن تبدیل شده است [۲۲].

PTh در ابرخازن‌ها

در حوزه ابرخازن‌ها، PTh ویژگی‌های امیدوارکننده‌ای مانند ظرفیت خازنی ویژه‌ی بالا و چگالی انرژی قابل توجهی ارائه می‌دهد. ماهیت رسانای آن، امکان انتقال مؤثر بار را در طول فرایندهای شارژ و تخلیه فراهم می‌کند؛ به‌ویژه زمانی که این پلیمر می‌تواند از طریق وارد کردن کاتیون‌ها یا آنیون‌ها از الکترولیت، احیا یا اکسید شده و تشکیل حامل‌های بار غیرمحلی را در طول زنجیره‌های پلیمری تسهیل کند [۱۹]. عملکرد ابرخازن‌های بر پایه PTh، هنگامی که با نانوذرات رسانا همچون نانولوله‌های کربنی ترکیب می‌شوند، به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. این بهبود نه تنها رسانایی را ارتقا می‌بخشد، بلکه ظرفیت الکتریکی کلی را نیز بهبود می‌دهد [۲۳].

چندسازه‌های PTh

مطالعات اخیر بر ترکیب PTh با مواد کربنی برای بهبود عملکرد الکترود متمرکز شده‌اند. به‌عنوان مثال، ایجاد نانوجندسازه‌های نانولوله کربنی / PTh (MWCNT/PTh) از طریق بَسپارش الکتروشیمیایی نتایج امیدوارکننده‌ای را نشان داده است. در مطالعه‌ای، ظرفیت ویژه‌ای برابر با 110 Fg^{-1} با سرعت روبش 60 mV/s گزارش



شکل ۵ نمایش طرحواره اکسید گرافن کاهش‌یافته و چندسازه‌های پلی‌پیرول برای بررسی عملکرد ابرخازن‌ها [۱۵].

قابل توجهی در استفاده طولانی مدت رخ می‌دهد که می‌تواند بر قابلیت استفاده و کارایی این سامانه‌ها تأثیر منفی بگذارد [۱۶]. علاوه بر این، نگرانی‌های مربوط به سازگاری با مواد دیگر در سامانه‌های چندسازه، موانع بیشتری را ایجاد می‌کند که باید برای عملکرد بهینه برطرف شوند [۱۷]. پیشرفت‌های مستمر در سنتز PPy و راهبردهای یکپارچه‌سازی، مسیر را برای ابرخازن‌های بادوام‌تر و کارآمدتر هموار می‌کنند. نوآوری‌هایی نظیر فن‌های سنتز الکتروشیمیایی و توسعه ابرخازن‌های نامتقارن حالت جامد، رویکردهای امیدوارکننده‌ای هستند که می‌توانند معیارهای عملکرد و پایداری عملیاتی را ارتقا دهند. با پیشرفت تحقیقات، انتظار می‌رود که PPy نقش کلیدی در تکامل فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی ایفا کند؛ به‌ویژه در کاربردهای انرژی تجدیدپذیر، جایی که می‌تواند به تثبیت شبکه‌های الکتریکی و مدیریت نوسانات برق حاصل از منابع انرژی متغیر مانند خورشید و باد کمک کند [۱۸].

پلی تیوفن

پلی تیوفن (PTh) پلیمر رسانای برجسته است که به واسطه ساختار حلقه‌ی هتروآروماتیک پنج‌عضوی و سامانه گسترده کانژوگه‌ی خود، از پایداری الکتروشیمیایی استثنایی و رسانایی الکتریکی بالایی برخوردار است. این ویژگی‌های منحصربه‌فرد، PTh را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای گوناگون، به‌ویژه در فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی مانند ابرخازن‌ها، تبدیل کرده است. تحقیقات نشان می‌دهد که مواد بر پایه PTh ظرفیت خازنی ویژه‌ی چشمگیری ارائه می‌دهند، ذخیره‌سازی شارژ کارآمد و قابلیت‌های تخلیه سریع را تسهیل می‌کنند. بنابراین، این مواد پتانسیل قابل توجهی در سامانه‌های انرژی پیشرفته و طراحی ابرخازن‌های هیبریدی دارند [۱۹]. در ابرخازن‌ها، PTh توانایی قابل توجهی را برای انجام واکنش‌های ریداکس نشان می‌دهد که

الکتروودها در شرایط عملیاتی متنوع، به عنوان یکی از محوری‌ترین جنبه‌های تحقیقات اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این امر به دلیل ضرورت حفظ عملکرد پایدار در طول زمان برای کاربردهای عملی و مؤثر، اهمیت ویژه‌ای یافته است.

یکی دیگر از چالش‌های مهم، پایداری چرخه‌ای چندسازه‌های برپایه PTh است. افزایش ویژگی‌هایی مانند پایداری مکانیکی، رسانایی الکتریکی و فرایندپذیری نقشی حیاتی در غلبه بر چالش‌های مرتبط با تنش‌های مکانیکی دارند. در حالی که برخی از چندسازه‌های خاص PTh عملکرد الکتروشیمیایی مطلوبی از خود نشان می‌دهند، حفظ این پایداری در چرخه‌های تکرارشونده همچنان هدفی اساسی محسوب می‌شود.

تحقیقات اخیر

تحقیقات اخیر در زمینه ابرخازن‌ها، اهمیت PTh و چندسازه‌های آن را در ترکیب با مواد کربنی گوناگون برجسته کرده است. از عوامل مهم در توسعه فناوری ابرخازن‌ها، طراحی نوین مواد الکتروودی است، به‌ویژه ترکیب PTh با مواد مبتنی بر کربن که بهبود عملکرد الکتروشیمیایی و پایداری چرخه‌ای را ممکن می‌سازد [۲۵].

تحقیقات کنونی بر رفع محدودیت‌های PTh و بهبود کاربردهای آن در راه‌حل‌های ذخیره‌سازی انرژی متمرکز است. نوآوری در روش‌های سنتز و طراحی چندسازه‌های جدید، با هدف ارتقای عملکرد الکتروشیمیایی و افزایش پایداری ابرخازن‌های برپایه PTh، به پیش می‌رود. این تلاش‌ها همگام با رشد تقاضا برای سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی کارآمد، در چشم‌انداز فناوری که به سرعت در حال تحول است، نقش بسزایی ایفا می‌کند [۲۶].

پلی‌آنیلین

پلی‌آنیلین یکی از پلیمرهای رسانای برجسته‌ای است که به دلیل ویژگی‌های استثنایی الکتروشیمیایی و تطبیق‌پذیری خود، به‌ویژه در حوزه ذخیره‌سازی انرژی، شهرت یافته است. با هدایت الکتریکی بالا و رفتار برگشت‌پذیر در فرایندهای اکسایش و کاهش، PANI به عنوان ماده‌ای کلیدی، به‌ویژه برای کاربردهایی که نیاز به شارژ و تخلیه سریع در چرخه‌های مکرر دارند در توسعه ابرخازن‌ها مطرح شده است. ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد آن، امکان حفظ پایداری و رسانایی را فراهم می‌کند. علاوه بر این، مزایای زیست‌محیطی ناشی از روش‌های سنتز سازگار با محیط‌زیست و تولید کم‌هزینه، آن را به گزینه‌ای جذاب برای دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی نسل بعدی تبدیل کرده است.

شده است. نانوجندسازه مورد بررسی پس از ۱۰۰۰ چرخه همچنان ۹۰٪ پایداری خود را حفظ کرده است [۲۱]. یکی دیگر از روش‌ها با استفاده از پوشش PTh با ضخامت ۲ تا ۳ نانومتر روی MWCNTها، ظرفیت ویژه‌ای برابر با 216 Fg^{-1} به دست آورد. این روش، قابلیت بالای چندسازه‌های PTh را برای کاربردهای ابرخازن با کارایی بالا به وضوح نشان می‌دهد [۲۱].

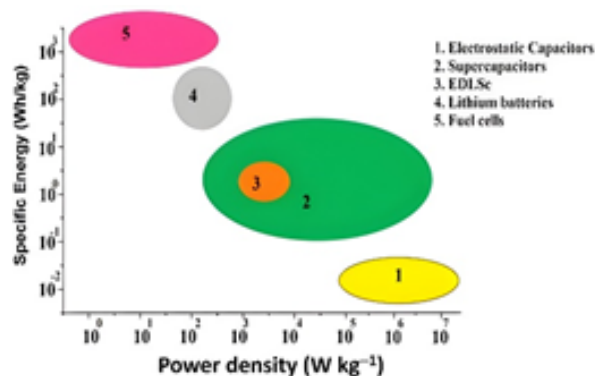
چگالی انرژی و چگالی توان

ابرخازن‌های برپایه PTh با دستیابی به ظرفیت ویژه بالا، توانمندی چشمگیری در زمینه‌های گوناگون از خود نشان می‌دهند. با این حال، در مقایسه با باتری‌های معمولی، اغلب با چالش‌هایی در حوزه چگالی انرژی روبه‌رو هستند. تحقیقات حاکی از آن است که هرچند PTh قابلیت‌های شارژ و تخلیه سریع، که از ویژگی‌های بارز ابرخازن‌ها است، را فراهم می‌کند، اما چگالی انرژی آن همچنان از سامانه‌های باتری سنتی کمتر است [۲۱]. با این وجود، زمان پاسخ سریع دستگاه‌های برپایه PTh، آن‌ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای برنامه‌هایی تبدیل می‌کند که نیاز به انتشار سریع و فوری انرژی دارند.

به طور کلی، ابرخازن‌ها در مقایسه با باتری‌های سنتی، از چگالی انرژی کمتری برخوردارند، اما در مقابل، چگالی توان بسیار بالاتری ارائه می‌دهند. در شکل ۶ چگالی توان و ظرفیت ویژه انرژی ذخایر مختلف انرژی نشان داده شده است.

پایداری

پایداری چرخه‌ای یکی از جنبه‌های حیاتی عملکرد ابرخازن‌ها به شمار می‌رود. الکتروودهای برپایه PTh رفتار چرخه‌ای بسیار خوبی از خود نشان داده و ظرفیت خازنی قابل توجهی را در چرخه‌های متعدد شارژ و تخلیه حفظ می‌کنند [۲۴]. دوام این



شکل ۶ چگالی توان و ظرفیت ویژه انرژی ذخایر مختلف انرژی [۲۱].

ذخیره انرژی فراهم می‌کند.

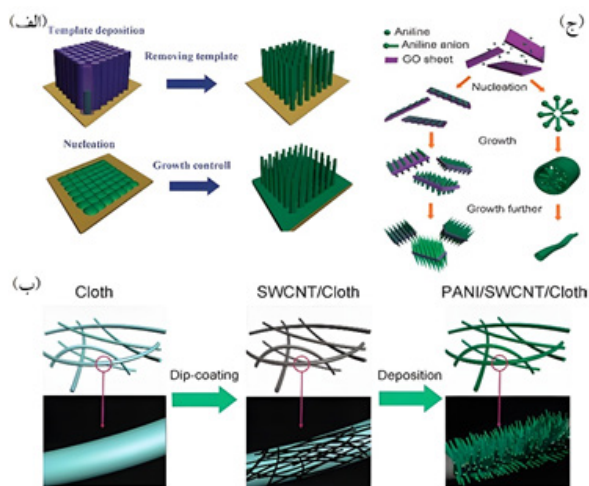
فن‌های سنتز

سنتز PANI معمولاً از روش‌های مقرون به صرفه‌ی اسپارش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بهره می‌برد که تضمین می‌کند مواد هدایت الکتریکی و پایداری خود را حفظ کنند. این ویژگی‌ها برای کاربردهای عملی در شیمی حسگرها و ابرخازن‌ها حیاتی هستند، جایی که تکرارپذیری و قابلیت اطمینان از اهمیت بالایی برخوردارند [۲۸]. پیشرفت‌های اخیر به‌طور چشمگیری بر ترکیب موادی همچون کربن فعال در چندسازه‌های PANI تمرکز داشته و این پیشرفت‌ها باعث افزایش سطح ویژه و چگالی انرژی محصول نهایی شده است.

اسپارش PANI می‌تواند از طریق روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی انجام شده و منجر به تولید نانوساختارهایی با مورفولوژی و ساختارهای کاملاً قابل کنترل شود. این نانوساختارها شامل انواع مختلفی مانند نانوذرات، نانوالیاف، نانولوله‌ها، نانوصفحات و حتی آرایه‌هایی از نانوساختارها می‌شوند که نمونه‌هایی از آن‌ها در شکل ۷ قابل مشاهده است.

ابرخازن‌های نسل بعد

استفاده از PANI در ابرخازن‌های نسل آینده، به‌طور گسترده‌ای مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. تحقیقات اخیر، پتانسیل ترکیب PANI با مواد رسانای دیگر نظیر نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotube) را برجسته‌تر کرده است؛ ترکیباتی که



شکل ۷ PANI با استفاده از روش‌های متنوعی سنتز می‌شود. (الف) رسوب قالب و هسته آرایه‌های نانوسیم PANI. (ب) نانوسیم‌های PANI که روی بستر کربنی رشد کردند. (ج) آرایه‌های نانوسیم PANI که روی بستر اکسیدگرافن رشد کرده‌اند [۷].

تحقیقات نشان می‌دهد که ابرخازن‌های بر پایه PANI می‌توانند به ظرفیت خازنی ویژه قابل توجهی دست یابند. طبق گزارش‌ها، این مقدار تا 940 Fg^{-1} برآورد شده است. این عملکرد عمدتاً به دلیل نانوساختار متخلخل PANI است که انتقال یون و ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی را به حداکثر می‌رساند [۲۷]. اختلاط PANI با مواد دیگر، همچون اکسیدهای فلزات واسطه و چندسازه‌های بر پایه کربن، موجب افزایش پایداری چرخه‌ای و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی آن شده است. این ویژگی باعث شده است که چندسازه‌های PANI به عنوان گزینه‌ای برتر و جایگزینی مناسب برای مواد الکترودی رایج مورد توجه قرار گیرند [۲۸]. با این حال، علی‌رغم این پیشرفت‌ها، همچنان چالش‌هایی در زمینه پایداری زیست‌محیطی و ثبات چرخه‌ای PANI باقی مانده است. این مسائل می‌توانند عملکرد بلندمدت آن را در کاربردهای عملی تحت تأثیر قرار دهند و موجب محدودیت‌هایی در استفاده گسترده از این ماده شوند.

بحث‌های پیرامون PANI شامل نگرانی‌هایی درباره‌ی اثرات زیست‌محیطی فرایندهای تولید آن است، به‌ویژه تولید مواد شیمیایی خطرناک و ترکیبات آلی فرار که در طول سنتز به وجود می‌آیند. در نتیجه، تلاش برای توسعه مسیرهای سنتز سبزتر، مانند استفاده از حلال‌های زیستی و روش‌های بدون حلال، افزایش یافته است. این روند نشان‌دهنده‌ی گرایش گسترده‌تری به سوی شیوه‌های پایدار در صنعت پلیمرهای رسانا است. متعادل‌سازی عملکرد با مسئولیت زیست‌محیطی همچنان یکی از اولویت‌های اصلی برای پژوهشگران و تولیدکنندگان است و بر اهمیت PANI در چشم‌انداز تحول فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی تأکید دارد.

بررسی مداوم پتانسیل PANI نه تنها بر اهمیت آن در پیشرفت فناوری ابرخازن‌ها تأکید دارد، بلکه نقش این ماده را در مواجهه با چالش‌های جهانی انرژی از طریق راه‌حل‌های نوآورانه برجسته می‌سازد. با پیشرفت تحقیقات، ترکیبی از بهبود عملکرد الکتروشیمیایی، فن‌های تولید پایدار و توسعه چندسازه‌های جدید، موقعیت PANI را به عنوان ماده‌ای پیشرو در آینده ذخیره‌سازی انرژی تقویت می‌کند.

کاربرد پلی‌آنیلین در ابرخازن‌ها

پلی‌آنیلین به دلیل خواص استثنایی خود، از جمله هدایت الکتریکی بالا، پایداری محیطی و سهولت سنتز، به عنوان ماده‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای ابرخازن مطرح شده است. ماهیت همه‌کاره PANI امکان استفاده از آن را در پیکربندی‌های مختلف و فرمول‌های چندسازه‌ها برای افزایش عملکرد دستگاه‌های

بهبودهای چشمگیری را در پایداری چرخه‌ای مانند افزایش قابل توجه از ۴۳/۴٪ به ۸۷/۴٪ پس از چندین دوره زمانی در ترکیب با نانوذرات خاص نشان می‌دهد، اما این عملکرد همچنان ممکن است در شرایط عملیاتی متفاوت ناسازگار باقی بماند [۳۰]. این نقطه ضعف نیاز به فرمول‌بندی جدید یا استفاده از افزودنی‌های قدرتمندتر برای افزایش پایداری در استفاده‌های بلندمدت دارد.

نتیجه‌گیری

پیشرفت‌های چشمگیری در زمینه توسعه ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر بر پایه پلیمرها مشاهده شده است. این ابرخازن‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند انعطاف‌پذیری بالا، پایداری شیمیایی و ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی مناسب، جایگاه ویژه‌ای در کاربردهای الکترونیکی پوشیدنی و سایر فناوری‌های نوین پیدا کرده‌اند. استفاده از پلیمرهای رسانا مانند PPy، PANI و PTh به‌طور خاص باعث افزایش عملکرد این دستگاه‌ها شده و ترکیب این پلیمرها با نانوذرات کربنی به بهبود پایداری و ظرفیت ویژه خازنی ابرخازن‌ها کمک کرده است.

با این حال، ابرخازن‌های بر پایه پلیمر هنوز با چالش‌هایی همچون محدودیت‌های پایداری چرخه‌ای و رسانایی مواجه هستند که ضرورت تحقیقات بیشتر در زمینه مواد نوآورانه و بهینه‌سازی ساختارهای آن‌ها را برجسته می‌کند. در این راستا، ترکیب پلیمرهای رسانا با مواد هیبریدی مانند rGO و CNT نشان داده که می‌تواند به شکل قابل‌توجهی عملکرد این ابرخازن‌ها را ارتقا دهد.

در نهایت، تحقیقات مستمر در این زمینه می‌تواند به پیشرفت نسل تازه‌ای از ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر منجر شود که به‌طور مؤثر نیازهای فزاینده کاربردهای الکترونیکی و ذخیره‌سازی انرژی آینده را پاسخ دهد.

این فناوری‌ها همچنین می‌توانند در زمینه‌هایی همچون خودروهای الکتریکی، سامانه‌های انرژی تجدیدپذیر و فناوری‌های شهرهای هوشمند نقش مؤثری ایفا کنند و پتانسیل بالایی برای بهبود کارایی ذخیره‌سازی انرژی در سطح جهانی ارائه دهند.

نه تنها عملکرد الکتروشیمیایی را بهبود می‌بخشند، بلکه ظرفیت‌های ذخیره‌سازی انرژی را نیز ارتقا می‌دهند. این نوآوری‌ها مسیر را برای توسعه فناوری‌های ابرخازن کارآمدتر و انعطاف‌پذیرتر هموار می‌کند [۸]. تحقیقات و توسعه مستمر در این حوزه بر اهمیت نقش پلیمر PANI در تکامل روندهای نوآور ذخیره‌سازی انرژی تأکید دارد.

ارزیابی عملکرد

عملکرد الکتروکاتالیزور بر پایه PANI در ابرخازن‌ها، به دلیل خواص برجسته الکتروشیمیایی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. به‌طور قابل‌توجهی، مشخص شده است استفاده از نیتروژن، عملکرد الکتروشیمیایی دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی را افزایش داده و از اثر هم‌افزایی بهره می‌برد که منجر به بهبود ظرفیت و پایداری چرخه این دستگاه‌ها می‌شود [۲۹].

پایداری و انعطاف‌پذیری

چندسازه‌های بر پایه PANI پایداری قابل‌توجهی از خود نشان می‌دهند. مطالعه‌ای نشان داده است که حفظ ۸۷/۴٪ ظرفیت پس از ۵۰۰۰ چرخه در چگالی جریان 5 Ag^{-1} ، بهبود ۴۴٪ در مقایسه با PANI خالص را نشان می‌دهد. این موضوع پتانسیل نانوسازه‌های PANI را برای حفظ عملکرد در استفاده‌های بلندمدت نشان می‌دهد که عاملی حیاتی برای کاربردهای عملی در حوزه ذخیره‌سازی انرژی محسوب می‌شود.

علاوه بر عملکرد الکتروشیمیایی قابل‌توجه، چندسازه‌های PANI به دلیل مقرون‌به‌صرفه بودن و انعطاف‌پذیری که در مقایسه با چندسازه‌های الیاف کربن سنتی دارند، شناخته می‌شوند. هرچند ممکن است مقاومت مکانیکی یکسانی نداشته باشند، اما رسانایی الکتریکی برتر و سهولت فرآوری آن‌ها، این مواد را برای کاربردهای گوناگون بسیار جذاب کرده است.

پایداری چرخه‌ای

پایداری چرخه‌ای یکی از محدودیت‌های اساسی این پلیمر محسوب می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که اگرچه PANI

مراجع

1. Lakra, R.; Kumar, R.; Sahoo, P. K.; Thatoi, D.; Soam, A. A Mini-Review: Graphene Based Composites for Supercapacitor Application. *Inorganic Chemistry Communications* 133, 108929, **2021**.
2. Manafi, P.; Nazockdast, H.; Karimi, M.; Sadighi, M.; Magagnin, L. A Study on the Microstructural Development of Gel Polymer Electrolytes and Different Imidazolium-Based Ionic Liquids for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Power Sources* 481, 228622, **2021**.
3. Manafi, P.; Nazockdast, H.; Karimi, M.; Sadighi, M.; Magagnin, L. Microstructural Development and Rheological Study of a Nanocomposite Gel Polymer Electrolyte Based on Functionalized Graphene for Dye-Sensitized Solar Cells. *Polymers* 12, 1443, **2020**.
4. Cui, J.; Xing, F.-F.; Luo, H.; Qin, J.-Q.; Li, Y.; Zhong, Y.; Wei, F.; Fu, J.; Jing, C.; Cheng, J. General Synthesis of Hollow Mesoporous Conducting Polymers by Dual-Colloid Interface Co-Assembly for High-Energy-Density Micro-Supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry* 62, 145-152, **2021**.
5. AbdelHamid, A. A.; Elgamouz, A.; Kawde, A.-N. Enhanced Supercapacitor Performance of Polypyrrole-Coated Graphenized Electrode by Tuning Electrodeposition Technique. *Arabian Journal for Science and Engineering* 49, 9175-9192, **2024**.
6. Wang, Z.; Zhu, M.; Pei, Z.; Xue, Q.; Li, H.; Huang, Y.; Zhi, C. Polymers for Supercapacitors: Boosting the Development of the Flexible and Wearable Energy Storage. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 139, 100520, **2020**.
7. Zhong, M.; Zhang, M.; Li, X. Carbon Nanomaterials and Their Composites for Supercapacitors. *Carbon Energy* 4, 950-985, **2022**.
8. Oladele, I.; Adelani, S.; Taiwo, A.; Akinbamiyorin, I.; Olanrewaju, O.; Orisawayi, A. Polymer-Based Nanocomposites for Supercapacitor Applications: A Review on Principles, Production and Products. *RSC Advances* 15, 7509-7534, **2025**.
9. Hao, L.; Yu, D. Progress of Conductive Polypyrrole Nanocomposites. *Synthetic Metals* 290, 117138, **2022**.
10. Rus, Y. B.; Galmiche, L.; Audebert, P.; Miomandre, F. Influence of the Electrolytic Medium on the Performance and Stability of Functionalized Graphene-Polypyrrole Nanocomposites as Materials for Supercapacitors. *Synthetic Metals* 254, 22-28, **2019**.
11. Teng, W.; Zhou, Q.; Lv, G.; Hu, P.; Du, Y.; Li, H.; Hu, Y.; Liu, W.; Wang, J. Hierarchical Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene): Poly (Styrenesulfonate)/Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Hybrid Electrode with Excellent Rate Capability and Cycling Stability for Fiber-Shaped Supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science* 636, 245-254, **2023**.
12. Moyseowicz, A.; Minta, D.; Gryglewicz, G. Conductive Polymer/Graphene-Based Composites for Next Generation Energy Storage and Sensing Applications. *Chemelectrochem: E202201145*, **2023**.
13. Tamang, S.; Rai, S.; Bhujel, R.; Bhattacharyya, N. K.; Swain, B. P.; Biswas, J. A Concise Review on Go, Rgo and Metal Oxide/Rgo Composites: Fabrication and Their Supercapacitor and Catalytic Applications. *Journal of Alloys and Compounds* 947, 169588, **2023**.
14. Bonastre, J.; Molina, J.; Cases, F. Surface Modification of Jute Fabrics by Reduced Graphene Oxide-Conducting Polymer Coatings for Their Application in Low-Cost and Eco-Friendly Supercapacitors. *Journal of Energy Storage* 69, 107936, **2023**.
15. Abdillah, O. B.; Rus, Y. B.; Ulfa, M.; Iskandar, F. Recent Progress on Reduced Graphene Oxide and Polypyrrole Composites for High Performance Supercapacitors: A Review. *Journal of Energy Storage* 74, 109300, **2023**.
16. Minisy, I. M.; Gupta, S.; Taboubi, O.; Acharya, U.; Bober, P. Polypyrrole/Tungsten Carbide Nanocomposites for Electrochemical Applications. *ACS Applied Polymer Materials* 6, 8244-8253, **2024**.
17. Yadav, R.; Saini, A.; Choudhary, J.; Sardana, S.; Ohlan, A.; Singh, K.; Singh, S. P. High-Performance Flexible Supercapacitor Based on Morphology Tuned Polypyrrole/Molybdenum Disulfide Nanocomposites. *Energy Storage* 5, e477, **2023**.
18. Czagany, M.; Hompoth, S.; Keshri, A. K.; Pandit, N.; Galambos, I.; Gacsi, Z.; Baumli, P. Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application. *Materials* 17, 702, **2024**.
19. Hong, R.; Zhao, X.; Lu, R.; You, M.; Chen, X.; Yang, X. Fabrication of Polypyrrole Hollow Nanospheres by Hard-Template Method for Supercapacitor Electrode Material. *Molecules* 29, 2331, **2024**.
20. Yazar, S.; Arvas, M. B.; Gürkan, K. Synthesis of Polythiophene with Zigzag Morphology on Pencil Graphite Electrode and Investigation of Energy Storage Properties in Supercapacitors. *Journal of Materials Science* 59, 10936-10952, **2024**.
21. Tadesse, M. G.; Ahmmed, A. S.; Lübben, J. F. Review on Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Applications. *Journal of Composites Science* 8, 53, **2024**.
22. Ionescu, D.; Kovaci, M. Prediction of the Specific Energy of Supercapacitors with Polymeric Materials Using Advanced Molecular Dynamics Simulations. *Polymers* 16, 3404, **2024**.

23. Zschiebsch, W.; Sturm, Y.; Kucher, M.; Hedayati, D. P.; Behnisch, T.; Modler, N.; Böhm, R. Multifunctionality Analysis of Structural Supercapacitors—a Review. *Materials* 17, 739, **2024**.
24. Tawade, A. K.; Tayade, S. N.; Dubal, D. P.; Mali, S. S.; Hong, C. K.; Sharma, K. K. K. Enhanced Supercapacitor Performance through Synergistic Electrode Design: Reduced Graphene Oxide-Polythiophene (Rgo-Pts) Nanocomposite. *Chemical Engineering Journal* 492, 151843, **2024**.
25. Kamali, A. K.; Glogic, E.; Keppetipola, N. M.; Sonnemann, G.; Toupance, T.; Cojocaru, L. Prospective Life Cycle Assessment of Two Supercapacitor Architectures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 11, 15898-15909, **2023**.
26. Saadati pour, M.; Delyanee, M.; Pedram, M. Z. Innovative Synthesis and Advancement Strategies for Gcn as Supercapacitor Electrodes: A Comprehensive Review Revealing New Insights. *ACS Applied Energy Materials* **2025**.
27. Galloni, M. G.; Della Pina, C.; Bortolotto, V.; Nikonova, V.; Falletta, E.; Bianchi, C. L. Highly Porous Polyaniline (Pani): A Novel Green Catalytic Method for Morphology Control. *Journal of Materials Science* 1-26, **2025**.
28. Giri, H.; Dowell, T. J.; Almtiri, M.; Scott, C. N. Polyaniline Derivatives and Their Applications. In Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline, *IntechOpen*, **2023**.
29. Ayalew, M. Y.; Bekele, E. A.; Melak, F.; Wangatia, L. M.; Femi, O. E.; Wubiench, T. A.; Assegie, A. A.; Ashebir, G. Y.; Ayele, D. W.; Worku, A. K. Synthesis of Polyaniline Nanomaterials for an Effective Supercapacitor Applications. *Materials Research Express* 11, 125303, **2024**.
30. Qin, X.; Wan, J.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Yu, H.; Shi, S. Polyaniline-Modified Graphitic Carbon Nitride as Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors. *Carbon Letters* 33, 781-790, **2023**.

مروری بر الاستومرهای زیست تخریب پذیر: سنتز، پیشرفت ها و کاربردهای زیست پزشکی

محمدحسین احمدی، جعفر خادمزاده یگانه*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

الاستومرهای زیست تخریب پذیر مصنوعی، مانند پلی استرها و پلی یورتان ها، راهبردها و ابزارهای درمانی زیست پزشکی را متحول کرده اند. با کمک نوآوری در سنتز و فناوری های فراورش، الاستومرهایی زیست تخریب پذیر با خواص قابل کنترل و کاربردهای مختلف توسعه یافته اند. الاستومرهای زیست تخریب پذیر به دلیل قابلیت کشسانی بالا و استحکام ضربه عالی می توانند تغییر شکل های مکرر را در دمای اتاق یا دمای بدن انسان تحمل و بازیابی کنند. بافت انعطاف پذیر و خاصیت ارتجاعی الاستومرهای زیست تخریب پذیر آن ها را قادر می سازد تا خواص مکانیکی بافت های نرم بومی در بدن را تقلید کنند و خواص مکانیکی مناسب برای ساختارهای مهندسی بافت ایجاد کنند. در این بررسی، پیشرفت های اخیر در سنتز، فناوری های فرایند و کاربردهای زیست پزشکی الاستومرهای زیست تخریب پذیر که به طور عمده بر پایه پلی استر و پلی یورتان هستند، خلاصه شده است. برای برآوردن نیازهای متنوع کاربردهای زیست پزشکی، الاستومرهای زیست تخریب پذیر چندمنظوره با تنظیم روابط مکانیکی مناسب و رفتارهای زیست تخریب پذیر، بهبود زیست سازگاری و زیست فعالی و همچنین ساخت عملکردهای هوشمند در حال توسعه هستند. در ادامه، کاربرد الاستومرهای زیست تخریب پذیر در زمینه مهندسی قلب و عروق، عصب و بافت استخوان، چسب زیستی مرور می شود. با وجود پیشرفت قابل توجه، هنوز بین مواد مورد نظر بالینی و الاستومرهای زیست تخریب پذیر گزارش شده از نظر خواص مکانیکی پیچیده و عملکردهای متنوع فاصله وجود دارد.

واژه های کلیدی:

الاستومر،
زیست تخریب پذیر،
پلی استر،
پلی یورتان،
زیست پزشکی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khademzadeh@qut.ac.ir

۱ مقدمه

طی چند دهه اخیر، با توسعه انفجاری علوم و مهندسی زیست‌پزشکی، تمایل زیادی به استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر (تجزیه‌پذیر آبکافتی و آنزیمی) برای کاربردهای زیست‌پزشکی و سازگار با محیط زیست وجود دارد [۱-۲]. مواد زیست‌تخریب‌پذیر مختلفی بر پایه سرامیک، فلز و پلیمرها با خواص مکانیکی و زیستی متمایز توسعه یافته و رشد سریعی را تجربه کرده‌اند [۳]. در مقایسه با مواد فلزی و سرامیکی، مواد پلیمری با ساختارهای شیمیایی گوناگون وجود دارد که به دلیل وجود منابع گسترده‌ای از مواد خام و اولیه، سنتز انعطاف‌پذیر و فراوری ساده‌تر آن‌ها را برای ساخت مواد با خواص مشخص، به عنوان مثال خواص مکانیکی، تجزیه‌پذیری زیستی، زیست‌فعالی، چسبندگی، خودترمیمی و غیره مناسب‌تر می‌کند [۴-۵]. پلیمرهای طبیعی مانند پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و پلی‌نوکلئوتیدها به دلیل تجزیه‌پذیری آنزیمی ذاتی و همچنین زیست‌سازگاری به عنوان مواد زیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶]. با این حال، معمولاً برای کاربردهای زیست‌پزشکی این زیست‌پلیمرها برای جلوگیری از پاسخ ایمنی بدن به روش‌های پیچیده سلول‌زدایی و حذف آنتی‌ژن نیاز است [۴]. علاوه بر این، عدم تکرارپذیری در خواص، خطر انتقال بیماری و دشواری نسبی فراورش به‌طور قابل‌توجهی مانع از کاربرد بیشتر آن‌ها می‌شود.

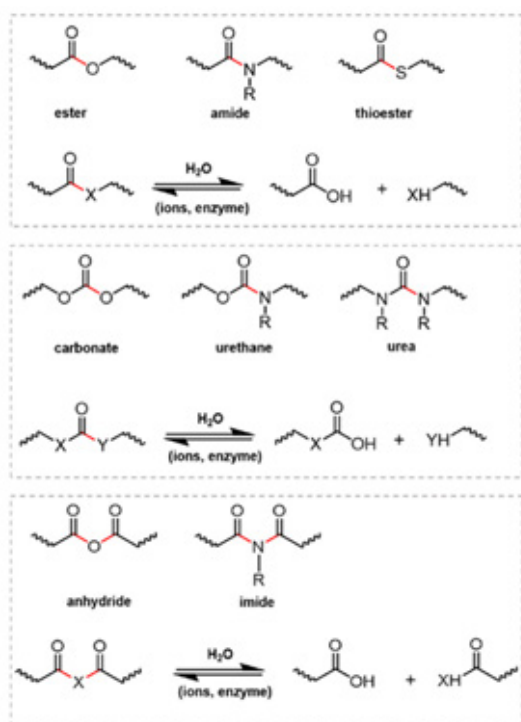
در مقابل، پلیمرهای مصنوعی تهیه‌شده از طریق طرح‌های مولکولی پیچیده و فناوری‌های جدید در پلیمری‌شدن، دارای خواص فیزیکی و زیستی کنترل‌شده، تکرارپذیر و گسترده هستند که اغلب مهندسی‌شده و در کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده می‌شوند [۷]. در میان پلیمرهای مصنوعی، پلیمرهای الاستومری زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل ویژگی‌های مکانیکی زیست‌الهام (طراحی با الهام از طبیعت) به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین زیست‌مواد ظهور کرده‌اند. الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر دسته‌ای از پلیمرهای حاوی اتصالات عرضی شیمیایی یا فیزیکی هستند که دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) آن‌ها کمتر از دمای اتاق است. آن‌ها از مولکول‌ها با زنجیره‌های نسبتاً بلند و انعطاف‌پذیری تشکیل شده‌اند که به‌طور تصادفی گره خورده و تجمع می‌یابند. شبکه اتصالات عرضی سه‌بعدی آن‌ها مشابه شبکه‌های موجود در الاستین‌های طبیعی بوده که پروتئینی ضروری در شبکه برون‌سلولی (ECM) است که خاصیت ارتجاعی و انعطاف‌پذیری را به اندام‌ها و بافت‌ها می‌دهد. الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل قابلیت کشسانی بالا و استحکام ضربه عالی می‌توانند تغییر شکل‌های مکرر را در دمای

اتاق یا دمای بدن انسان تحمل و بازیابی کنند. بافت انعطاف‌پذیر و خاصیت ارتجاعی الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر آن‌ها را قادر می‌سازد تا خواص مکانیکی بافت‌های نرم بومی را تقلید کنند و خواص مکانیکی مناسب برای ساختارهای مهندسی بافت ایجاد کنند. علاوه بر این، ویژگی زیست‌تخریب‌پذیر آن‌ها را از الاستومرهای زیست‌پایدار سنتی مانند لاستیک‌های سیلیکون، پلی‌ایزوبوتیلن و بوتیل به دلیل عدم نیاز به جراحی ثانویه برای بازیابی کاشتنه‌های زیست‌پزشکی موقت و کاهش احتمال عفونت متمایز می‌کند. بنابراین، ترکیب کشسانی و تجزیه زیستی، الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر را برای کاربردهای نوظهور زیست‌پزشکی توصیه می‌کند.

این مقاله به مطالعه الاستومرهایی می‌پردازد که ویژگی‌های مطلوب زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگاری، کشسانی و کارایی را دارد و کاربردهای متنوع آن‌ها در زمینه زیست‌پزشکی در دهه گذشته بررسی شده است. توسعه اخیر الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر که به‌طور عمده بر پایه پلی‌استر و پلی‌یورتان است، بررسی شده است. در ادامه کاربرد الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر در زمینه مهندسی قلب و عروق، عصب، بافت استخوان و چسب زیستی مرور می‌شود. تلاش‌های زیادی برای توسعه الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر برای کاربردهای زیست‌پزشکی انجام شده است. برای برآوردن نیازهای متنوع کاربردهای زیست‌پزشکی، الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر چندمنظوره با تنظیم روابط مکانیکی مناسب و رفتارهای زیست‌تخریب‌پذیر، بهبود زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی و همچنین ساخت عملکردهای هوشمند در حال توسعه هستند.

۲ اصل زیست‌تخریب‌پذیری

تجزیه زیستی مواد به صورت تجزیه شیمیایی یک ماده توسط هر جزئی از محیط فیزیولوژیکی (مانند آب، یون‌ها، پروتئین‌ها، سلول‌ها، باکتری‌ها) به اجزای کوچک‌تر یا محصولات با وزن مولکولی پایین تعریف شده است که مواد حاصل سپس توسط بدن پردازش، جذب یا پاکسازی می‌شوند. در داخل بدن، الاستومرها با مایع بدن در محیط زیستی در تماس قرار می‌گیرند و توسط آنزیم‌ها تجزیه می‌شوند. رایج‌ترین و مستقیم‌ترین روش‌ها برای توصیف رفتار تخریب الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر، ردیابی تغییرات در جرم (یا وزن)، وزن مولکولی، شکل و مورفولوژی، هم در شرایط آزمایشگاهی و هم در داخل بدن است. به‌طور کلی، از دو رفتار تخریب سطحی و تخریب توده‌ای برای توصیف فرایند تخریب الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر استفاده می‌شود [۸]. تخریب سطحی از



شکل ۱ گروه‌های قابل آب‌کافت و شیمی تخریب آن‌ها (پیوندهای قابل آب‌کافت با رنگ قرمز نشان داده شده‌اند) [۲].

اسیدها یا بازها تحت آب‌کافت قرار گیرند. ساخت الاستومرهای زیست تخریب پذیر با استفاده از گروه‌های هیدرولیتیک، رایج ترین رویکرد است. با توجه به عوامل مختلفی که بر تخریب تأثیر می‌گذارند، زمان تخریب مواد زیست تخریب پذیر را می‌توان برای برآوردن نیازهای کاربردی خاص، از چند روز تا چند سال تنظیم کرد. برای الاستومرهای زیست تخریب پذیر تنظیم خواص تخریب عامل حیاتی در طراحی ساختارهای مولکولی است. عامل اصلی که سرعت تجزیه آب‌کافت را تعیین می‌کند، تعداد گروه‌های قابل آب‌کافت در الاستومر است. الاستومرهای حاوی تعداد زیادی گروه قابل آب‌کافت دارای سرعت تخریب بالاتری هستند. علاوه بر این، خواص و ساختارهای ذاتی الاستومرهای زیست تخریب پذیر، مانند آب دوستی، ساختارهای آمورف و مساحت سطح بالا (مانند داربست‌های متخلخل یا الاستومرهای با سطح ناهموار)، با افزایش جذب آب یا افزایش سطح تماس بین الاستومر و محیط اطراف، می‌توانند به‌طور قابل توجهی باعث افزایش سرعت تخریب هیدرولیتیک شوند [۱۰]. یون‌هایی مانند K^+ ، $H_2PO_4^{2-}$ ، Ca^{2+} ، Na^+ ، Cl^- ، OH^- ، H^+ ، Mg^{2+} ، SO_4^{2-} ، HCO_3^- به‌طور گسترده در سیالات زیستی وجود دارند با توجه به آب‌گریزی یا آب‌دوستی الاستومرها می‌توانند تجزیه هیدرولیتیک آن‌ها را تحت تأثیر قرار دهد.

سطح خارجی آغاز می‌شود و معمولاً در الاستومرهایی با نرخ تخریب بالاتر از سرعت نفوذ آب در آن‌ها رخ می‌دهد. در طول تخریب، نمونه‌ها شکل اولیه خود را حفظ می‌کنند که منجر به نرخ تخریب و تغییر ویژگی‌ها به‌صورت تقریباً خطی می‌شود که به‌ویژه برای تحویل کنترل شده دارو و دستگاه‌های قابل کاشت مطلوب است. در مقایسه با تخریب سطحی، کاهش وزن در تخریب توده‌ای برای الاستومرها در یک فرایند غیرخطی اتفاق می‌افتد و به حجم ماده بستگی دارد. در طول مراحل اولیه تخریب، تغییر قابل توجهی در وزن یا وزن مولکولی وجود ندارد. با افزایش درجه آب‌دارشدن، کاهش شدید وزن و تغییر مورفولوژی مشاهده می‌شود. الاستومرهای زیست تخریب پذیر با تجزیه توده‌ای برای کاربردهایی که نیاز به رهاسازی انفجاری دارو دارند مناسب هستند. توجه به این نکته ضروری است که بسیاری از الاستومرها تحت ترکیبی از تخریب سطحی و توده‌ای قرار می‌گیرند. با توجه به رفتار تخریب، ماهیت شیمیایی تجزیه زیستی را می‌توان به‌صورت تخریب آب‌کافت و تخریب اکسایشی در نظر گرفت.

۲-۱ تخریب هیدرولیتیک

آب‌کافت واکنش یک ماده شیمیایی آلی با آب را مشخص می‌کند. معمولاً به این معنی است که افزودن آب باعث شکستن پیوندهای شیمیایی می‌شود [۹]. سرعت تجزیه هیدرولیتیک الاستومرهای زیست تخریب پذیر تحت تأثیر ساختارهای شیمیایی آن‌ها (تعداد گروه‌های قابل آب‌کافت) و محیط زیستی که در آن قرار دارند، است و می‌تواند توسط اسیدها، بازها یا آنزیم‌ها کاتالیز شود. به‌طور کلی، پلیمرهای هتروزیجره‌ای (اگر در زنجیر، اتمی غیر از اتم‌های اصلی (C, H) وجود دارد، مثل Si، اینگونه پلیمرها را هتروپلیمر زنجیری گویند)، به ویژه آن‌هایی که حاوی اتم‌های اکسیژن و/یا نیتروژن در زنجیره اصلی هستند، مستعد آب‌کافت هستند و به‌عنوان پلیمرهای تجزیه پذیر هیدرولیتیک شناخته می‌شوند [۲]. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، استرها، تیواسترها، کربنات‌ها، یورتان‌ها، ایندریدها، آمیدها و غیره گروه‌های قابل آب‌کافت هستند. گروه‌های قابل آب‌کافت در الاستومرهای زیست تخریب پذیر اغلب حاوی پیوندهای C=O هستند که به هترواتم‌هایی مانند اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد متصل هستند. این گروه‌ها محل‌های مستعدی را روی زنجیره اصلی الاستومر برای آب‌کافت و شکست ایجاد می‌کنند که منجر به تجزیه زیستی می‌شود [۲]. علاوه بر این، سایر گروه‌های عاملی مانند اترها، سولفونات‌ها، پلی فسفونات‌ها و سیانواکریلات‌ها نیز می‌توانند در حضور

۲-۲ تخریب اکسایشی

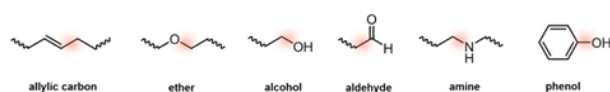
تخریب اکسایشی فرایندی زیستی است که مستقیماً موجب تخریب پلیمرها از طریق رادیکال‌های آزاد تولیدشده توسط فعالیت‌های شیمیایی و آنزیمی می‌شود [۱۱]. مکان‌های ارجح برای تخریب اکسایشی پیوندهایی هستند که امکان خروج یک اتم و تشکیل رادیکال پایدار را فراهم می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، تخریب اکسایشی می‌تواند پیوندهایی مانند اترها، فنل‌ها، الکل‌ها، آلدئیدها و آمین‌ها را هدف قرار دهد. شکست پیوندهای کووالانسی توسط تخریب اکسایشی منجر به تبدیل پلیمر به اجزای کوچک‌تر می‌شود. الاستومرهای کاشته‌شده همیشه توسط پاسخ ایمنی بدن دچار تخریب اکسایشی می‌شوند. الاستومرهای کاشته‌شده واکنش ایمنی به‌عنوان ماده خارجی ایجاد می‌کنند و متعاقباً گونه‌های اکسیژن فعال را در اطراف کاشتینه آزاد می‌کنند که طی فرایندهایی منجر به شکستن پیوندها می‌شود.

۳ پلی‌استر

پلی‌استرها دسته‌ای از پلیمرها هستند که از پلیمری‌شدن تراکمی استری‌شدن کربوکسیلیک‌اسیدهای حداقل دو عاملی ($\text{HOOC}-$) و پلی‌ال‌ها ($\text{R1}-\text{COOH}$) و پلی‌ال‌ها (الکل‌های حداقل دو عاملی) ($\text{HO}-$) تولید می‌شود. ترکیبات استری (به‌عنوان مثال اسفنگومیلین و تری‌گلیسرول) مواد مهمی برای حفظ فعالیت‌های فیزیولوژیکی طبیعی بدن انسان هستند؛ بنابراین به‌طور طبیعی زیست‌سازگار هستند. پیوندهای استری نسبت به آب‌کافت حساس بوده، منجر به تجزیه‌پذیری زیستی ذاتی پلی‌استرها می‌شود. در این بخش الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه پلی‌استر بررسی می‌شود.

۳-۱ پلی (پلیال سبکات)

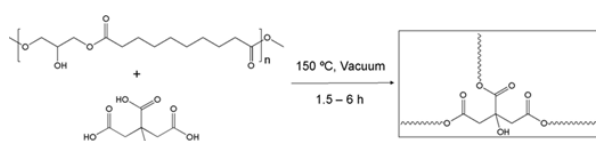
پلی (پلیال سبکات)ها الاستومرهای پلی‌استر زیست‌تخریب‌پذیری هستند که از طریق پلیمری‌شدن تراکمی پلی‌ال و اسیدسباسیک (اسیددی‌کربوکسیلیک) سنتز می‌شوند [۲]. این خانواده از پلی‌استرها از پلی‌ال‌هایی از جمله گلیسرول ($3-\text{OH}$)، پنتا اربتریتول ($4-\text{OH}$)، زایلیتول ($5-\text{OH}$)، مانیتول ($6-\text{OH}$) تولید می‌شوند. گروه‌های هیدروکسیل متعدد پلی‌ال‌ها به‌عنوان مکان‌های فعال برای اصلاح مولکول‌های دارو، لیگاند‌های اتصال



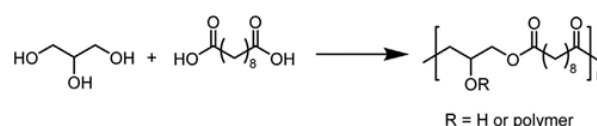
شکل ۲ پیوندهای مستعد تخریب اکسایشی (رنگ قرمز) [۲].

سلولی یا سایر گیرنده‌های سطحی عمل می‌کنند. در این خانواده پلی (گلیسرول سبکات) (PGS) یکی از پرکاربردترین الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر است که اولین بار توسط وانگ و همکاران در سال ۲۰۰۲ به‌عنوان الاستومر پلی‌استر دارای اتصالات عرضی با خواص تنظیم‌پذیر گزارش شد. PGS معمولاً از طریق پلیمری‌شدن تراکمی مذاب گلیسرول و اسیدسباسیک، که هر دو درون‌زاد (منشأشان از درون اندام، بافت یا سلول آن موجود است) برای بدن انسان هستند و در فرایند متابولیسم انسان یافت می‌شوند، سنتز می‌شوند [۱۳]. PGS زیست‌سازگاری قابل توجهی از جمله سازگاری سلولی، عدم تحریک سامانه ایمنی و حداقل پاسخ التهابی و تشکیل محدود کپسول‌های لیفی در داخل بدن را نشان می‌دهد. الاستومرهای PGS رفتار تخریب سطحی را نشان می‌دهند، که در آن استحکام مکانیکی آن‌ها به‌تدریج متناسب با از دست دادن جرم کاهش می‌یابد [۲]. تحت غوطه‌ور شدن در محلول سالین بافر فسفات (PBS) در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد، صفحات PGS خالص پس از ۶۰ روز ۱۷/۶ درصد تجزیه می‌شوند. محلول PBS محلول بافری است که معمولاً در تحقیقات زیستی استفاده می‌شود. این یک محلول نمکی بر پایه آب است که حاوی سدیم‌هیدروژن‌فسفات، کلریدسدیم و برخی فرمول‌بندی‌ها، کلریدپتاسیم و دی‌هیدروژن‌فسفات پتاسیم است. PBS به‌علت هم‌غلظت و هم‌نوع بودن با مواد زیستی بدن و نیز غیر سمی بودن آن برای سلول، کاربردهای بسیاری دارد. از موارد استفاده آن می‌توان به رقیق کردن مواد و شستن ظروف محیط کشت اشاره کرد.

حضور آنزیم‌ها می‌تواند به‌دلیل اثر کاتالیزوری بر واکنش آب‌کافت سرعت تخریب الاستومرهای PGS را در داخل بدن تسریع کند. نمونه‌ها در صورت کاشت زیرجلدی در موش‌ها می‌توانند به‌طور کامل تخریب شوند [۱۲]. خواص مکانیکی الاستومرهای PGS نشان‌دهنده مزیت دیگری است. مدول ینگ الاستومرهای PGS از ۰/۵۶ تا ۱/۲ مگاپاسکال متغیر است که با بافت‌های نرم مختلف مانند عصب محیطی (۰/۴۵ مگاپاسکال) و عضله قلب در ابتدای دیاستول (۱۰-۲۰ کیلو پاسکال) یا پایان دیاستول (۲۰۰-۵۰۰ کیلو پاسکال) مطابقت دارد [۲ و ۱۲]. علاوه‌براین، الاستومرهای PGS استحکام کششی نهایی (UTS) بالاتر از ۰/۵ مگاپاسکال و ازدیاد طول را در شکست‌های بالاتر از ۲۶۷ درصد نشان می‌دهند [۱۲]. خواص فیزیکی PGS مانند زیست‌تخریب‌پذیری، خواص مکانیکی و آب‌دوستی را می‌توان به‌راحتی با تنظیم نسبت مولی گلیسرول و اسیدسباسیک، دمای واکنش و زمان واکنش تنظیم کرد [۲]. با توجه به ویژگی‌های مفید و اصلاح آسان، PGS به‌طور گسترده



شکل ۵ فرایند پخت الاستومر PGS با کمک اسید سیتریک (PGSC) [۱۵].



شکل ۳ سنتز پلیمر PGS [۱۲].

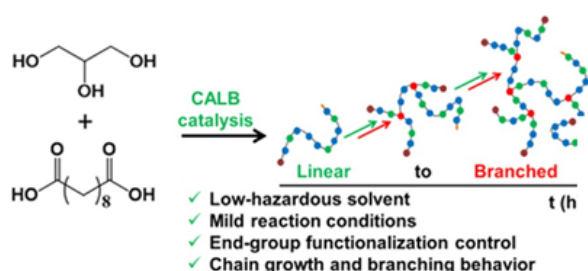
مقایسه با روش سنتی به‌طور چشمگیری کاهش یافته است [۱۵]. الاستومر حاصل پلی(گلیسرول سبکات سیترات) (PGSC) نامیده می‌شود (شکل ۵).

پرین و همکاران و نینگ و همکاران از آنزیم B Can- (CALB) dida Antarctica به‌عنوان کاتالیزوری برای واکنش چندتراکمی گلیسرول و اسیدسباسیک استفاده کردند [۱۶]. آنزیم CALB سنتز PGS در استون را در دمای بین ۳۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد با وزن‌های مولکولی مختلف و درجات انشعاب را امکان‌پذیر می‌سازد.

نیجست و همکاران روش نورپلیمری‌شدن پیش‌پلیمر PGS اصلاح‌شده حاوی بخش‌های آکریلات را تهیه کردند که پلی(گلیسرول سبکات) آکریلات (PGSA) نامیده می‌شوند [۱۷]. در شکل ۷ واکنش تهیه PGSA نشان داده شده است. پیوندهای وینیل در زنجیره‌های جانبی می‌توانند متعاقباً از طریق پلیمری‌شدن رادیکال آزاد تحت پرتو فرابنفش (UV) در حضور آغازگر نوری به هم متصل شوند، که در آن پیوندهای کربن-کربن به‌جای پیوندهای استری به‌عنوان پیوندهای عرضی عمل می‌کنند. فرایند پخت PGSA در دمای محیط در عرض چند دقیقه اتفاق می‌افتد، که برای پلیمری‌شدن درجا و ترکیب عوامل زیست‌فعال مانند پروتئین و مولکول‌های دارویی مفید است.

۳-۱-۲ اصلاح PGS

با توجه به کاربردهای گسترده الاستومرهای PGS، اصلاح خواص آن برای کاربردهای مختلف ضروری است که عمدتاً با تنظیم چگالی و نوع پیوندهای عرضی، تغییر ترکیب پلیمری و افزودن نانوپرکننده‌ها به‌دست می‌آید. برای تنظیم خواص



شکل ۶ سنتز پلیمر PGS با کمک آنزیم CALB به‌عنوان کاتالیزور [۱۶].

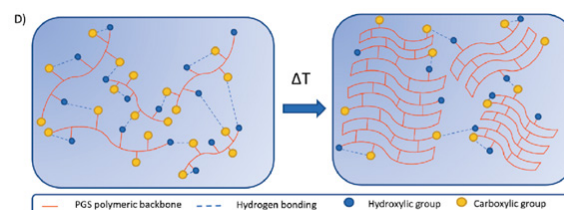
برای کاربردهای زیست‌پزشکی متعدد، از جمله مهندسی بافت قلب و دستگاه‌های پزشکی قابل کاشت، مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، استحکام و چقرمگی ضعیف و همچنین زمان‌بر بودن فرایند ایجاد اتصالات عرضی مانع از کاربرد بیشتر آن‌ها می‌شود. رفع این ایرادات از کانون‌های تحقیقاتی در این زمینه است.

۳-۱-۱ سنتز PGS

PGS از طریق پلیمری‌شدن تراکمی مذاب بدون استفاده از کاتالیزورها یا حلال‌ها از گلیسرول و اسیدسباسیک سنتز می‌شوند (شکل ۳) این فرایند یک شبکه سه‌بعدی با اتصال عرضی کووالانسی را تشکیل می‌دهد [۱۲].

برای به‌دست‌آوردن پیش‌پلیمرهای PGS از طریق پلی‌تراکم سنتی، گلیسرول و اسیدسباسیک در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت تحت جو آرگون یا نیتروژن پلیمری شدند. سپس، فرایندهای پخت (ایجاد اتصالات عرضی) با شرایط سخت مانند دمای بالا ($> 80^{\circ}\text{C}$)، فشار کم ($< 40\text{ mtorr}$)، و زمان واکنش طولانی (> 24 ساعت) برای تشکیل الاستومرهای PGS پخت‌شده مورد نیاز بود [۲، ۱۲]. در حین ایجاد اتصالات عرضی گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل واکنش داده و گروه‌های استری جدید شکل می‌گیرد و اتصالات عرضی درون و برون مولکولی رخ می‌دهد. طرح‌واره واکنش پخت در شکل ۴ نشان داده شده است.

از زمان ظهور الاستومرهای PGS، کارهای زیادی سنتز و پخت آن در شرایط ملایم یا کوتاه مدت انجام شده است. ریزلی و همکاران از اسیدسیتریک به‌عنوان عامل اتصال عرضی استفاده کردند که می‌تواند شبکه‌های اتصالات عرضی را بین ۱/۵ تا ۶ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل دهد که در

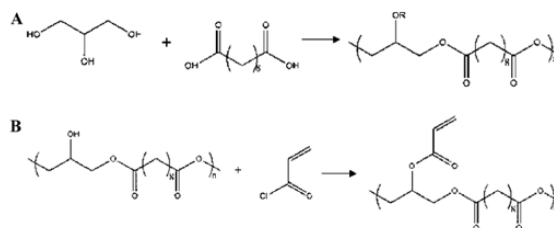


شکل ۴ فرایند پخت الاستومر PGS [۱۴].

در حضور سینامویل کلرید منجر به تهیه پلی استر عامل دار شده با گروه های سینامات به عنوان گروه های عاملی می شود، که پلی (گلیسرول-کو-سبکات)-سینامات (PGS-CinA) نامیده می شود (شکل ۹). الاستومرهای PGS-CinA محدوده مدول یانگ ۵/۵-۱۵۲/۱ کیلو پاسکال، با کشیدگی در شکست بین ۸۰٪-۱۴۰٪ و نیمه عمر تخریب در شرایط آزمایشگاهی مورد انتظار ۹۰-۱۴۰ روز را نشان دادند. فیبروبلاست ها به دلیل خواص ذاتی چسبنده سلولی خود، به سرعت روی الاستومرهای PGS-CinA تکثیر یافتند.

به جز پیوندهای عرضی کووالانسی، برهم کنش های فیزیکی نیز به عنوان اتصال دهنده های عرضی برای اصلاح خواص مکانیکی الاستومرهای PGS استفاده می شود. برهم کنش های فیزیکی به دلیل گستره وسیعی از استحکام پیوند، دامنه وسیع تری از خواص مکانیکی قابل تنظیم را در مقایسه با اتصال عرضی کووالانسی ارائه می دهند.

دینگ و همکاران تهیه الاستومر PGS عامل دار شده با گروه تیرامین (TA) را گزارش کرد (PGS-TA) که توسط برهم کنش های $\pi-\pi$ و پیوند هیدروژنی منشأ گرفته از گروه فنیل TA شبکه ای شدند [۲۰]. ازدیاد طول الاستومر PGS-TA بسته به محتوای عامل TA از ۹ الی ۱۶ برابر افزایش یافت. در همین حال، الاستومرهای PGS-TA خواص مکانیکی پایداری از خود نشان دادند. زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری الاستومر PGS-TA هم در شرایط برون تنی و درون تنی تأیید شده که نشان دهنده مناسب بودن آن برای کاربردهای مهندسی بافت است. به جز TA، اسید گلوتامیک نیز به عنوان اصلاح کننده استفاده شد که باعث ایجاد برهم کنش های $\pi-\pi$ بین زنجیرهای الاستومر می شود. الاستومر حاصل سختی کمتری داشته و در زمان شکست، ازدیاد طول بیشتری از خود نشان می دهد. علاوه بر این، استفاده از پیش پلیمر PGS به عنوان اسکلت برای ترکیب با سایر مونومرهای پلیمری به روش کوپلیمری شدن برای

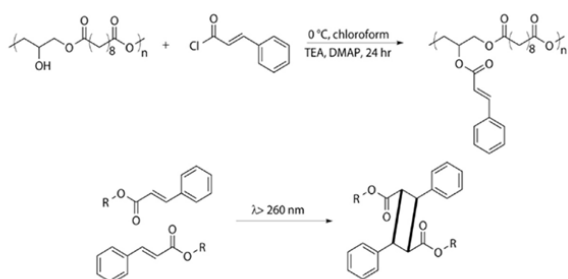


شکل ۷ سنتز پلیمر PGS حاوی گروه اکریلات (PGSA) [۱۷].

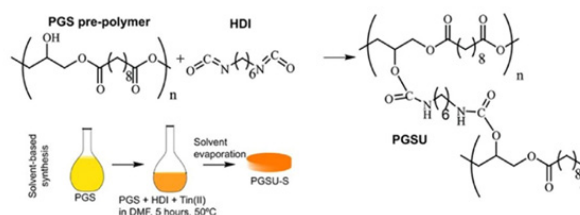
مکانیکی تنظیم پارامترهای واکنش و تغییر نوع اتصالات عرضی استفاده می شود. طولانی شدن زمان واکنش یا افزایش دمای پخت PGS منجر به افزایش چگالی اتصالات عرضی می شود. چن و همکاران دریافتند که خواص مکانیکی الاستومر PGS را می توان با تغییر دمای واکنش ایجاد اتصالات عرضی برای مطابقت با بافت بدن تنظیم کرد [۲]. مدول الاستومر PGS با افزایش دمای ایجاد اتصالات عرضی افزایش می یابد (در 110°C می شود MPa ۰/۵۶، در 120°C می شود MPa ۰/۲۲، در 130°C می شود MPa ۱/۲).

محققان از عوامل اتصال عرضی برای تنظیم دقیق خواص مکانیکی الاستومرهای PGS استفاده کرده اند. به عنوان مثال، پریرا و همکاران از هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI) به عنوان عامل اتصال عرضی برای تهیه الاستومر جدید مشتق شده از PGS به نام پلی (گلیسرول سبکات یورتان) (PGSU) برای اهداف مهندسی بافت استفاده کرد (شکل ۸) [۱۸]. واکنش پذیری بالای گروه ایزوسیانات و گروه هیدروکسیل می تواند آماده سازی اتصالات عرضی مواد را در شرایط ملایم تحقق بخشد. گروه های کاربامات متعدد موجود در PGSU امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی را فراهم می کند و طیف وسیعی از خواص مکانیکی قابل تنظیم را برای الاستومرهای PGSU فراهم می کند، از جمله حداکثر کشیدگی ۹۷٪ تا ۵۲۶٪، استحکام کششی MPa ۱/۳۵ تا MPa ۱/۱۲ و مدول MPa ۰/۷۱ تا MPa ۱۹/۷.

زو و همکاران رویکرد جدیدی برای توسعه الاستومرهای PGS قابل پخت با نور ارائه کردند [۱۹]. در این روش سنتز PGS



شکل ۹ عامل دار کردن PGS با گروه های سینامات (PGS-CinA) و پخت آن توسط نور [۱۹].



شکل ۸ سنتز پلیمر PGSU [۱۸].

گهاروار و همکاران از نانولوله های کربنی (CNTs) برای تقویت الاستومرهای PGS استفاده کردند [۲۴]. الاستومرهای PGS قادر به افزایش ۵ برابری مدول کششی و افزایش ۶ برابری مدول فشاری با افزودن تنها ۱ درصد وزنی نانولوله های کربنی و در عین حال حفظ خواص ارتجاعی خود بودند. کامپوزیت های PGS/CNT قابلیت استفاده در کاربردهای مهندسی بافت اسکلتی عضلانی را دارند. علاوه بر نانولوله های کربنی، نانومواد کاربردی دیگری مانند نانوذرات هیدروکسی آپاتیت (nHA)، شیشه زیست فعال، بتاتریکسیم فسفات (β -TCP)، گرافن، نانوالیاف سلولزی، به کار گرفته شده است.

۳-۲ پلی (دیول سترات) (PDC)

پلی (دیول سترات) یکی دیگر از الاستومرهای پلی استر است که از طریق پلیمری شدن تراکمی اسیدسیتریک (3-COOH) با آمیزه حاوی دو گروه هیدروکسیل (دیول ها یا گلیکول ها) سرچشمه می گیرد (شکل ۱۰) [۲۵]. مشابه اسیدسباسیک، اسیدسیتریک یک واسطه از چرخه اسید تری کربوکسیلیک است که برای متابولیسیم، کیلاتیون کلسیم (فرایند کیلاتیون یا کیلشن (-chela tion) فرایندی شیمیایی است که در آن یک یا چند لیگاند به یون فلزی متصل شده و کمپلکس فلزی حلقه ای پایدار را تشکیل می دهند.) و تنظیم ساختار آپاتیت استخوان بسیار مهم است معمولاً از چهار نوع دیول با زنجیره های آلکیل متفاوت برای سنتز PDC استفاده می شود: ۱،۶- هگزان دیول، ۱،۸-کتانندیول، ۱،۱۰-دکانندیول، و ۱،۱۲-دودکانندیول. بر خلاف PGS، فرایند پخت PDC می تواند در دماهای نسبتاً پایین (تا ۳۷ درجه سانتی گراد) تحت فشار اتمسفر، بدون نیاز به کاتالیزورهای سمی مضر یا عوامل اتصال عرضی رخ دهد. شرایط ملایم ایجاد اتصالات عرضی، پروتئین ها و سایر مولکول های درمانی حساس به دما را قادر می سازد تا در این مواد بارگذاری شوند. در میان الاستومرهای زیست پزشکی مبتنی بر سترات، بیشترین مطالعات در مورد الاستومرهای پلی (اکتامیلن سترات) (POC) بر پایه ۱،۸-کتانندیول، انجام شده است [۲۶].

سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) پیچ هایی که از ترکیب الاستومرهای POC و HA تهیه شده، را برای ثابت کردن تاندون مورد تأیید قرار داده است. این پیچ ها نه تنها بافت های آسیب دیده را مجدداً می چسباند بلکه همان طور که جذب بدن می شود موجبات بهبودی آسیب را نیز فراهم می کند [۲۷]. تأیید POC به طور قابل توجهی توسعه آن را ارتقا می دهد.

تنظیم خواص مکانیکی نیز روشی رایج است. پلی (گلیسرول-کو-سباسیک اسید-کو-ال-لاکتیک اسید-کو-پلی اتیلن گلیکول) (PGSLP) توسط هی و همکاران با پلیمری شدن اسیدلاکتیک و زنجیره های PEG درون ساختار PGS تهیه شد [۲۱]. مشخص شد که خواص مکانیکی PGSLP نسبت به PGS برتر است. به طور خاص، PGSLP افزایش بیش از دو برابری در استحکام کششی و ازدیاد طول در مقایسه با PGS نشان داد. افزودن غلظت های بالاتر اسیدلاکتیک منجر به روند افزایشی در مدول، استحکام کششی و ازدیاد طول PGSLP شد، در حالی که افزودن PEG روند مخالف را نشان داد.

در مطالعه ای متفاوت، پاتل و همکاران کوپلیمر بلوکی، پلی (گلیسرول سبکات)-کوپلی (اتیلن گلیکول) (PGS-co-PEG) را با کوپلیمری شدن زنجیره های PEG با PGS سنتز کرد [۲۲]. با تنظیم محتوای بخش زنجیره PEG، نه تنها جذب آب الاستومر PGS-co-PEG قابل تنظیم است، بلکه خواص مکانیکی آن نیز به راحتی قابل تنظیم است. مدول PGS-co-PEG را می توان از ۱۳ kPa تا ۲/۲ MPa تنظیم کرد.

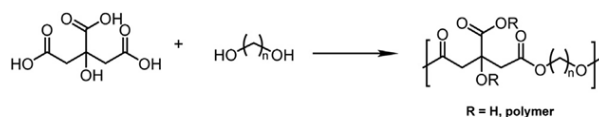
در مقایسه با اصلاح شیمیایی، اختلاط با نانوپرکننده ها به عنوان روشی آسان برای افزایش مدول و استحکام الاستومرهای PGS برای کاربردهای ویژه مانند مهندسی بافت استخوان نشان داده شده است. ژو و همکاران نانوبلورهای سلولز (CNCs) را به ماتریس PGS برای تشکیل کامپوزیت های PGS/CNC با روش ریخته گری محلول اضافه کردند [۲۳]. نتایج نشان داد که افزودن CNC منجر به افزایش قابل توجهی در استحکام کششی، مدول، چگالی اتصال عرضی و آب دوستی می شود. در غلظت ۴ درصد وزنی CNC، الاستومرهای PGS/CNC به ترتیب استحکام کششی و مدول با مقادیر ۱/۵ MPa و ۱/۹ MPa نشان داد که در مقایسه با PGS خالص افزایش قابل توجهی داشته است که بیانگر افزایش ۲۰۴٪ و ۱۵۸٪ در استحکام کششی و مدول است. همچنین مشخص شد که ترکیب با CNC سرعت تخریب الاستومرهای PGS را تسریع می کند. به طور خاص، آزمایش های تخریب نشان داد که PGS با ۲ درصد وزنی CNC بالاترین نرخ تخریب را نشان می دهد. این تخریب سریع را می توان به افزایش آب دوستی با افزودن CNC نسبت داد که منجر به جذب سریع آب و تخریب ماتریس PGS می شود. ترکیب با نانوسیلیکات ها در ماتریس PGS می تواند به طور قابل توجهی سفتی مکانیکی آن را بدون تأثیر بر خواص الاستومری آن بهبود بخشد. افزودن ۱۰ درصد نانوسیلیکات به PGS مدول را تا ۴/۵ برابر افزایش داد [۲]. نانومواد مبتنی بر کربن نیز برای اصلاح PGS استفاده شده اند.

دمای اتاق یا ۳۷ درجه را سانتی گراد تسهیل می کنند. ترکیب با مونومر غیراشباع شامل اسیدمالئیک، انیدریدمالئیک و اسیدایتاکونیک برای اصلاح خواص مکانیکی POC استفاده شده است. گیوالی و همکاران پلی (اکتاماتیلن ماله آت سیترات) قابل پخت با نور (POMC) تهیه کرد که در آن اسیدمالئیک اتصال عرضی ایجاد می کنند که در این صورت گروه های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیلیک حفظ شده (برای ایجاد اتصالات عرضی مصرف نمی شوند) برای ترکیب با مولکول های فعال زیستی استفاده می شود [۲۸]. بر اساس پخت ترکیبی به صورت حرارتی و نوری، الاستومر POMC خواص مکانیکی قابل کنترلی را با مدول اولیه ۰/۰۷ تا ۱/۳ مگاپاسکال و ازدیاد طول بین ۳۸ تا ۳۸۲ درصد نشان می دهد. پس از تثبیت سطحی کلاژن، الاستومرهای POMC می توانند تکثیر و چسبندگی سلولی را افزایش دهند و واکنش التهابی قوی را در داخل بدن ایجاد نمی کنند.

از ترکیبات معدنی نیز برای بهبود خواص مکانیکی POC استفاده شده است. دو و همکاران کامپوزیت الاستومرهای POC پیوند شده با سیلکسکویوکسان الیگومری چندوجهی (POSS) را از طریق پلیمری شدن درجا توسعه داد (POC-POSS) [۲۹]. الاستومرهای حاصل استحکام کششی ۵/۹۸ مگاپاسکال و کشیدگی ۳۲۶ درصد را نشان دادند که به ترتیب تقریباً ۲ و ۱/۳ برابر بیشتر از الاستومر POC بود. الاستومرهای POC-POSS خواص مکانیکی و زیست تخریب پذیر بسیار قابل تنظیمی نشان دادند و به طور قابل توجهی قابلیت استخوان سازی را بهبود می بخشد. برای افزایش خواص مکانیکی POC از سیلیس نیز استفاده شده است که از طریق تشکیل برهم کنش های شیمیایی با ماتریس POC و فاز معدنی صورت می گیرد [۳۰].

از ترکیب با پلیمرهای دیگر به عنوان روشی آسان برای اصلاح می توان استفاده کرد. دی و همکاران الاستومر POC را با پلی یورتان آلیاژ کردند (CUPE) که مزایای شبکه های پلی استر زیست تخریب پذیر را با پلی یورتان های مکانیکی قوی ترکیب می کند [۲]. فاز PU و فاز POC در حضور HDI و اعمال حرارت با یکدیگر پیوند زده می شوند. الاستومرهای نهایی استحکام کششی حدود ۴۱/۰۷ مگاپاسکال و میزان کشیدگی حدود ۲۲۲/۶۶٪ را نشان دادند. بررسی های درون تنی و برون تنی نشان می دهد که الاستومرهای CUPE زیست سازگاری خوبی دارند و چسبندگی پلاکت را به طور موثر مهار می کنند.

علاوه بر این، دی و همکاران به طور سیستمی الاستومرهای CUPE را با تغییر جزء دیول مورد مطالعه قرار دادند. الاستومر با دیول های مختلف تفاوت قابل توجهی در خواص فیزیکی-شیمیایی داشتند، اما همه دارای زیست سازگاری طولانی مدت



شکل ۱۰ واکنش سنتز PDC [۲۵].

۳-۲-۱ سنتز پیش پلیمرهای POC

در ابتدا POC از طریق پلیمری شدن تراکمی اسیدسیتریک با ۱،۸-اکتانادیول در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد سنتز شد، سپس پلیمری شدن تکمیلی در دمای ۱۲۰ °C، ۸۰ °C، ۶۰ °C یا حتی ۳۷ °C تحت خلأ یا فشار معین برای زمان های مختلف از ۱ روز تا ۲ هفته انجام شد [۲۶]. الاستومرهای POC استحکام کششی ۶/۱ MPa، مدول ۱۴/۴-۰/۹۶ MPa و حداکثر کشیدگی ۱۱۷٪-۲۶۵٪ را نشان دادند که با رباط ها، شریان ها (سرخرگ) و وریدهای (سیاهرگ) گاو قابل مقایسه است. الاستومرهای POC می توانند در مدت شش ماه به طور کامل در PBS تجزیه شوند و در داخل بدن با حضور آنزیم ها سرعت تجزیه سریع تری را تجربه کنند. خواص مکانیکی و تخریب الاستومرهای POC را نیز می توان با تغییر پارامترهای سنتز مانند نسبت مولی مونومرهای اولیه، دمای ایجاد اتصالات عرضی و مدت آن تنظیم کرد. ارزیابی برون تنی آئورت انسانی نشان داد که POC می تواند از رشد و زنده ماندن سلول ها پشتیبانی کند که قابل مقایسه با پلی لاکتیک اسید است [۲]. در ارزیابی درون تنی به صورت کاشت زیرجلدی در موش ها، ضخامت کپسول لیفی ناشی از کاشت POC قابل مقایسه با زمانی است که از PGS استفاده شد [۲۶]. با این حال، استفاده از الاستومرهای POC اصلاح نشده به دلایل محدوده باریک از خواص مکانیکی، فعالیت های زیستی و عملکردها محدودیت دارد. برای افزایش کاربرد آن ها در زیست پزشکی، اصلاح POC ضروری است.

۳-۲-۲ اصلاح POC

مانند PGS، اصلاح POC عمدتاً بر فرایند سنتز، آلیاژ سازی و استفاده از نانوپرکننده ها متمرکز است. گو و همکاران برای افزایش هم زمان استحکام مکانیکی و القای گروه های عاملی مناسب برای فعالیت های زیستی روی سطح نمونه ها، پلیمرهای POC عامل دار با آزید و آلکین را از طریق پلیمری شدن توسعه دادند که واکنش این گروه های آلی می تواند شبکه های اتصال عرضی ایجاد کنند [۲]. استحکام کششی الاستومرهای POC حاصله تا ۴۰ MPa بهبود یافته است. گروه های آزید اضافی در POC حاصله همچنین ترکیب مستقیم مولکول های زیستی حساس به حرارت مانند پپتیدها یا پروتئین ها در محیط آبی در

به طور کلی، ساختار پلی یورتان ها شامل واحدهای آلفاتیک یا آروماتیک مرتبط با گروه های یورتان قطبی (-NHCOO-) است که عمدتاً از سه جزء سنتز می شوند: دی ایزوسیانات، پلیمر دیول و گسترش دهنده زنجیره دیول یا دیامین. واکنش شیمیایی اصلی دخیل در سنتز پلی یورتان ها واکنش تشکیل یورتان بین ایزوسیانات و گروه هیدروکسیل در کوپلیمری شدن مرحله رشد دی ایزوسیانات ها و پلی آل ها است. دی ایزوسیانات و توسعه دهنده زنجیره شامل بخش سخت می شود در حالی که دیول بخش نرم را تشکیل می دهد.

ترکیب پیوندهای قابل آب کافت (به عنوان مثال، استر، آمید، انیدرید، و کربنات) در بخش های نرم روش رایج برای ساخت پلی یورتان های زیست تخریب پذیر است. بخش سخت به عنوان اتصالات عرضی فیزیکی عمل می کند و به طور قابل توجهی بر T_m ، مدول و استحکام پلی یورتان ها تأثیر می گذارد. بخش نرم با زنجیره های بلند و انعطاف پذیر بیشتر به T_g و نرمی پلی یورتان ها کمک می کند. تغییر سه بلوک و نسبت آن ها در ستون فقرات پلی یورتان ها می تواند مشخصات حرارتی، مکانیکی و تخریب آن را کنترل کند.

ایزوسیانات ها می توانند تحت واکنش با گروه های عاملی هیدروکسیل یا آمین قرار گیرند تا پیوندهای یورتان یا اوره ایجاد کنند. ایزوسیانات های رایج عمدتاً به دو دسته تقسیم می شوند: گروه های آروماتیک و آلفاتیک [۲]. ایزوسیانات های آروماتیک مانند ۴،۴-متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات) (MDI) و تولون-۲،۴-دی ایزوسیانات (TDI)، به دلیل داشتن واکنش پذیری زیاد و خواص مکانیکی مطلوب، قبلاً برای پلی یورتان ها استفاده می شد. با این حال، تحقیقات نشان داد که محصولات تخریب بالقوه (دیامین های آروماتیک) سمی و سرطانزا هستند که استفاده از آن ها را در پلی یورتان های زیست تخریب پذیر محدود می کند. پلی یورتان های زیست تخریب پذیر جدید به طور کلی بر پایه دی ایزوسیانات های آلفاتیک مانند دی ایزوسیانات ۱،۴ بوتان (BDI)، هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI)، دی ایزوسیانات مبتنی بر لیزین (LDI)، دی ایزوسیانات ایزوفرون (IPDI) و ۴،۴-متیلن بیس (سیکلو هگزیل ایزوسیانات) (HMDI) هستند. در این میان، BDI، HDI و LDI دی ایزوسیانات های آلفاتیکی هستند به دلیل محصولات تجزیه زیستی غیر سمی (۱،۴- بوتان دیامین، ۱،۶-هگزان دیامین، و لیزین) بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند.

پلی آل به عنوان بخش نرم عمل می کند و عمدتاً در تجزیه پذیری زیستی پلی یورتان ها غالب است. پلی استرها به دلیل تجزیه هیدرولیتیکی و آنزیمی خود، پر استفاده ترین پلی آل ها

در داخل بدن بودند. بنابراین، الاستومرهای CUPE ممکن است به عنوان مواد قابل کاشت زنده برای مهندسی بافت در داخل بدن عمل کنند.

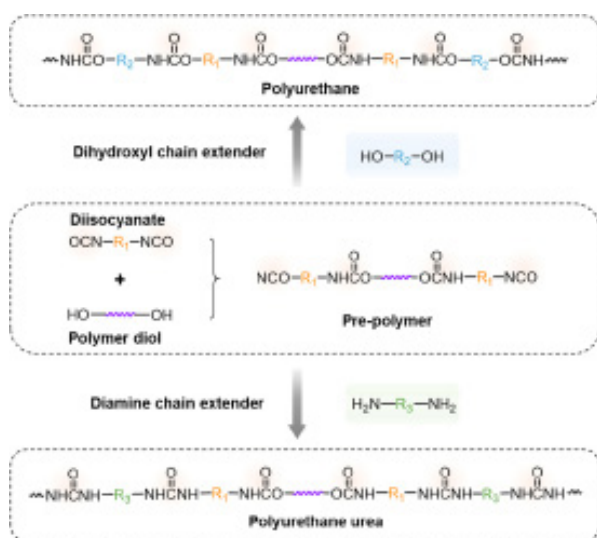
ترکیب با نانوپرکننده ها روشی پر کاربرد برای اصلاح الاستومرهای زیست تخریب پذیر است. کیو و همکاران تهیه کامپوزیت سرامیک زیستی الاستومری متشکل از POC و HA برای مهندسی بافت استخوان گزارش کرد که دارای خواص مکانیکی مشابه با بافت های استخوانی بومی بود [۲۷]. خواص مکانیکی و سرعت تخریب را می توان با غلظت HA تنظیم کرد. کامپوزیت POC/HA حاوی ۶۵ درصد HA کم ترین سرعت تخریب را نشان داد و برای ساخت پیچ های استخوانی مناسب است.

قولوب و همکاران به طور منظم خواص فیزیکی و زیستی مجموعه ای از کامپوزیت های POC/HA با محتوای HA مختلف (۶۲٪، ۶۵٪، ۶۸٪ و ۷۱٪) را ارزیابی کرد [۳۱]. استحکام کامپوزیت POC/HA با ۶۲ درصد HA برابر با ۸۸۵/۵۷ مگاپاسکال بود که با استخوان طبیعی (۱۵۰ تا ۶۶۴ مگاپاسکال) قابل مقایسه است. کامپوزیت POC/HA رفتار تجزیه زیستی پایدار در مایع بدن شبیه سازی شده، با نرخ تخریب ۳/۴۲ درصد را به مدت ۴ هفته و زمان تخریب کل طی ۲۷ ماه از خود نشان داد. سرعت تخریب را می توان به خوبی با زمان مورد نیاز برای پیوند استخوان شکستگی و زمان بهبودی (۳ تا ۲۱ ماه) مطابقت داد.

علاوه بر این، با مخلوط کردن الاستومرهای POC با نانوذرات HA (۲۰۰ نانومتر) نانوکامپوزیت الاستیک POC/nHA توسعه داده شده است [۳۲]. نانوکامپوزیت POC/nHA خواص فیزیکی اصلاح شده با مدول الاستیک ۱/۲۱ مگاپاسکال و حداکثر بار ۱۳/۱۷ نیوتن و نرخ تخریب کاهش یافته را در مقایسه با الاستومرهای POC اصلاح نشده نشان داد. برخلاف کامپوزیت های POC/HA نانوکامپوزیت POC/nHA قابلیت استخوان سازی مجموعه و صورت را نشان داد.

۴ پلی یورتان ها

پلی یورتان ها دسته دیگری از پلیمرهای الاستومری مصنوعی با طیف وسیعی از کاربردهای بالقوه در زمینه زیست پزشکی هستند [۲]. با توسعه مهندسی بافت، پلی یورتان های زیست تخریب پذیر از دهه ۱۹۹۰ به طور گسترده به دلیل قابلیت آن ها به تجزیه زیستی مورد مطالعه قرار گرفته اند. با توجه به انعطاف پذیری در سنتز ساختارهای مختلف، انواع پلی یورتان های زیست تخریب پذیر برای برآوردن نیازهای خاص در کاربردهای مختلف توسعه یافته اند؛ اما کاربرد آن ها در مواد زیست تخریب پذیر هنوز محدود است، که توسعه راهبردهای سنتز جدید را ضروری می کند.



شکل ۱۱ سنتز دومرحله‌ای PU [۲].

می‌توانند پیوندهای اوره ایجاد کنند که منجر به استحکام و مدول بالاتر در مقایسه با گسترش‌دهنده‌های زنجیره‌ای دیول می‌شود که پیوندهای یورتان را تشکیل می‌دهند. گروه‌های اوره در مقایسه با گروه‌های یورتان مکان‌های برهم‌کنش هیدروژنی بیشتری دارند. تخریب بخش‌های سخت نیز می‌تواند توسط توسعه‌دهنده‌های زنجیره‌ای که دارای پیوندهای قابل‌آب‌کافت مانند استر و استرفسفات هستند، تسریع شود. به‌عنوان مثال می‌توان از گسترش‌دهنده‌های زنجیره‌ای مبتنی بر پتید حساس به آنزیم الاستاز برای بهبود تخریب با واسطه آنزیم استفاده کرد [۲]. اجزا و وزن مولکولی دی‌ال‌ها نیز به‌طور قابل‌توجهی بر خواص مکانیکی و رفتارهای تخریب تأثیر می‌گذارد. ما و همکاران تأثیر بخش‌های نرم (دی‌ال) از جمله PCL، PTMC و PVCL را بر روی خواص پلی‌یورتان‌های شامل BDO و BDA بررسی کرد [۳۴]. پلی‌یورتان‌های متشکل از PCL بلوری در کرنش‌های کم (زیر ۵۰ درصد) خاصیت ارتجاعی و انعطاف‌پذیری عالی از خود نشان دادند. با این حال، تحت کرنش‌های بالا، پلی‌یورتان‌ها انعطاف‌پذیری ضعیفی را به‌دلیل تبلور ناشی از تنش بخش‌های PCL نشان دادند. پلی‌یورتان‌ها با PVCL غیربلوری (VL/CL=۵۰/۵۰) خاصیت ارتجاعی و انعطاف‌پذیری بهبودیافته‌ای را نشان می‌دهند.

افزایش وزن مولکولی (VL/CL=۵۰/۵۰) PVCL diol از ۲۰۰۰ به ۶۰۰۰ منجر به کاهش قابل‌توجه مدول اولیه و استحکام کششی پلی‌یورتان می‌شود. ازدیاد طول زنجیره‌ها بین نقاط اتصال متقاطع فیزیکی به‌دلیل افزایش طول نسبت داده شد [۲]. خواص تجزیه زیستی را می‌توان با تغییر بخش نرم پلی‌یورتان‌های

برای پلی‌یورتان‌های زیست‌تخریب‌پذیر هستند. به‌عنوان مثال، دی‌ال‌های پلی‌استر مانند پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، اسیدپلی‌گلیکولیک (PLA)، (PGA، پلی‌(δ-والرولاکتون-کو-ε-کاپرولاکتون (PVCL)، (پلی (۱،۶-هگزا متیلن کربنات) (PHC)، پلی (R-۳-هیدروکسی بوتیرات (PHB) [و پلی (تری متیلن کربنات) (PTMC) به‌طور گسترده در سنتز پلی‌یورتان‌های زیست‌تخریب‌پذیر استفاده می‌شوند. در این میان، PCL به‌دلیل نیمه‌بلوری بودن و T_g پایین (-۵۵ درجه سانتیگراد) بیشترین مورد بررسی را دارد.

گسترش‌دهنده‌های زنجیره‌ای با ایزوسیانات‌ها واکنش می‌دهد که منجر به گسترش زنجیره‌های پلیمری و افزایش وزن مولکولی می‌شود. دی‌ال‌ها یا دی‌آمین‌های مولکولی کوچک معمولاً به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیره استفاده می‌شوند، مانند ۱،۴-بوتان‌دی‌ال (BDO)، اتیلن‌گلیکول (EG)، اتیلن‌دی‌آمین (ED)، ۱،۴-بوتان‌دی‌آمین (BDA).

۴-۱ سنتز PU

به‌طور کلی، پلی‌یورتان‌ها را می‌توان از طریق سنتز یک یا دو مرحله‌ای تهیه کرد [۳۳]. برای سنتز یک‌مرحله‌ای، تمام اجزای واکنش مخلوط شده و در یک راکتور واکنش می‌دهند که روش ساده‌ای است؛ اما کنترل ساختار و خواص آن مشکل است. در پلیمری‌شدن دومرحله‌ای، ابتدا پیش‌پلیمر با دو گروه انتهایی ایزوسیانات از واکنش پلی‌دی‌ال با مقداری دی‌ایزوسیانات ایجاد می‌شود که متعاقباً توسط گسترش‌دهنده زنجیره طویل می‌شود تا زنجیره‌های مولکولی طولانی‌تری تشکیل شود (شکل ۱۱). روش دومرحله‌ای در مقایسه با روش یک‌مرحله‌ای که بیشتر در سنتز پلی‌یورتان استفاده می‌شود، وزن مولکولی بالاتر و ساختار قابل‌کنترل‌تری دارد.

ایزوسیانات‌ها بسته به ساختار خطی یا سیکلوالیفاتیک آن‌ها فاکتورهای کلیدی برای پلی‌یورتان‌ها هستند. بخش‌های سخت به‌عنوان ذرات پرکننده و محل اتصال عرضی فیزیکی عمل می‌کنند و در نتیجه استحکام مکانیکی را افزایش می‌دهند. دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک HDI و BDI ساختارهای شیمیایی خطی و متقارن دارند و از طریق پیوندهای هیدروژنی قسمت‌های سخت منظمی را تشکیل می‌دهند که منجر به استحکام و کشسانی فوق‌العاده می‌شود [۲]. در مورد دی‌ایزوسیانات‌های سیکلوالیفاتیک (به‌عنوان مثال، IPDI و HMDI)، حلقه‌های سیکلو‌هگزان آن‌ها مانع از حرکت زنجیره‌های مولکولی می‌شود که منجر به مدول بالایی در مقایسه با دی‌ایزوسیانات‌های خطی آلیفاتیک می‌شود. گسترش‌دهنده‌های زنجیره‌ای دی‌آمین

شد. دیگر الاستومرهای زیست تخریب پذیر مانند POMaC، پلی (گلیسرول-کو-سبکات) آکریلات-اتیلن گلیکول (PG-EG) (SA-gEG)، PGS-co-aniline نیز در مهندسی بافت قلب نیز استفاده شده است.

۵-۲ مهندسی بافت عروق

ساختار لوله ای بافت عروقی از سلول ها، پروتئین ها و ECM مختلف تشکیل شده است که سامانه لایه ای کششی و کشسان را تشکیل می دهد. گرافت های عروقی (عروق مصنوعی) مهندسی بافت (TEVGs) برای دهه ها مورد بررسی قرار گرفته اند که عمدتاً از خواص و عملکرد بافت های عروقی تقلید می کنند. گرافت های لوله ای PGS/PCL با قطر کوچک با قطر داخلی ۲ میلی متر به روش الکتروریسی تهیه شدند [۲]. پلی یورتان های زیست تخریب پذیر با استحکام بالا می توانند به طور موثری از خطر پارگی جلوگیری کنند. آیلنبرگ و همکاران TEVG های الکتروریسی تک لایه با قطر داخلی ۱/۸ میلی متر از یک پلی یورتان بر پایه HMDI، PHC و کربنات بیس (۳-هیدروکسی پروپیل) به عنوان توسعه دهنده زنجیره تهیه کرده اند [۳۷].

۵-۳ بازسازی عصب و نخاع

بازسازی عصبی عمدتاً بر روی سامانه عصبی مرکزی (CNS) و سامانه عصبی محیطی (PNS) متمرکز است [۲]. داربست های لیفی ساخته شده توسط الکتروریسی برای کشت سلول های عصبی رایج هستند. یان و همکاران داربست لیفی PGS-PLLA الکتروریسی شده با ساختار هسته-پوسته که در آن آب دوست بر روی سطح الیاف PLLA آب گریز قرار داده شد تهیه کردند [۳۸]. علاوه بر این، ترکیب عوامل زیست فعال با الاستومرهای زیست تخریب پذیر روشی آسان برای ترویج بازسازی بافت عصبی است. ونگ و همکاران الاستومر زیست فعال بر پایه الاستومر PGS با پیوند انتقال دهنده عصبی استیل کولین (Ach) به زنجیره اصلی پلیمر تهیه کردند که به طور قابل توجهی منجر به رشد طولانی تر نوریت (زائده سلول عصبی) شد [۳۹].

روش نوینی برای ساخت الاستومرهای زیست فعال مبتنی بر یون فلزی ارائه شده است. در این کار با واکنش بین گروه های مالئیک انیدرید و هیدروکسیل، گروه های کربوکسیل بر روی زنجیره PGS ایجاد شد (PGSM) که واحدهای ماله به عنوان محل اتصال برای بی حرکت کردن یون فلزی مانند Mg^{2+} ، Cu^{2+} و Ca^{2+} عمل می کنند [۲]. الاستومرهای PGSM حاوی یون می توانند به طور قابل توجهی تولید فاکتور رشد عصبی (NGF) و نوروتروفین-۳ (NTF3) را افزایش دهند. علاوه بر این، PGSM

زیست تخریب پذیر نیز تنظیم کرد. به عنوان مثال، پلی یورتان های مبتنی بر پلی استر سریع تر از پلی یورتان های مبتنی بر پلی کربنات تجزیه می شوند، به این دلیل که گروه های کربنات نسبت به گروه های استری از نظر هیدرولیتیکی حساسیت کمتری دارند [۲]. نرخ تخریب پلی یورتان ها نیز ممکن است تحت تأثیر سطح بلورینگی در بخش نرم باشد. دیال های پلی استر بلوری در مقایسه با پلی کربنات های آمورف منجر به تجزیه طولانی مدت می شود. ترکیب قطعات آب دوست به عنوان مثال، (PEG) در بخش نرم در پلی یورتان می تواند سرعت تخریب را افزایش دهد. گوان و همکاران پلی یورتان زیست تخریب پذیری بر اساس کوپلیمرهای سه بلوکی پلی (اتر استر) ایجاد کردند. افزایش نسبت مولی PEG در PCL-PEG-PCL قابلیت افزایش جذب آب و سرعت تجزیه زیستی آن ها را دارد.

۵ کاربرد های زیست پزشکی الاستومر های زیست تخریب پذیر در مهندسی بافت قلب

قلب شامل انواع سلول ها، از جمله ماهیچه های قلب (میوکارد)، فیبروبلاست ها، سلول های اندوتلیال و اجزای ECM مانند فیبرین، کلاژن و الاستین است. بافت میوکارد دارای معماری پیچیده ای است که نقش مهمی در حفظ خواص مکانیکی الاستومری قلب و فعالیت های فیزیولوژیکی دارد. خواص مکانیکی بسیار کشسان از ویژگی های بافت میوکارد انسان است، به طوری که مدول یانگ انتهای دیاستولیک ۰/۲-۰/۵ مگاپاسکال و استحکام کششی آن در محدوده ۳ تا ۱۵ کیلو پاسکال است [۲].

استفاده از پیچ های قلبی (برچسب)، به منظور بهبود عملکرد مکانیکی و زیستی بافت آسیب دیده قلب است. در این روش درمانی، پیچ های ده در ده سانتی متری و با ضخامت چهار میلی متر، در عمل جراحی کم تهاجمی، بر روی قلب تپنده جای می گیرند. هاشیزومه و همکاران، تأثیر پیچ پلی یورتان کشسان و متخلخل را برای سامانه قلبی خوک ارزیابی کرد [۳۵]. پس از کاشت ۸ هفته ای، ناحیه انتهای دیاستولیک کوچک تر و دیواره بطنی ضخیم تر مشاهده شد که نشان می دهد کاشت پیچ پلی یورتان از بازسازی نامطلوب بطن چپ و از دست دادن عملکرد قلب جلوگیری می کند. راویچاندران و همکاران داربستی از جنس الیاف فیبرینوزن PGS با ساختار هسته/پوسته برای مهندسی بافت قلب تهیه کردند [۳۶]. مدول یانگ الیاف تقریباً $1/7 \pm 3/28$ مگاپاسکال بود که مشابه میوکارد بومی است. کشت کاردیومیوسیت های نوزادی روی این داربست ها منجر به ایجاد طبیعی پروتئین های نشانگر خاص قلب، مانند α -اکتینین

کامپوزیت‌های برپایه HA/POC توسط FDA تایید شده است، تحقیقات در مورد آن‌ها همچنان ادامه دارد. ترن و همکاران کامپوزیت‌های بر پایه HA/POC برای کاربردهای تحت فشار بالا تهیه کردند که استحکام فشاری بالایی ۱۱۶/۲۳ مگاپاسکال با ۶۵ درصد وزنی HA نشان دادند که با مقاومت فشاری استخوان قشر انسان (۱۰۰ تا ۲۳۰ مگاپاسکال) قابل مقایسه است. (لایه بیرونی استخوان قشر نامیده می‌شود و بیشترین پشتیبانی را برای اسکلت بدن را فراهم می‌کند) [۴۲].

۵-۵ چسب

استفاده از چسب‌های زیست‌تخریب‌پذیر رویکردی جدید برای مدیریت زخم ارائه می‌دهد، زیرا می‌توان آن‌ها را به سرعت و بدون دردسر و بدون نیاز به حذف بعدی اجزای باقی‌مانده که اغلب در استفاده از بخیه‌ها یا دیگر چسب‌ها مورد نیاز است، اعمال کرد. یکی از نمونه‌های برجسته، چسب جراحی با نام تجاری TissuGlu است که پیش‌پلیمر بیش از حد منشعب‌شده‌ای با ایزوسیانات است که از لیزین-دی ایزوسیانات و لیزین-تری ایزوسیانات سرچشمه می‌گیرد. ایزوسیانات‌های آزاد در پیش‌پلیمر با یکدیگر یا آمین‌های روی بافت با حضور بازهای ضعیف (مثلاً آب) واکنش می‌دهند و پیوندهای عرضی پیوندهای اوره را تشکیل می‌دهند که منجر به چسبندگی قوی با بافت‌ها در هنگام استفاده می‌شود [۲].

بالچی اوغلو و همکاران چسب‌های پلی‌یورتان مبتنی بر زایلوز (NPU-PEG-X) از طریق واکنش بین ۴،۴-متیلن بیس (سیکلو هگزیل ایزوسیانات (MCI)، زایلوز و PEG تهیه کردند. چسب حاصل چسبندگی به بافت عضلانی دارد [۴۳].

لی و همکاران چسب آبی بسیار قوی و زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه پلی‌یورتان (WBPU) برای مصارف جراحی تهیه کرد [۴۴]. دو نانوتعلیق WBPU تزریقی، متشکل از اندازه ذرات و یون‌های مخالف ناهم‌هنگ، برای تشکیل چسب ترکیب شدند. هنگامی که در محیط فیزیولوژیکی ترکیب شد، چسب به‌دست‌آمده به‌طور قابل توجهی قوی‌تر از DuraSeal بود (سامانه درزگیر غشای سخت شامه دوراسیل برای ترمیم غشای سخت شامه در هنگام جراحی مجسمه بخیه زده می‌شود تا در برابر نشت مایعات فضای داخلی را مسدود کند). اثربخشی چسب برای جلوگیری از نشت و ترمیم سخت‌شامه (دورا) (غشا و لایه‌ای ضخیم، محکم، غیرارجاعی، فیبروزه، خاکستری رنگ و نزدیک به مجسمه است و مغز و طناب نخاعی را می‌پوشاند) از طریق ارزیابی‌های درون‌تنی در موش‌ها و خوک‌ها تأیید شد. برای پلی‌استرها مانند PGS و POC، گروه‌های عاملی امکان

بستری را برای ترکیب یون‌های فعال زیستی فراهم می‌کند که به رشد سلول‌های عصبی کمک می‌کند.

الاستومرهای رسانا در مهندسی بافت عصبی توجه زیادی را جلب کرده‌اند. بافت‌های عصبی از نظر الکتریکی فعال هستند و از قطب‌زدایی غشاهای پلاسما به‌دست می‌آیند. داربست‌های رسانا ممکن است این فرایند را پشتیبانی کنند. به‌عنوان مثال الاستومرهای زیست‌تخریب‌پذیر رسانای جدیدی از پلیمر PGS-co-aniline Pentamer (PGSAP) توسعه داده شده است. الاستومرهای PGSAP به‌طور موثر بیان ژن میلیون سلول‌های شوان و ترشح نوروتروفین مربوط را برای بازسازی اعصاب محیطی بهبود می‌بخشد [۲].

۵-۴ مهندسی بافت استخوان

بافت استخوان طبیعی کامپوزیتی با ساختار سلسله‌مراتبی متشکل از بلورهای هیدروکسی‌آپاتیت معدنی، الیاف کلاژن آلی و سلول‌های متعدد (استئوبلاست‌ها، استئوکلاست‌ها، سلول‌های بنیادی و غیره) است. کامپوزیت‌های الاستومر-سرامیک در ترکیب با مواد استخوان ساز مانند HA، شیشه فعال زیستی، فسفات کلسیم و β -TCP به‌طور گسترده برای تقویت خواص مکانیکی و استخوان‌سازی استفاده می‌شوند [۲]. کراتیوتیانان و همکاران داربست متخلخل بر پایه نانوسیلیکات PGS تهیه کردند [۴۰]. ترکیب نانوسیلیکات‌ها سفتی مکانیکی ماده را افزایش داده و در عین حال خواص الاستومری آن را حفظ می‌کند. اهمیت این موضوع به این دلیل است که انعطاف‌پذیری در مراحل اولیه ترمیم شکستگی که شامل تشکیل غضروف قبل از کلسینه‌شدن استخوان است، نیاز خواهد بود کلسینه‌شدن (Calcification) به تشکیل بلورها و نمک‌های پایه کلسیمی در داخل بافت گفته می‌شود. این فرایند همراه و در طی استخوان‌سازی یا کلسینه‌شدن رخ می‌دهد. داربست‌های تهیه‌شده از چسبندگی سلولی، گسترش و تکثیر آن پشتیبانی می‌کنند و استخوان‌زایی را تقویت می‌کنند. دو و همکاران تهیه الاستومرهای هیبریدی POC پیوندشده با سیلیس را از طریق پلیمری‌شدن مذاب گزارش کرد [۴۱]. الاستومرها خواص مکانیکی استخوان ماندنی با مدول تقریباً ۹۷۶ مگاپاسکال و کشیدگی تقریباً ۳۰۹ درصد از خود نشان دادند. علاوه بر این، الاستومرها به‌طور قابل ملاحظه‌ای تکثیر، فعالیت متابولیکی و تولید استخوان توسط استئوبلاست‌های تمایز یافته را با افزایش فعالیت آنزیم ALP و رسوبات کلسیم و همچنین بیان ژن‌های (فرایندی است که طی آن اطلاعات رمزگذاری شده ژن به ساختارهای موجود و فعال در سلول تبدیل می‌شود) استئوبلاست بهبود بخشیدند. اگرچه

۶ نتیجه گیری

پیشرفت های اخیر در طراحی مولکولی، سنتز، اصلاح، پردازش و کاربردهای زیست پزشکی الاستومرهای زیست تخریب پذیر، از جمله پلی استرها و پلی یورتان ها بررسی شد. تلاش زیادی برای توسعه الاستومرهای زیست تخریب پذیر برای کاربردهای زیست پزشکی انجام شده است. برای برآوردن نیازهای متنوع کاربردهای زیست پزشکی، الاستومرهای زیست تخریب پذیر چند منظوره با تنظیم روابط مکانیکی مناسب و رفتارهای زیست تخریب پذیر، بهبود زیست سازگاری و زیست فعالی و همچنین ساخت عملکردهای هوشمند در حال توسعه هستند. الاستومرهای زیست تخریب پذیر در زمینه مهندسی قلب و عروق، عصبی و بافت استخوان، چسب زیستی با موفقیت به کار گرفته شده اند.

اصلاح آسان برای چسبندگی را فراهم می کنند. چسب PGSA هم قوی و هم قابل پخت با نور است و می تواند با تغییر شکل های مکانیکی سازگار شود و در عین حال انعطاف پذیری را حفظ کرده و به بافت بچسبد. محصول SETALIUM™ Vascular Sealant تولید شده توسط TISSIUM برای بازسازی عروق ایمن و موثر بوده و مورد تأیید FDA است. برای افزایش چسبندگی PGSA، مهدوی و همکاران، سطح مواد PGSA را با قالب گیری شیاردار کرد [۴۵]. در مرحله بعد، لایه نازکی از دکستران اکسید شده حاوی گروه های آلدئیدی از طریق واکنش بین گروه های آلدئیدی دکستران و گروه های هیدروکسیل آزاد PGSA روی سطح اعمال شد. در طول استفاده، گروه های آلدئیدی باقی مانده در مواد چسبنده با گروه های آمین موجود در بافت دچار پیوند متقابل شدند و در نتیجه بین چسب و بافت چسبندگی ایجاد شد.

مراجع

1. Mitragotri S., Lahann J., Physical Approaches to Biomaterial Design, *Nature Materials* , 8,15-23, **2009**.
2. Chen S., Wang Y., Yang L., Chu C., Cao S., Wang Z., Xue J., You Z., Biodegradable Elastomers for Biomedical Applications, *Progress in Polymer Science* , 147, 101763, **2023**.
3. Pashuck E., Stevens M., Designing Regenerative Biomaterial Therapies for the Clinic, *Science Translational Medicine* , 8, 160-164, **2012**.
4. Lakshmi S., Cato T., Biodegradable Polymers as Biomaterials, *Progress in Polymer Science* , 32, 762-798, **2007**.
5. Nair L., Laurencin C., Polymers as Biomaterials for Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* , 102, 47-90, **2006**.
6. Ullah S., Chen X., Fabrication, Applications and Challenges of Natural Biomaterials in Tissue Engineering, *Applied Materials Today*, 20, 100656, **2020**.
7. Lutolf M., Hubbell J., Synthetic Biomaterials as Instructive Extracellular Microenvironments for Morphogenesis in Tissue Engineering, *Nature Biotechnology* , 23, 47-55, **2005**.
8. Bat E., Zhang Z., Feijen J., Grijpma D., Poot A., Biodegradable Elastomers for Biomedical Applications and Regenerative Medicine, *Regenerative Medicine*, 9, 385-398, **2014**.
9. Woodard L., Grunlan M., Hydrolytic Degradation And Erosion of Polyester Biomaterials, *ACS Macro Letters* , 7, 976-982, **2018**.
10. Buchanan F. J., Degradation rate of bioresorbable materials, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, **2008**.
11. Ali S., Doherty P., Williams D., The Mechanisms of Oxidative Degradation of Biomedical Polymers by Free Radicals, *Journal of Applied Polymer Science* , 51, 1389-1398, **1994**.
12. Wang Y., Ameer G., Sheppard B., Langer R., A Tough Biodegradable Elastomer, *Nature Biotechnology* , 20, 602-606, **2020**.
13. Liu G., Hinch B., Beavis A., Mechanisms for the Transport of A, Ω -Dicarboxylates Through the Mitochondrial Inner Membrane, *Journal of Biological Chemistry* , 271, 25338-25344, **1996**.
14. Piszko P., Kryszak B., Szustakiewicz, K., Influence of Cross-Linking Time on Physico-Chemical and Mechanical Properties of Bulk Poly (Glycerol Sebacate). *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 24(4), 85-93, **2022**.
15. Risley B., Ding X., Chen Y., Miller P., Wang Y., Citrate Crosslinked Poly(Glycerol Sebacate) with Tunable Elastomeric Properties, *Macromolecular Bioscience* , 21, 2000301 , **2021**.
16. Perin G., Felisberti M., Enzymatic Synthesis Of Poly(Glycerol Sebacate): Kinetics, Chain Growth, and Branching Behavior, *Macromolecules* , 53, 7925-7935 , **2020**.
17. Nijst C., Bruggeman J., Karp J., Ferreira L., Zumbuehl A., Bettinger C., Langer R., Synthesis And Characterization of Photocurable Elastomers from Poly(Glycerol-Co-Sebacate), *Biomacromolecules* , 8, 3067-3073, **2007**.
18. Pereira M., Ouyang B., Sundback C., Lang N., Friehs I., Mureli S., Pomerant-seva I., McFadden J., Mochel M., Mwizerwa O., Nido P., Sarkar D., Masiakos P., Langer R., Ferreira L., Karp J., A Highly Tunable Biocompatible and Multifunctional Biodegradable Elastomer, *Advanced Materials* , 25, 1209-1215, **2013**.
19. Zhu C., Kustra S., Bettinger C., Photocrosslinkable Biodegradable Elastomers Based on Cinnamate-Functionalized Polyesters, *Acta Biomaterialia* , 9, 7362-7370, **2013**.
20. Ding X, Wu Y., Gao J., Wells A., Lee K., Wang Y., Tyramine Functionalization of Poly(Glycerol Sebacate) Increases the Elasticity of The Polymer, *Journal of Materials Chemistry B* , 5, 6097-6109, **2017**.
21. Jia Y., Wang W., Zhou X., Nie W., Chen L., He C., Synthesis and Characterization of Poly(Glycerol Sebacate)-Based Elastomeric. Copolyesters for Tissue Engineering Applications, *Polymer Chemistry* , 7, 2553-2564, **2016**.
22. Patel A., Gaharwar A., Iviglia G., Zhang H., Mukundan S., Mihaila S., Demarchi D., Khademhosseini A., Highly Elastomeric Poly(Glycerol Sebacate)-Co-Poly(Ethylene Glycol) Amphiphilic Block Copolymers, *Biomaterials*, 34, 3970-3983, **2013**.
23. Zhou L., He H., Jiang C., He S., Preparation and Characterization of Poly(Glycerol Sebacate)/Cellulose Nanocrystals Elastomeric Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 42196, **2015**.
24. Gaharwar A., Patel A., Dolatshahi-Pirouz A., Zhang H., Rangarajan K., Iviglia G., Shin SR., Hussaine M., Khademhosseini A., Elastomeric Nanocomposite Scaffolds Made from Poly(Glycerol Sebacate) Chemically Crosslinked with Carbon Nanotubes, *Biomaterials Science* , 3, 46-58, **2015**.
25. Liu Q., Jiang L., Shi R., Zhang L., Synthesis, Preparation, in Vitro Degradation and Application of Novel Degradable Bioelastomers: A Review, *Progress in Polymer Science* , 37, 715-765, **2012**.
26. Yang J., Webb A., Ameer G., Novel Citric Acid-Based Biodegradable Elastomers for Tissue Engineering, *Advanced Materials* , 16, 511-516, **2004**.
27. Qiu H., Yang J., Kodali P., Koh J., Ameer G., A Citric Acid-Based Hydroxyapatite Composite for Orthopedic Implants, *Biomaterials*, 27, 5845-5854, **2006**.
28. Gyawali D., Tran R., Guleserian K., Tang L., Yang J., Cit-

- ric-Acid-Derived Photo-Cross-Linked Biodegradable Elastomers, *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* ,21, 1761-1782, **2010**.
29. Du Y., Yu M., Chen X., Ma P., Lei B., Development Of Biodegradable Poly(Citrate)-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Hybrid Elastomers with High Mechanical Properties and Osteogenic Differentiation Activity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 3079-3091, **2016**.
30. Du Y., Ge J., Shao Y., Ma P., Chen X., Lei B., Development of Silica Grafted Poly(1,8-Octanediol-Co-Citrates) Hybrid Elastomers with Highly Tunable Mechanical Properties and Biocompatibility, *Journal of Materials Chemistry B* , 3, 2986-3000, **2015**.
31. Qulub F., Widiyanti P., Ady J., Synthesis and Characterization of Composite Poly(1.8 Octanediol-Co-Citrate) (POC)/Nano-Hydroxyapatite as Candidate Biodegradable Bone Screw, *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering* , 27, 36-43, **2016**.
32. Levi-Polyachenko N., Rosenbalm T., Kuthirummal N., Shelton J., Hardin W., Teruel M., Development and Characterization of Elastic Nanocomposites for Craniofacial Contraction Osteogenesis, *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 103, 407-416, **2015**.
33. Felton G., Biodegradable Polymers: Processing, Degradation and Applications, Nova Science Publisher, New York, USA, **2011**.
34. Ma Z., Hong Y., Nelson D., Pichamuthu J., Leeson C., Wagner W., Biodegradable Polyurethane Ureas With Variable Polyester or Polycarbonate Soft Segments: Effects of Crystallinity, Molecular Weight, and Composition on Mechanical Properties, *Biomacromolecules*, 12, 3265-3274, **2011**.
35. Hashizume R., Fujimoto K., Hong Y., Guan J., Toma C., Tobita K., Wagner W., Biodegradable Elastic Patch Plasty Ameliorates Left Ventricular Ad-Verse Remodeling After Ischemia-Reperfusion Injury: A Preclinical Study of a Porous Polyurethane Material in a Porcine Model, *Cardiothoracic Surgery*, 146, 391, **2013**.
36. Ravichandran R., Venugopal J., Sundarajan S., Mukherjee S., Sridhar R., Ramakrishna S., Expression of Cardiac Proteins in Neonatal Cardiomyocytes on PGS/Fibrinogen Core/Shell Substrate for Cardiac Tissue Engineering, *International Journal of Cardiology* ,167, 1461-1468, **2013**.
37. Eilenberg M., Enayati M., Ehebruster D., Grasl C., Walter I., Messner B., Baudis S., Potzmann P., Kaun C., Podesser B., Wojta J., Bergmeister H., Long Term Evaluation of Nanofibrous, Bioabsorbable Polycarbonate Urethane Grafts for Small Diameter Vessel Replacement in Rodents, *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery* ,59, 643-652, **2020**.
38. Yan Y., Sencadas V., Jin T., Huang X., Chen J., Wei D., Jiang Z., Tailoring the Wettability and Mechanical Properties of Electrospun Poly(L-Lactic Acid)-Poly(Glycerol Sebacate) Core-Shell Membranes for Biomedical Applications, *Journal of Colloid and Interface Science* , 508, 87-94, **2017**.
39. Wang S., Jeffries E., Gao J., Sun L., You Z., Wang Y., Polyester with Pendent Acetyl-Choline-Mimicking Functionalities Promotes Neurite Growth, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 9590-9599, **2016**.
40. Kerativitayanan P., Tatullo M., Khariton M., Joshi P., Perniconi B., Gaharwar A., Nanoengineered Osteoinductive and Elastomeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *ACS Biomaterials Science & Engineering* , 3, 590-600, **2017**.
41. Du Y., Yu M., Ge J., Ma P., Chen X., Lei B., Development of a Multifunctional Platform Based on Strong, Intrinsically Photoluminescent and Antimicrobial Silica-Poly(Citrates)-Based Hybrid Biodegradable Elastomers for Bone Regeneration, *Advanced Functional Materials* , 25, 5016-5029, **2015**.
42. Tran R., Wang L., Zhang C., Huang M., Tang W., Zhang C., Zhang Z., Jin D., Banik B., Brown J., Xie Z., Bai X., Yang J., Synthesis and Characterization of Biomimetic Citrate-Based Biodegradable Composites, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* , 102, 2521-2532, **2014**.
43. Balcioglu S., Parlakpinar H., Vardi N., Denkbaz E., Karaaslan M., Gulgen S., Taslidere E., Koytepe S., Ates B., Design of Xylose-Based Semisynthetic Polyurethane Tissue Adhesives with Enhanced Bioactivity Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces* , 8, 4456-4466, **2016**.
44. Li Q., Song W., Li J., Ma C., Zhao X., Jiao J., Mrowczynski O., Webb B., Rizk E., Lu D., Liu C., Bioinspired Super-Strong Aqueous Synthetic Tissue Adhesives, *Matter* , 5, 933-956, **2022**.
45. Mahdavi A., Ferreira L., Sundback C., Nichol J., Chan E., Carter D., Bettinger C., Patanavanich S., Chignozha L., Ben-Joseph E., Galakatos A., Pryor H., Pomerantseva I., Masiakos P., Faquin W., Zumbuehl A., Hong S., Borenstein J., Vacanti J., Langer R., Karp J., A Biodegradable and Biocompatible Gecko-In-Spired Tissue Adhesive, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 2307-2312, **2008**.



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۳۸، تابستان ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 2 Issue No. 38
Summer 2025, Quarterly
صفحه ۵۷-۷۸

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

سیلیکون-لاستیک،
پوشش‌های آب‌گریز و
خودتمیزشونده،
میکرو و نانوذرات،
اصلاحات سطحی،
مقره‌های الکتریکی

ارتقای عملکرد پوشش‌های سیلیکونی برای مقابله با اثرات آلودگی هوا در کارایی مقره‌های الکتریکی

سحر عبدالهی باغبان^{۱*}، نرگس ربانی خواه^۲

۱. تهران، پژوهشگاه رنگ، گروه محیط زیست و رنگ

۲. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

چکیده ...

این مقاله مروری به بررسی روش‌های بهبود عملکرد پوشش‌های سیلیکونی برای مقره‌های الکتریکی در شرایط محیطی سخت و آلوده می‌پردازد. در راستای بهبود خواص پوشش‌های سیلیکونی، پرکننده‌های میکرومتری، نانومتری و مخلوط میکرو/نانوذرات (اکسیدهای معدنی: سیلیکا، نانورس، CaCO_3 ، ZnO ، TiO_2 ، Ta_2O_5 ، Co_3O_4 ، SnO_2 آلومینیوم نیتريد (AIN)، نیتريد بور، باریم تیتانات، آلومینیوم تری‌هیدروکسید (ATH) و پرکننده‌های آلی: نانولوله‌های کربنی (CNT) چندجداره، مونت‌موریلونیت، اکسیدگرافن) استفاده شده‌اند. نتایج نمایانگر افزایش دوام و کارایی پوشش‌ها از طریق تقویت مکانیکی و شیمیایی بوده‌است به‌طوری‌که اعمال پرکننده‌ها با نسبت‌های بهینه مانند میکرو و نانوذرات سیلیکا و AIN در پوشش، موجب افزایش استحکام مکانیکی و کششی پوشش‌ها، افزایش خاصیت فوق‌آب‌گریزی، کاهش اثرات پیری و تخریب ناشی از تابش UV، فرسایش حرارتی و آلودگی، ارتقای مقاومت دی‌الکتریک و پایداری سطحی در برابر تخلیه الکتریکی، کاهش جریان نشتی و همچنین افزایش مقاومت ردیابی (Tracking) شد. در نتیجه گزارش شد که پوشش‌های سیلیکون-لاستیک-اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر لاستیک حاوی نانوذرات سیلیس اصلاح‌شده، ATH، پایدارکننده‌های UV، روغن سیلیکون، بالاترین آب‌گریزی با زبری سطح بهبودیافته و خواص خودتمیزشوندگی (زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب 161° ، زاویه‌ی تماس پیش‌رونده 172° و زاویه‌ی تماس پس‌رونده 169°) را از خود ارائه کرد. در نتیجه این پوشش‌ها قابلیت اعمال روی مقره‌های ولتاژ بالا با کارایی بالا (مقاومت حجمی $10^{17} \times 1/5$ (Ω.cm)، مقاومت سطحی $10^{12} \times 1/5$ (Ω.cm)، مقاومت ردیابی ۵۰۰ دقیقه در ۵ kV، ولتاژ شکست بالا ۱۴۵ kV، ثابت دی‌الکتریک ۴/۴، مقاومت در برابر آتش بالا تا 340°C و خدمات طولانی در دمای بالا) بدون نیاز به شستشوی مداوم را دارند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

abdollahi-s@icrc.ac.ir

۱ مقدمه

مقره‌های الکتریکی فشار قوی در خطوط انتقال نیرو نقش حیاتی در حفظ پایداری و کارایی سامانه‌های برق‌رسانی دارند. با این حال، این مقره‌ها در محیط‌هایی با آلودگی هوا و رطوبت بالا، دچار کاهش عملکرد و بروز مشکلاتی مانند تخلیه الکتریکی، تخریب سطحی و فرسایش می‌شوند. این مشکلات می‌توانند منجر به قطعی برق و خسارات مالی و فنی قابل توجهی شوند [۱-۴]. از جمله راهکارهای مؤثر برای مقابله با این چالش‌ها، استفاده از پوشش‌های پلیمری است که با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص خود، به بهبود عایق‌کاری و دوام مقره‌ها کمک می‌کنند [۵-۸].

این پوشش‌ها باید مقاومت مکانیکی [۹-۱۱]، مقاومت جوی [۱۲-۱۴] و مقاومت الکتریکی [۱۵-۱۷] مناسبی داشته باشند تا بتوانند در مقابل عوامل جوی و خورنده و جریانات الکتریکی مقابله کنند. علاوه بر این، سطح این پوشش‌ها باید فوق آب‌گریز باشد تا بتواند رفتار خودتمیزشوندگی از خود نشان دهد [۱۹-۱۸]. پوشش‌های پلیمری مانند سیلیکون-لاستیک [۱۰، ۱۱، ۲۱-۲۰]، اتیلن-پروپیلن-دی‌ان مونومر لاستیک (Ethylene EPDM) [۲۲-۲۴]، پلی‌یورتان [۲۵-۲۸]، پوشش‌های فومی پلی‌یورتانی [۲۹-۳۲]، رزین‌های اپوکسی [۳۳-۳۵] و سایر پلیمرها به منظور ایجاد خاصیت آب‌گریزی و خودتمیزشوندگی روی مقره‌ها اعمال می‌شوند. بررسی‌ها نشان داده‌اند که سیلیکون-لاستیک، به دلیل خواصی همچون نارسانایی [۳۶]، آب‌گریزی ذاتی [۳۷]، مقاومت جوی و شیمیایی بالا [۳۸]، یکی از بهترین گزینه‌ها برای این منظور است. این ماده همچنین در برابر نور فرابنفش، شعله و شرایط خوردگی پایدار است [۳۹-۴۰]. با این حال، مقاومت مکانیکی پایین سیلیکون-لاستیک نیازمند اصلاح و تقویت است [۴۱-۴۰]. برای بهبود ویژگی‌های این پوشش‌ها، روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله این روش‌ها می‌توان به اختلاط با دیگر پلیمرها [۴۲-۴۵]، اصلاح سطحی [۴۶-۴۹] و افزودن پرکننده‌ها [۵۰-۵۳] اشاره کرد. اصلاحات سطحی برای ایجاد ساختارهای میکرومتری و نانومتری مشابه برگ نیلوفر آبی به کار گرفته می‌شود تا خواص فوق‌آب‌گریزی پوشش‌ها بهبود یابد [۵۴-۵۷]. یکی دیگر از روش‌های ایجاد سطوح آب‌گریز، استفاده از فرایند خودلایه‌ای‌شونده است [۵۸-۶۰]. در این فرایند، اجزای سازنده پوشش طی تشکیل فیلم، خود به لایه‌های مجزا تقسیم می‌شوند. به عنوان نمونه، پوشش‌های تابش‌پز آب‌گریز مختلفی با درجات گوناگون از مخلوط ژلاتین متاکریله شده و روغن سویای اپوکسیده‌ای اکریله شده طی واکنش پلیمری شدن رادیکال

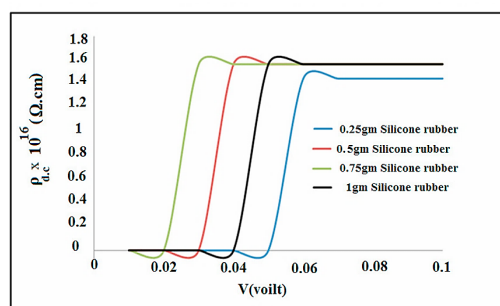
آزاد در حین تابش نور مرئی به دست آمده‌اند. این روش به دلیل کارایی بالا در بهبود خاصیت آب‌گریزی و ایجاد ساختارهای مطلوب مورد توجه قرار گرفته است [۶۱-۶۳].

مطالعات نشان داده‌اند که روش پلاسما تنها در حضور گازهای واکنش‌دهنده حاوی ترکیبات خاص قادر به ایجاد خاصیت فوق‌آب‌گریزی است. شواهد پژوهشی بیانگر آن است که این روش با استفاده از گازهای مناسب می‌تواند ویژگی‌های سطحی را بهبود بخشد و خاصیت آب‌گریزی مطلوبی ایجاد کند. همچنین، استفاده از ترکیبات خاص در این فرایند تأثیر چشمگیری در تقویت کیفیت سطوح و افزایش دوام آب‌گریزی نشان داده است [۶۴، ۴۸، ۲۵].

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، علاوه بر اصلاحات سطحی، ترکیب سیلیکون با دیگر پلیمرها و افزودنی‌ها رویکرد مؤثری برای بهبود خواص فوق‌آب‌گریزی و افزایش دوام پوشش‌ها به شمار می‌رود. برای مثال، سامانه‌های پوشش هیبریدی سیلیکون-EPDM در صورت اعمال مناسب می‌توانند عملکرد مطلوبی ارائه دهند. همچنین، کوپلیمرهای سیلیکون-EPR و سیلیکون-EPDM به دلیل کارایی بالا، به‌طور گسترده برای پوشش‌دهی سطح مقره‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۲، ۲۳]. همچنین به منظور بهبود خاصیت آب‌گریزی از پرکننده‌های غیرآلی و یا هیبریدهای آلی-معدنی NiO [۶۵]، نانوذرات سیلیکا فیوم (Fumed Silica)، سیلیکا ائروژل (Aerogel Silica) [۶۶-۶۸] و SnO_2 [۶۹]، زینک اکسید (Zinc Oxid) [۷۰]، کربن سیاه کوارتز (Quartz)، اکسیدگرافن [۷۱]، تیتانیوم‌دی‌اکسید (Titanium Dioxide)، رس (Clay)، آلومینا تری‌هیدرات (Alumina Trihydrate (ATH))، بهترین نوع پرکننده‌ی معدنی [۷۲-۷۴] و غیره) استفاده می‌شود. بهترین نوع پرکننده‌ی معدنی برای این نوع از پوشش‌ها، SiO_2 است؛ چراکه ساختار شیمیایی آن مشابه ساختار زنجیره‌ی اصلی Si-O-Si در PDMS است [۷۵-۷۴]. راهکارهای اصلاح پوشش‌های سیلیکون-لاستیک به منظور افزایش ویژگی‌هایی نظیر آب‌گریزی، خودتمیزشوندگی، مقاومت الکتریکی و مکانیکی می‌تواند گامی مؤثر در بهبود عملکرد مقره‌های الکتریکی در شرایط سخت محیطی باشند. در این مقاله، به بررسی تغییراتی که بر روی سیلیکون-لاستیک اعمال شده است، پرداخته می‌شود. این اصلاحات در چند محور اصلی بیان خواهند شد. بررسی این مسیرها، دیدگاهی جامع از تأثیر این اصلاحات در مقابله با چالش‌های ناشی از آلودگی و رطوبت ارائه می‌دهد.

۲ بهبود عملکرد از طریق اختلاط با رزین‌های دیگر

با هدف کاهش قیمت نهایی و ارتقای مقاومت مکانیکی پوشش



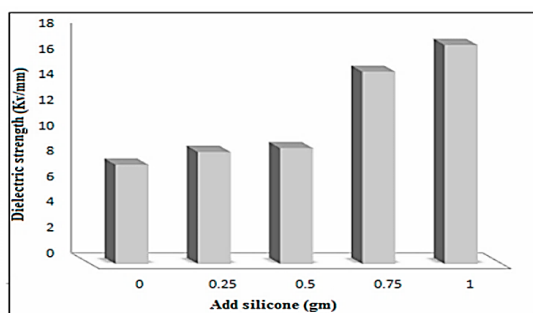
شکل ۱ منحنی‌های مقاومت الکتریکی ترکیب‌های سیلیکون-لاستیک / اپوکسی [۷۸].

با افزایش میزان سیلیکون-لاستیک از ۰٪ تا ۱٪، هدایت حرارتی از ۰/۱۸ تا ۰/۰۴ (W/m.K) کاهش پیدا کرد و ترکیبات به عایق‌های حرارتی بهتری تبدیل شدند.

از نظر خواص الکتریکی، افزودن سیلیکون-لاستیک تا ۰/۷۵ گرم مطابق شکل ۱ باعث افزایش مقاومت الکتریکی شد، اما مقادیر بیشتر باعث کاهش مقاومت به دلیل کاهش تعامل بین فازهای مختلف شد. به علاوه ثابت دی‌الکتریک نیز برای همه ترکیبات بهبود یافت و نمونه حاوی ۰/۷۵ گرم سیلیکون-لاستیک کمترین مقدار ثابت دی‌الکتریک را نشان داد. این ترکیب همچنین مقاومت شکست دی‌الکتریک بالاتری داشت که توانایی آن را در تحمل ولتاژهای بالا افزایش داد.

در شکل ۲، تغییرات مقاومت شکست دی‌الکتریک با توجه به درصد وزنی سیلیکون-لاستیک نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که افزایش نسبت سیلیکون-لاستیک باعث افزایش مقاومت شکست دی‌الکتریک شده، زیرا حضور پیوندهای Si-O-Si مانع تشکیل مسیرهای کربنی پیوسته و کاهش نشت جریان می‌شود.

چاکرابورتی (Chakraborty) و همکارانش [۷۹] در سال ۲۰۱۷ به بررسی عملکرد پوشش‌های اعمال‌شده روی سطح مفره‌های سیلیکون-لاستیک تحت تنش‌های حرارتی و الکتریکی



شکل ۲ نمودار مقاومت دی‌الکتریک با افزایش درصد سیلیکون [۷۸].

سیلیکونی (PDMS)، گوش (Ghosh) و همکارانش [۷۶] در سال ۲۰۱۵ روی نسبت بهینه‌ی وزنی سیلیکون-لاستیک به کوپلیمر اتیلن‌وینیل استات (EVA) (Ethylene Vinyl Acetate Copolymer) مطالعاتی انجام دادند و بر اساس نتایج آزمون‌های شتاب‌یافته‌ی ماندگاری (در معرض‌گیری آب جوش، تحمل دمای بالاتر از دمای ۱۵۰ °C و آزمون تابش نور فرابنفش)، نسبت وزنی بهینه‌ی رزین سیلیکون به EVA را معادل ۶۰ به ۴۰ به‌دست آوردند. برای تولید این نمونه‌ها EVA ذوب شد و سپس رزین سیلیکونی به آن افزوده و در دمای ۶۰ °C مخلوط شد. پرابو (Prabu) و همکارانش [۲۳] در سال ۲۰۰۷ برای ارتقای خواص مکانیکی پوشش سیلیکون-لاستیک از EPDM استفاده کردند و نسبت بهینه‌ی سیلیکون-لاستیک و EPDM را از نظر خواص الکتریکی و مکانیکی مناسب، معادل ۵۰-۵۰ درصد وزنی به‌دست آوردند. در ادامه برای بهبود خواص دیگر از نانو و میکرو ذرات بهره گرفتند.

سیاکور (Syakur) و همکارانش [۷۷] در سال ۲۰۱۷ از رزین اپوکسی (دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول آ (Diglycidyl Ether Bisphenol A) (DGEBA) و متافنیل دی‌آمین (MPDA) (Metaphenylene Diamine) به‌عنوان عامل پخت و نانوسیلیکا برای ارتقا خواص پوشش سیلیکون-لاستیک به‌منظور پوشش سطح مفره‌ها استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردند که زاویه‌ی تماس پوشش حاصل از اختلاط رزین سیلیکون-لاستیک با اپوکسی کمتر از ۹۰ ° بوده و سطح آب‌دوستی را ایجاد کرده است (زاویه تماس آب با پوشش اپوکسی: ۷۴ ° و با پوشش سیلیکون-لاستیک خالص: ۱۱۰ °). آن‌ها نتیجه گرفتند که با اعمال نانوسیلیکا به این پوشش مخلوط، زاویه‌ی تماس به بیش از ۹۴ ° رسید.

مهدی و همکارانش [۷۸] در سال ۲۰۱۷ تأثیر افزودن رزین اپوکسی به پوشش سیلیکون-لاستیک را برای بهبود مقاومت الکتریکی و حرارتی پوشش سطح مفره‌ها و خازن‌های ولتاژ بالا، بررسی کردند. نمونه‌ها با مقادیر ثابت ۴ گرم اپوکسی و مقادیر مختلف سیلیکون-لاستیک (۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم) تهیه و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، هدایت حرارتی، مقاومت الکتریکی و ثابت دی‌الکتریک آن‌ها بررسی شدند. مطالعات نشان دادند با افزایش میزان سیلیکون-لاستیک تا ۰/۷۵ گرم، T_g به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافت و به ۶۸ °C رسید. این افزایش به‌دلیل تعامل مناسب بین زنجیره‌های پلیمری اپوکسی و سیلیکون-لاستیک بوده است. اما افزودن ۱ گرم سیلیکون-لاستیک به‌دلیل تعامل ناقص اجزا منجر به کاهش T_g شد. از سوی دیگر، هدایت حرارتی نمونه‌ها نیز بهبود یافت، به‌طوری‌که

منجر به کاهش قابل توجه ولتاژ شکست شد. این اثر به ویژه در شرایط غوطه‌وری طولانی مدت آشکارتر بود و ولتاژ شکست به مرور زمان ۲۴ ساعت غوطه‌وری از ۱۰۰ تا ۷۸ (kV_{rms}) کاهش یافت. این یافته‌ها به‌طور کلی نشان‌دهنده تأثیر مخرب آلودگی و تنش حرارتی بر عملکرد الکتریکی و دوام مقره‌ها است.

نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که سطح مقره‌ها پس از غوطه‌وری در آب، خاصیت آب‌گریزی خود را به‌طور کامل از دست داده و به حالت کاملاً آب‌دوست تبدیل شد. در این مرحله، سطح مقره با لایه‌ی پیوسته‌ای از آب پوشیده شده بود که نشان‌دهنده کاهش کامل زاویه تماس و جذب آب در تمام نقاط سطح است. با اعمال دمای ۶۰ °C، روند بازسازی خاصیت آب‌گریزی آغاز شد و سطح مقره‌ها به تدریج خاصیت آب‌گریزی نسبی خود را بازیافتند. این بازسازی به دلیل آن است که دمای بالا با تسریع مهاجرت مولکول‌های کم وزن (LMW) از ساختار داخلی به سطح، نقش کلیدی در بازسازی آب‌گریزی ایفا می‌کند و باعث احیای سریع‌تر خواص سطحی مقره‌ها می‌شود. یافته‌ها نشان داد که دمای بالا عاملی تعیین‌کننده در تسریع این فرایند است و نقش کلیدی در بازگرداندن خواص مطلوب سطحی ایفا می‌کند.

۳ بهبود عملکرد با اعمال میکرو و نانوذرات سیلیکا

لی (Li) و همکارانش [۸۰] در سال ۲۰۱۲ تأثیر اعمال نانوسیلیکای اصلاح‌یافته (Modified Mano-silica) در پوشش سیلیکون-لاستیک بر پایه‌ی PDMS پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (Polydimethylsiloxane) اختتام‌یافته به گروه‌های هیدروکسیلی (OH-PDMS) را بررسی کردند. ابتدا سیلیکا ژل (Gelled Silica) حاصل از انحلال پودر تتوس (TEOS) در محلول آبی آمونیوم هیدروکسید (Ammonium Hydroxide Aqueous Solution) را خشک و از فراصوت (Ultrasonic Homogenizer) برای پراکنش نانوذرات در رزین OH-PDMS برای تولید پوشش هیبریدی نانوسیلیکا استفاده شد. در ادامه پوشش هیبریدی روی سطح مقره‌ها اعمال و پخت شد (۵ دقیقه در ۶۰ °C و یک ساعت در ۱۰۰ °C). نتایج نشان داد پوشش حاصل، چسبندگی بسیار مناسبی به سطح مقره و زاویه‌ی تماس آب ۱۶۱° داشت (پوشش فوق آب‌گریز)، درحالی‌که پوشش سیلیکون-لاستیک خالص زاویه‌ی تماسی در حدود ۱۱۰° دارد (پوشش آب‌گریز). رفتار فوق آب‌گریزی پوشش هیبریدی به شکلی بود که جریان آب جاری روی سطح خود را جمع می‌کرد؛ درحالی‌که جریان آب روی سطح پوشش سیلیکون-لاستیک خالص کاملاً پخش می‌شد.

تصاویر SEM پوشش هیبریدی حاصله حاکی از آن هستند

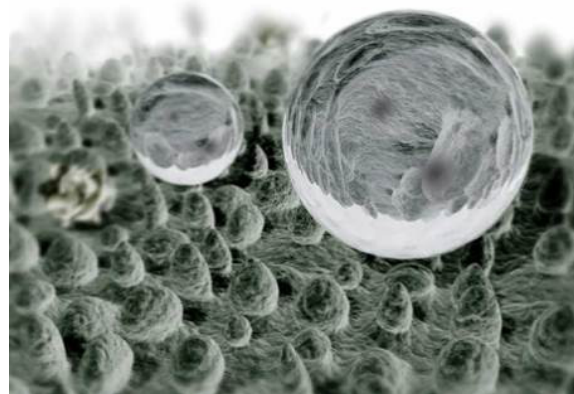
پردازشند و با توسعه روشی نوین برای ایجاد لایه‌ی آلودگی یکنواخت، سعی داشتند تأثیر این عوامل بر تخریب سطح و بازیابی خاصیت آب‌گریزی مقره‌ها را ارزیابی کنند. هدف اصلی آن‌ها بهبود دقت و تکرارپذیری آزمایش‌ها و ارائه‌ی راهکارهایی برای افزایش پایداری بلندمدت این مقره‌ها بود. در این مطالعه، پوشش‌های سیلیکون-لاستیک با استفاده از سیلیکون-لاستیک HTV روی سطح مقره‌ها اعمال شدند و عملکرد آن‌ها تحت شرایط آلودگی و تنش‌های محیطی مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور بررسی عملکرد مقره‌های پوشش‌داده‌شده تحت شرایط آلودگی ابتدا سطح مقره‌ها با استفاده از پروپانول، چربی‌زدایی و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب شیر معمولی (با رسانایی ۲۸۴ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) غوطه‌ور شدند. این مرحله برای کاهش موقت خاصیت آب‌گریزی سطح طراحی شد، به‌گونه‌ای که سطح مقره‌ها برای دریافت آلودگی یکنواخت آماده شود. در مرحله بعد، لایه‌ای از آلودگی شامل مخلوطی از کلرید سدیم (۱۰ گرم در لیتر برای آلودگی متوسط و ۱۵ گرم در لیتر برای آلودگی شدید) و خاک رس به نسبت‌های وزنی مشخص، به‌دقت روی سطح مقره‌ها اعمال شد. این فرایند با استفاده از روشی نوین انجام شد که امکان ایجاد لایه یکنواخت و بدون نواحی ناهمگون را فراهم می‌کرد. نرخ کاربرد لایه‌ی آلودگی به‌گونه‌ای کنترل شد که آلودگی به‌خوبی به سطح چسبیده و دوام داشته باشد. نمونه‌های آماده‌شده تحت شرایط آزمایشگاهی استاندارد شامل دمای ثابت ۶۰±۲ °C و ولتاژ اعمالی ۲۱ کیلوولت با نرخ ۵۰ هرتز قرار گرفتند. مدت زمان آزمایش ۵۰۰ ساعت تعیین شد و دما با استفاده از تصویرگر حرارتی در طول آزمایش رصد شد. این طراحی دقیق شرایط، امکان بررسی جامع تخریب سطحی، روند بازیابی خاصیت آب‌گریزی، و تأثیر تنش‌های الکتریکی و حرارتی بر عملکرد مقره‌ها را فراهم کرد و شرایطی مشابه محیط‌های واقعی را شبیه‌سازی کرد. نتایج نشان دادند که مقره‌هایی با لایه آلودگی یکنواخت، جریان نشتی و ولتاژ شکست پایداری نسبت به مقره‌های با آلودگی ناهمگون داشتند. همچنین، آزمون ولتاژ تخلیه الکتریکی مرطوب (Flash-over Voltage) نشان داد که مقره‌های با آلودگی یکنواخت در شرایط مرطوب، رفتار پیش‌بینی‌پذیرتری ارائه کردند، درحالی‌که آلودگی ناهمگون باعث نوسانات غیرقابل‌پیش‌بینی در عملکرد الکتریکی شد. این نتایج تأیید کردند که ایجاد لایه آلودگی یکنواخت گامی اساسی برای بهبود دقت و تکرارپذیری آزمایش‌های استاندارد است.

نتایج آزمون ولتاژ تخلیه الکتریکی مرطوب نشان داد که کاهش خاصیت آب‌گریزی و تشکیل فیلم آب پیوسته روی سطح مقره‌ها،

بیشتر از $8\text{A}200$ است. به‌طور کلی در مطالعات مختلف نشان داده شده است که با اعمال نانو SiO_2 زاویه‌ی تماس آب سطح سیلیکون-لاستیک از 117° تا 162° افزایش داشته است. خان (Khan) و همکارانش [۲۲] در سال ۲۰۱۷، تأثیر میکروذرات سیلیکا (۲۰ درصد) و نانوذرات نانوسیلیکا (۵ درصد) روی مقاومت الکتریکی پوشش سیلیکون-لاستیک را بررسی کردند. مشاهده کردند که استحکام الکتریکی تمامی پوشش با افزودن میکرو و نانو ذرات از $19/7$ به‌ترتیب تا $21/1$ و $22/2$ افزایش پیدا کرد و اثر افزایشی نانوذرات بیشتر از میکروذرات بود.

وو (Wu) و همکارانش [۱۵] در سال ۲۰۱۶ از نانوذرات سیلیکا برای بهبود خواص مکانیکی پوشش سیلیکونی استفاده کردند. برای تولید این پوشش‌ها از رزین سیلیکون PDMS (RTV-1)، آنیلینو-متیل‌تری اتوکسی سیلان (Ailino-methyl- (ND42) triethoxysilane) به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده، کمپلکس تیتانیوم (D-60) به‌عنوان کاتالیزور و نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده با هگزامتیل-دی سیلازان ((Hexamethyldisilazane (HMDS) و رطوبت هوا برای پخت استفاده شد. برای پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده درون ماتریس پلیمری از مخلوط‌کن دوسیاره‌ای (Double Planetary Mixer) در دمای 80°C و سپس اکسترودر بهره گرفته شد. نتایج حاصل حاکی از بهبود مقاومت مکانیکی (مقاومت کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست، مقاومت برشی (Shear strength) و سختی) با اعمال نانوذرات تا ۳۰ درصد وزنی بود. آن‌ها اظهار کردند مقاومت الکتریکی پوشش با افزایش محتوای نانوذرات از ۰ تا ۳۵ phr افزایش چشمگیری داشت. عامل اصلی بهبود مقاومت مکانیکی و الکتریکی، اصلاح نانوذرات سیلیکا با HMDS که سبب بهبود اتصال میان نانوذرات و پلیمر بوده است، گزارش شد.

همچنین تأثیر اعمال نانو/میکروذرات سیلیکا روی خواص پوشش سیلیکون-لاستیک RTV توسط طریق نظیر (Tariq Na-zir) و فانگ (Phung) [۸۲] در سال ۲۰۱۶ با استفاده از آزمون تخلیه‌ی بار کرونا متناوب (AC Corona Discharge) بررسی شد. چهار نمونه‌ی (۱) پوشش سیلیکون-لاستیک خالص (PR)، (۲) سیلیکون-لاستیک محتوی ۳۰ درصد وزنی میکروسیلیکا (MC)، (۳) سیلیکون-لاستیک محتوی ۲/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا و ۲۷/۵ درصد وزنی میکروسیلیکا (NMC) و (۴) سیلیکون-لاستیک حاوی ۵٪ وزنی نانوسیلیکا (NC) برای ارزیابی ساخته شدند. بازگشت‌پذیری آب‌گریزی و زبری نمونه‌ها پس از آزمون تخلیه‌ی بار کرونا بررسی شد. نتایج نشان داد که نمونه‌ی NC که فقط حاوی نانوذرات سیلیکا بود، مقاومت بسیار بالایی در مقابل تخلیه‌ی جزئی بار و کاهش آب‌گریزی از خود نشان داد



شکل ۳ اثر خودتمیزشوندگی برگ نیلوفر آبی و ساختارهای سلسله‌مراتبی برگ نیلوفر آبی [۸۱].

که ریزساختار این پوشش، ریزساختار شبه-تپه‌ی (Hill-like Morphology) پراکنده با فاصله‌ی بین برآمدگی‌های ۳۰-۱۰ میکرومتر است و به عبارتی آن‌ها زبری در مقیاس میکرومتر-نانومتر دارند که مشابه برگ گل نیلوفر آبی، به علت حبس بسته‌های هوایی بین برآمدگی‌های میکرونی و نانومتری، خاصیت آب‌گریزی و دفع آب بسیار بالایی دارند. تصاویر ماکروسکوپی و میکروسکوپ الکترونی سطح برگ نیلوفر آبی برآمدگی‌های میکرومتری و نانومتری در سطح را نشان می‌دهند (شکل ۳). ناکامورا (Nakamura) و همکارانش [۶۶] در سال ۲۰۱۳ پس از آزمون‌های بسیار مشخص کردند که ساختار شیمیایی، غلظت، اندازه، توزیع اندازه‌ی ذرات، نحوه‌ی پراکنش و جهت‌گیری ذرات میکروسیلیکا در سامانه‌ی پلی‌سیلوکسان تأثیر مستقیمی روی ارتقای خواص پوشش نهایی دارد.

وانگ و همکارانش [۳۸] در سال ۲۰۱۵ تأثیر اعمال نانوذرات سیلیکای $R10$ و $8\text{A}200$ و میکروسیلیکا روی خواص مکانیکی پوشش سیلیکونی RTV (استحکام کششی (Tensile Strength)، درصد ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (Elongation at Break) و استحکام کششی در ۱۰۰ درصد ازدیاد طول (Tensile Strength at 100% Elongation) و همچنین مقاومت به پارگی) را مطالعه کردند. نتایج نشان دادند که اعمال ذرات سیلیکای میکرونی در پوشش‌های RTV نسبت به نانوذرات سیلیکا تأثیر کمتری در بهبود خواص مکانیکی پوشش داشت؛ اما اعمال نانوسیلیکا $R106$ تا مقدار بهینه (۳۰-۴۰ درصد وزنی) به‌دلیل سطح ویژه‌ی بالای نانوذرات اصلاح‌شده، سبب ارتقای خواص شد و اعمال نانوذرات بیش از مقدار بهینه سبب افت مقاومت کششی شد. اندازه‌ی ذرات $8\text{A}200$ از $R106$ بزرگ‌تر و سطح ویژه‌ی آن کمتر است، ازاین‌رو ارتقای خواص مکانیکی نمونه‌های حاوی $R106$

جدول ۱ نتایج آزمون مقاومت ردیابی نمونه‌های S1، S2 و S3 [۳۷].

نوع مخلوط	زمان مقاومت ردیابی (دقیقه)	بیشینه دمای مقاومت ردیابی (F°)
S1	۱۸۰	۱۳۳
S2	۲۴۰	۱۲۱
S3	۵۰	۱۰۲

مطابق نتایج، پوشش حاوی ۳۰ درصد نانوسیلیکا، زبری سطحی بالاتری داشت. همچنین نتایج آزمون نیم‌رخ‌سنج نوری (Opti-cal Profile Meter) و اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس آب سطح، حاکی از فوق-آب‌گریز شدن سطح پوشش سیلیکونی در حضور ۳۰ درصد نانوسیلیکا و دستیابی به زاویه‌ی تماس ۱۴۷° بود.

لیو (Liu) و همکارانش [۸۳] در سال ۲۰۲۳ در پژوهشی نوآورانه به معرفی نانوپوششی چندمنظوره برای بهبود عملکرد سطحی سیلیکون-لاستیک روی مفره‌های الکتریکی پرداختند. هدف اصلی این پژوهش، مقابله با مشکلات رایج مانند کاهش آب‌گریزی، تجمع بار سطحی و یخ‌زدگی بود که عملکرد پایدار مفره‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این روش، نانوذرات سیلیکا (SiO₂)، با FAS و KH550 اصلاح شدند تا انرژی سطحی کاهش یافته و پیوند بین نانوذرات و ماتریس سیلیکون-لاستیک تقویت شود. همچنین از KH560 برای اصلاح مولکولی زنجیره‌ی PDMS برای بهبود سازگاری آن با رزین اپوکسی (EP) استفاده شد، به‌طوری‌که KH560 به زنجیره‌ی PDMS متصل شد تا سازگاری آن با رزین اپوکسی افزایش یابد. پس از تهیه EP و PDMS اصلاح‌شده، نانوذرات اصلاح‌شده (F-SiO₂) به این مخلوط اضافه شدند. این محلول با استفاده از دستگاه فراصوت و هم‌زن مغناطیسی به‌صورت یکنواخت آماده شد. نهایتاً پوشش روی سطح افشاند و در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه پخت شد.

این پوشش توانست زاویه تماس سطح را به بیش از ۱۶۲° و تغییر غیر قابل بازگشت (Hysteresis) را به نزدیک صفر برساند، که نشان‌دهنده خاصیت ابرآب‌گریزی بسیار عالی آن است. تصاویر SEM این سطوح نشان دادند که ساختار میکرو-نانو سطحی ایجادشده روی سیلیکون-لاستیک سبب کاهش نیروی چسبندگی بین قطرات آب و سطح شده و خاصیت خودتمیزشوندگی را فراهم می‌کند.

لی (Li) و همکارانش [۸۴] در سال ۲۰۱۷، روشی ساده برای ایجاد سطحی فوق‌آب‌گریز بر پایه نانوذرات سیلیکا و کوپلیمر

و پراکنش مناسب این نانوذرات در محیط پلیمری تأیید شد. بر اساس نتایج کم‌ترین میزان کاهش زاویه‌ی تماس آب و کاهش آب‌گریزی پس از آزمون تخلیه‌ی بار کرونا با دوره‌های متفاوت، متعلق به نمونه‌ی NC و بیشترین تأثیرپذیری متعلق به نمونه‌ی PR است. تصاویر نمونه‌های PR، MC، NMC و NC بعد از ۹۶ ساعت در معرض-گذاری در مقابل تخلیه‌ی بار کرونا نشان دادند که هیچ اثری از شکست، حفره، سوراخ و نواحی جدا شده روی سطح NC وجود ندارد؛ به این ترتیب NC و در مراتب بعد MC و NMC بالاترین میزان مقاومت در مقابل با اعمال کرونا از خودش ارائه کردند. این امر نمایانگر عملکرد مناسب نانو و میکروذرات سیلیس روی رفتار پوشش سیلیکون-لاستیک است. به‌طور کلی، غلظت گروه‌های اکسیژن در اثر تخلیه‌ی کرونا روی سطح سیلیکون-لاستیک افزایش پیدا می‌کند و گروه‌های آب‌دوست و قطبی سیلانول روی سطح PDMS ظاهر می‌شوند. گروه‌های آب‌گریز CH₃- متعلق به PDMS در شرایط اکسایش به CH₂- و Si-CH₂OOH و سپس Si-CH₂OH تبدیل می‌شوند. به‌عنوان نتیجه‌گیری می‌توان گفت که نانوذرات سیلیکا سبب ارتقای مقاومت سیلیکون-لاستیک به اعمال کرونا می‌شوند.

خان (Khan) و همکارانش [۳۷] در سال ۲۰۱۷ تأثیر اعمال میکرو و نانوذرات سیلیکا در پوشش سیلیکون-لاستیک دوجزئی RTV (شامل ۷۰ درصد PDMS و ۳۰ درصد EPDM) را بررسی کردند. به این ترتیب سه نوع پوشش S1 (سیلیکون-لاستیک خالص)، S2 (سیلیکون-لاستیک حاوی ۱۵ درصد وزنی میکرو سیلیکا) و S3 (سیلیکون-لاستیک حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا) با استفاده از فرایند فراصوت و آسیاب دوغلتکی (Two Roll Mill) برای ارزیابی ساخته شدند. نتایج آزمون مقاومت ردیابی این پوشش‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

نتایج حاکی از آن است که مقاومت ردیابی نمونه‌ی S2 حدود ۲۴۰ دقیقه بود؛ درحالی‌که نمونه‌ی S1 و S2 به ترتیب تنها ۱۸۰ و ۵۰ دقیقه در مقابل مقاومت ردیابی (۲/۷۵ kV) و مقاومت به فرسایش ولتاژ اولیه‌ی مقاومت ردیابی (۲/۷۵ kV) و مقاومت به فرسایش نمونه‌ی S2 که حاوی مخلوط رزین سیلیکون و میکروذرات سیلیکا بود، نسبت به نمونه‌ی خالص و حتی نسبت به نمونه‌ی حاوی ذرات نانوسیلیکا بیشتر است. از این رو نتیجه گرفته شد که اعمال میکروذرات سیلیکا اثر بیشتری در ارتقای خواص پوشش سطح مفره داشته است.

گو (Guo) و همکارانش در سال ۲۰۱۷ تأثیر اعمال نانوسیلیکا (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی) در رزین سیلیکونی تک‌جزئی را روی زبری سطح پوشش‌ها با استفاده از AFM بررسی کردند.

دی‌یدید (Methylene (Diiodide) اندازه‌گیری شد و این مقدار برای سطح فوق‌آب‌گریز معادل $5/99 \text{ mJ/m}^2$ و برای سطح RTV سیلیکون-لاستیک $25/48 \text{ mJ/m}^2$ به دست آمد. به این ترتیب زبری سطحی در ریزساختار و انرژی سطحی پایین ترکیب شیمیایی فلئورینه منجر به خاصیت فوق‌آب‌گریزی پوشش نهایی شد. روی سطح فوق‌آب‌گریز و سطح RTV سیلیکون-لاستیک، رفتار الکتروهیدرودینامیکی با گذاشتن قطرات آب با حجم کنترل‌شده روی مرکز سطح و با استفاده از اعمال میدان الکتریکی با فرکانس 50 Hz در امتداد سطح آزمایش شد و رفتار قطره با استفاده از دوربین با افزایش میدان الکتریکی ثبت شد. از ذرات KMnO_4 رس و شن و ماسه به عنوان مواد محلول در آب و غیرمحلول در آب برای انجام آزمایش خود تمیزشوندگی برای ارزیابی امکان خود تمیزشوندگی سطح فوق‌آب‌گریز تهیه شده تحت میدان الکتریکی استفاده شد. قبل و پس از گذاشتن قطره‌ی آب روی سطح فوق‌آب‌گریز، مقدار آلودگی سطحی اندازه‌گیری شد و اثر خود تمیزشوندگی سطح بررسی شد.

برای انجام این آزمون، دو الکتروود مسی استوانه‌ای درون مفره‌ی پوشش داده‌شده قرار گرفتند که یکی از آن‌ها به منبع ولتاژ متناوب (ولتاژ: 50 kV) و دیگری به زمین متصل شد. قطره‌ی آب یون‌زدوده به حجم $40 \mu\text{L}$ با رسانایی S/Mm روی مرکز سطح نمونه‌های پوشش داده‌شده ریخته شد. ولتاژ اعمالی به‌طور یکنواخت با نرخ 1 kV/s افزایش یافت تا قطره آب شروع به ناپایداری ایستا و حرکت کرد. مطابق نتایج مشخص شد که ابتدا، قطره آب روی پوشش سیلیکون-لاستیک RTV به شکل نیم‌کره همانند ایستاده بود؛ اما حین اعمال میدان الکتریکی خارجی و با افزایش آن، قطره شروع به ارتعاش کرده و قطره در جهت میدان الکتریکی کشیده شده و در دو سر آن برآمدگی ایجاد شد. در میدان الکتریکی $3/2 \text{ kV/cm}$ ، قطره‌ی آب ناپایدار شده و در نهایت، قطره آب تحت میدان الکتریکی به چند قسمت تقسیم شد. این نتایج نشان داد که خاصیت آب‌گریزی سطح با افزایش میدان الکتریکی به آرامی تغییر کرده، کاهش یافت. این درحالیست که قطره آب روی سطح فوق‌آب‌گریز شکل کروی خود را حفظ کرده و با اعمال میدان الکتریکی، دچار لرزش و تغییر شکل و در نهایت در میدان الکتریکی حدود kV/cm $2/7$ ، شروع به لغزش کرد. به این ترتیب رفتار قطره آب تحت میدان الکتریکی، روی سطح فوق‌آب‌گریز دارای حرکت کاملاً خودبه‌خودی و جلورونده بود؛ درحالی‌که روی سطح RTV سیلیکون-لاستیک تمایل به کشیده‌شدن و تقسیم‌شدن داشت. رفتار الکتروهیدرودینامیکی قطره‌ی آب روی سطوح به پدیدگی قطبش و بخش الکتریکی (Polarization and Electrification)

پرفلئوروآلکیل متاکریلیک (Perfluoroalkyl Methac-) (PMC) (rylic Copolymer) را طراحی کردند. برای تهیه‌ی این پوشش، ابتدا محلول آب‌گریز با انحلال 5 میلی‌لیتر از PMC در 50 میلی‌لیتر استیک اسید در دمای اتاق به مدت 10 min به دست آمد. سپس نانوذرات سیلیکای آب‌گریز درون اتیل الکل به مدت 10 دقیقه با استفاده از حمام فراصوت پراکنده شدند. سپس نانوذرات سیلیکای پراکنده‌شده و محلول PMC با هم مخلوط و به مدت 1 ساعت فراصوت شدند. در ادامه پس از آماده‌سازی، محلول نهایی روی سطح با ضخامت حدود $0/05 \pm 0/01$ میلی‌متر اعمال شدند و به مدت 2 ساعت در دمای 120 و 24 ساعت در دمای اتاق قرار گرفتند. همچنین از پوشش RTV سیلیکون-لاستیک صنعتی با رنگ قرمز نیز استفاده شد. تصاویر FE-SEM سطح فوق‌آب‌گریز و سطح RTV سیلیکون-لاستیک نشان دادند که سطح فوق‌آب‌گریز تهیه‌شده، میکروساختار مرجانی با زبری در حدود $1-0/5$ میکرومتر را ارائه می‌کند. به‌علاوه در بزرگ‌نمایی بالاتر در میکروساختار مرجانی، نانوذرات دیده می‌شود. همچنین بین مرجان‌گون‌ها، بسته‌های هوا محبوس می‌شوند که به بهبود خاصیت آب‌گریزی کمک بسیاری می‌کنند. این درحالی است که پوشش RTV سیلیکون-لاستیک سطح صافی را از خود نشان داد. طیف‌سنجی اشعه‌ی ایکس (EDS) سطح فوق‌آب‌گریز نشان داد که عناصر C ، O ، Si و F با نسبت وزنی $1/54:24/6:11/1:9/0$ روی سطح موجود بوده‌اند. حضور عنصر F نمایانگر اصلاح نانوذرات سیلیس با پلیمر فلورینه است که به کمک آن انرژی سطحی پایین آمده است. عناصر C ، O ، Si با نسبت وزنی $43/2:28/1:26/7$ روی سطح پوشش RTV سیلیکون-لاستیک بر اساس طیف EDS گزارش شدند. ریزساختار سه‌بعدی و زبری سطح فوق‌آب‌گریز و سطح RTV سیلیکون-لاستیک با استفاده از آزمون AFM بررسی شد. مطابق نتایج، ارتفاعات قله‌ها در سطح فوق‌آب‌گریز بین $1/6$ تا $1/7$ میلی‌متر و میزان زبری سطحی آن بر حسب محاسبات 373 نانومتر به دست آمد؛ درحالی‌که ارتفاعات قله‌ها برای پوشش RTV سیلیکون-لاستیک بین 40 تا 90 نانومتر با زبری سطحی $8/1$ نانومتر بود. نتایج اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس آب با سطح نشان داد که سطح فوق‌آب‌گریز زاویه‌ی تماس آب $160/40^\circ$ و زاویه‌ی لغزش کمتر از 10° داشت؛ درحالی‌که زاویه‌ی تماس قطره آب برای سطح RTV سیلیکون-لاستیک $105/8^\circ$ و زاویه‌ی لغزش آن حدود 21° بود. اگر زاویه‌ی لغزش (Inclination) کمتر از 10° باشد، قطره‌ی آب می‌تواند به راحتی روی سطح بلغزد. به‌علاوه، انرژی آزاد سطحی ($\text{Surface Free Energy}$) (SFE) دو سطح با استفاده از آب دی‌ونیزه و متیلن

جریان نشتی کم، حفظ آب‌گریزی بالا و مقاومت فرسایشی بالایی داشت. جریان نشتی کم نمونه Si-R-2 با افزایش مقاومت سطحی ناشی از حضور نانوذرات سیلیکا تفسیر شد؛ چراکه این ذرات با کاهش جذب رطوبت در سطح، از ایجاد جریان نشتی روی سطح ممانعت کردند. به‌علاوه نانوذرات سیلیکا در Si-R-2 سبب ایجاد پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های سیلانول و زنجیره‌های سیلیکونی و در نتیجه پایداری ساختار شیمیایی و کاهش اکسایش شدند که این نتایج با آزمون FTIR نیز تأیید شد. همچنین آن‌ها بیان کردند که نانوذرات سیلیکا با ایجاد تعاملات قوی‌تر میان پرکننده‌ها و سیلیکون-لاستیک، منجر به پایداری شیمیایی و بهبود خواص سطحی پوشش شد.

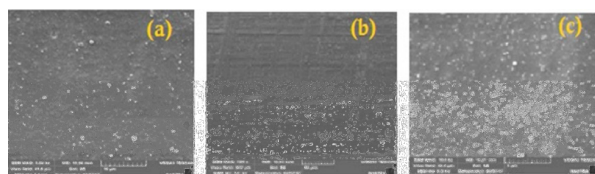
۴ بهبود عملکرد با اعمال مخلوط ذرات سیلیکا و دیگر ترکیبات اکسید معدنی

جهرمی (Jahromi) و همکارانش [۱۷] در سال ۲۰۰۸ تأیید کردند که ضخامت پوشش‌های سیلیکون-لاستیک RTV تأثیر مستقیمی روی عملکرد الکتریکی مقرر دارد. همچنین اعمال نانوسیلیکا مقاومت به سایش و دوده خاصیت آب‌گریزی پوشش سیلیکونی را ارتقا می‌دهد.

فرهنگ (Farhang) و همکارانش [۸۶] در سال ۲۰۰۹ اثبات کردند که نانوذرات سیلیکا عملکرد پوشش را ارتقا می‌دهد به‌طوری‌که، مقدار ATH مورد نیاز از ۷۰ pph به ۳۵ pph برای دستیابی به عملکرد ثابت، کاهش پیدا می‌کند.

سید مهدی (Seyedmehdi) [۲۷] در سال ۲۰۱۱، تأثیر محتوای افزودنی‌های آب‌گریز نانوسیلیکا و ذرات فلوئورینه‌شده روی آب‌گریزی پوشش سیلیکون-لاستیک RTV را بررسی کرد. وی مشاهده کرد که با افزایش ۴۰ درصد وزنی افزودنی‌ها به رزین سیلیکونی زاویه‌ی تماس از ۱۰۵° تا ۱۵۲° افزایش و زاویه‌ی لغزش از ۲۲ به ۳ کاهش داشت. افزودن بیش از ۴۰ درصد وزنی نانوذره در پوشش سیلیکونی به‌دلیل عدم پراکنش مناسب ناممکن بود. به‌علاوه مشاهده کرد که با افزودن ۴۰ درصد وزنی نانوکلسیم کربنات (NC) و دانه‌های شیشه‌ای اصلاح شده (G) زاویه‌ی تماس از ۱۰۵ تا ۱۲۵ و زاویه‌ی لغزش از ۲۲ تا ۱۰ کاهش داشت. همچنین در این مطالعه نشان داده شد که با اعمال ۲۰ درصد وزنی مخلوط نانوکلسیم کربنات و نانوسیلیکا، بالاترین زاویه‌ی تماس و کم‌ترین زاویه‌ی لغزش به‌دست آمد. به‌علاوه در آزمایش‌هایی دیگر، بیشترین زاویه‌ی تماس (۱۵۰°) از اعمال ۳۰ درصد وزنی ذرات فلوئورینه‌شده و ۲۰ درصد وزنی نانوکلسیم کربنات در پوشش سیلیکون-لاستیک به‌دست آمد. در مطالعه‌ی دیگری که توسط سیدمهدی [۲۷] در سال ۲۰۱۱

(Phenomenon) قطرات آب ارتباط دارد. به‌عنوان نتیجه‌گیری کلی، تفاوت رفتار الکتروهایدرودینامیکی سطح فوق‌آب‌گریز و سیلیکون-لاستیک RTV، از ریزساختار و انرژی آزاد سطحی دو سطح ناشی می‌شود. سطح فوق‌آب‌گریز از ترکیبات با انرژی آزاد سطحی پایین ساخته شده که نیروی جاذب بین آن‌ها و قطره‌ی آب بسیار کم است. همچنین اثر کاهش کشیده‌شدن قطره در سطوح فوق‌آب‌گریز با قانون گرانیوی نیوتن توضیح داده شد. برای آزمایش، مقداری از ذرات KMnO_4 برای شبیه‌سازی آلودگی‌های محلول، روی سطوح مورد نظر پاشیده شدند و رفتار آن‌ها در حین اعمال میدان الکتریکی بررسی شد. مشخص است که ذرات در قطره حل شده و ارغوانی رنگ شدند. سپس قطره به موازات میدان الکتریکی اعمالی حرکت کرده و تیره‌تر می‌شود. مشخص است که قطره ذرات را در طول مسیر خود به درون خود می‌کشد و مسیر را تمیز می‌کند و پس از پاک‌سازی از لبه‌ی سطح خارج می‌شود. این اثر به‌طور مشابه با ذرات شن و رس با رنگ‌های سیاه و زرد تکرار شد. با اعمال میدان الکتریکی، قطره‌ی آب روی سطح فوق‌آب‌گریز ذرات را به درون خود جمع کرده و آن‌ها را با خود می‌برد. به این ترتیب قطره آب در تحت میدان الکتریکی توانست ذرات محلول در آب و هم ذرات غیر محلول در آب را جمع‌آوری کند که این امر بیانگر رفتار خودتمیزشوندگی پوشش فوق‌آب‌گریز است. آمین (Amin) و همکارانش [۸۵] در سال ۲۰۱۸، تأثیر اعمال ترکیبی از نانوسیلیکا و میکروسیلیکا به پوشش سیلیکون-لاستیک را بررسی کردند و متوجه شدند که می‌توان خواص مقاومتی و عملکردی مقررهای ولتاژ بالا را با این روش ارتقا و طول عمر مقرر را افزایش داد. در این مطالعه، نمونه‌های Si-R-0 (سیلیکون لاستیک خالص)، Si-R-1 (سیلیکون لاستیک حاوی ۱۵ درصد وزنی میکروسیلیکا) و Si-R-2 (سیلیکون لاستیک حاوی ۱۰ درصد وزنی میکروسیلیکا و ۵ درصد وزنی نانوسیلیکا) بر پایه‌ی سیلیکون-لاستیک RTV-615 تهیه شدند. در این راستا، پرکننده‌ها به سیلیکون-لاستیک اضافه و مخلوط شدند. بعد از افزودن عامل پخت (RTV-615-B)، پراکنش با دستگاه فراصوت انجام شد. پس از قالب‌گیری، ۲۴ ساعت در دمای اتاق و سپس ۴ ساعت در دمای ۹۰ °C پخت شدند. در نهایت نمونه‌ها تحت شرایط تسریع شده شامل تابش نور فرابنفش، باران اسیدی، حرارت و مه نمکی به مدت ۹۰۰۰ ساعت قرار گرفتند. تصاویر SEM سطح Si-R-2 کم‌ترین فرسایش و تخریب را نشان دادند، در حالی که Si-R-0 بالاترین میزان تخریب را داشت. همچنین نتایج نشان داد که افزودن مخلوط نانوسیلیکا و میکروسیلیکا به سیلیکون-لاستیک عملکرد پوشش را ارتقا داد. نمونه Si-R-2 زاویه تماس آب بالا،



شکل ۴ تصویر SEM سیلیکون-لاستیک‌های حاوی (a): ۵ درصد پرکننده SiO_2 ; (b): ۵ درصد پرکننده ZnO و (c): ۵ درصد مخلوط پرکننده‌های $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ [۸۷].

پیدا کرد. بر حسب نتایج، تأثیر تخریبی تابش نور فرابنفش روی پوشش‌ها بیشتر بوده است، چرا که بیشترین میزان کاهش زاویه‌ی تماس در اثر پیرشدگی حاصل از تابش رخ داده است (ترتیب اثر تخریبی: تابش نور فرابنفش < حرارت < آب جوش). تصاویر SEM سطح پوشش پس از تخریب توسط تابش نور فرابنفش، آب جوشان و اعمال حرارت موید این هستند که در طی این روش‌های تخریبی، زبری سطح به‌خصوص سطح در معرض تابش نور فرابنفش، افزایش پیدا کرده است. ایجاد زبری و افزایش ناهمواری روی سطح این پوشش‌ها با همان ترتیب (تابش نور فرابنفش < حرارت < آب جوش) پس از انجام آزمون‌های مذکور نیز توسط آزمون AFM تأیید شد.

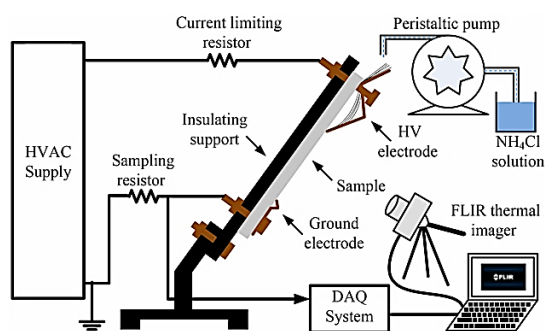
قوس (Ghouse) و همکارانش [۸۷] در سال ۲۰۱۷ اثر اعمال نانوذرات سیلیکا (SiO_2)، ZnO و مخلوط آن‌ها با درصد وزنی ۵٪ را روی خواص پوشش سیلیکون-لاستیک دو جزیی پخت‌شونده در کوره (عامل پخت: دی‌کیومیل پروکسید) بررسی کردند. مقاومت حجمی سیلیکون خالص $2 \times 10^{-14} \text{ mho.cm}$ ، درصد ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست آن ۲۸۰٪، مقاومت کششی آن ۷۴۷ psi و ثابت دی‌الکتریک نسبی آن ۳/۶۷ بود. نانوذرات برای افزایش مقاومت ردیابی به پلیمر افزوده می‌شود. پس از اعمال، پوشش رزین سیلیکونی در دمای 180°C به‌مدت ۲۰-۱۰ دقیقه و سپس در 200°C به‌مدت ۴ ساعت پخت شد. تصویر SEM پوشش سیلیکون-لاستیک حاوی نانوذرات SiO_2 و ZnO در شکل (۴) نشان داده شده‌اند.

در آزمون مقاومت ردیابی (IPT) طرح و میزان جریان نشی قبل و بعد از تشکیل قوس خشک (Dry band) در ولتاژ ثابت kV تعیین شد. نتایج نشان داد که جریان نشی نمونه‌های حاوی نانوسیلیکا نسبت به نمونه‌ی بدون خالص شدیداً کاهش پیدا کرد؛ ولی عمق فرسایش و طول مقاومت ردیابی نمونه‌های حاوی ۵ درصد SiO_2 و ZnO کمترین مقدار را به‌ترتیب معادل ۰/۴ و ۳۴ میلی‌متر داشت (شکل ۵). قبل و پس از آزمون مقاومت ردیابی، زاویه‌ی تماس آب برای بررسی رفتار آب‌گریزی سطح گرفته شد و نتایج نشان دادند که میزان کاهش زاویه‌ی تماس برای سیلیکون-لاستیک خالص، نمونه‌ی حاوی ۵٪ SiO_2 ،

انجام شد، تأثیر اعمال افزودنی‌های آب‌گریز (نانوسیلیکا و ذرات فوق‌فلوئورینه‌شده) به پوشش‌های فلوئورو پلی‌یورتان-سیلیکون لاستیک بررسی شد. نتایج نشان داد که در این پوشش دوجزیی، تنها نانوذرات سیلیکا (۴۰ درصد وزنی) توانستند سطح فوق‌آب‌گریز با زاویه‌ی تماس 148° را ایجاد کند، درحالی‌که زاویه‌ی تماس پوشش حاوی ۴۰ درصد وزنی ذرات فلوئورینه شده حداکثر به 125° رسید. مشاهده شد که با افزودن ۴۰ درصد وزنی کلسیم کربنات و دانه‌های شیشه‌ای اصلاح‌شده به این نوع پوشش، زاویه‌ی تماس به 125° رسید. ازاین‌رو اثبات شد که اعمال نانوسیلیکای آب‌گریز در فوق‌آب‌گریز کردن سطح، بسیار بالاتر از افزودن ذرات فلوئورینه‌شده است.

گوش و همکارانش [۷۶] در سال ۲۰۱۵ به نسبت بهینه‌ی وزنی سیلیکون-لاستیک به EVA معادل ۶۰ به ۴۰، نانوسیلیکا را در درصدهای مختلف حداکثر تا ۱۲ phr افزودند. نتایج نشان دادند که اعمال نانوسیلیکا تا ۶ phr به مخلوط PDMS/EVA حاوی ATH (100 phr)، منجر به افزایش مدول، درصد ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و استحکام کششی در آزمون تنش-کرنش (Stress-strain) شد. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات تا ۶ phr، ثوابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین به‌علت کاهش تحرک‌پذیری و قطبیت زنجیره‌های پلیمر، کاهش پیدا کرد. به‌علاوه، با افزودن نانوذره به مقدار ۶ phr، بالاترین مقاومت سطحی تا $2/5 \times 10^{15} \text{ ohm.cm}$ و بالاترین زاویه‌ی تماس در حدود 116° حاصل شد. همچنین نتایج آزمون مقاومت ردیابی نشان داد که با افزایش مقدار نانوسیلیکا از صفر تا ۶ phr، ولتاژ مقاومت ردیابی از ۲۸ kV تا ۳۳ kV افزایش پیدا کرد، ولی با افزایش بیشتر تا ۱۲ phr به ۳۱ kV رسید.

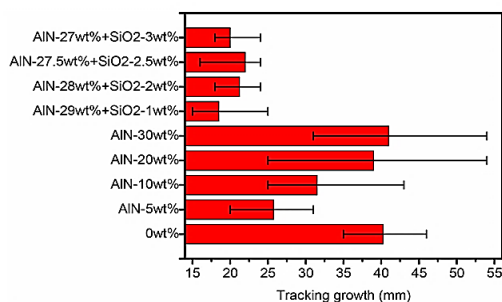
مشاهده شد با اعمال نانوذرات سیلیکا بیش از ۶ phr تا ۱۲ phr، خواص نهایی به‌علت ایجاد کلوخه‌ها و عدم پخش مناسب نانوذرات، افت کردند. ازاین‌رو عملکرد مفره‌های پوشش داده‌شده با مخلوط PDMS-EVA (۴۰-۶۰) حاوی ATH و ۶ phr نانوسیلیکا مناسب گزارش شد. در ادامه، تأثیر عوامل مخرب روی عملکرد پوشش بهینه بررسی شد. مشاهده شد که در اثر تابش نور فرابنفش و اعمال عوامل مخرب، نقص‌ها و حفرات میکرونی در سطح و داخل حجم عایق به وجود می‌آید که ولتاژ شکست را به مقدار چشمگیری کاهش می‌دهد. این نتیجه توسط اندازه‌گیری مقاومت سطحی نمونه‌ها در طول آزمون‌های تسریع‌یافته‌ی غوطه‌وری در آب جوش، حرارت‌دهی و تابش نور فرابنفش گرفته شد؛ به‌طوری‌که مقاومت سطحی از مقدار اولیه‌ی $2/5 \times 10^{15} \text{ ohm.cm}$ تا $2/3 \times 10^{15} \text{ ohm.cm}$ ، $1/3 \times 10^{15} \text{ ohm.cm}$ و $1/1 \times 10^{15} \text{ ohm.cm}$ به‌ترتیب کاهش



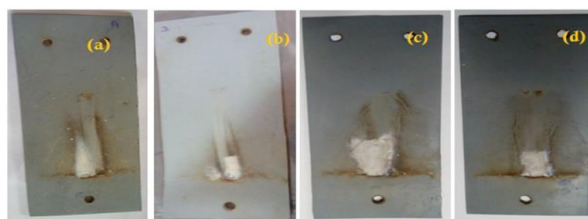
شکل ۶ تنظیمات آزمایش برای آزمون IPT [۸۸].

مکانیکی و حرارتی نمونه‌ها فراهم می‌کند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که طول مسیر مقاومت ردیابی و عمق فرسایش در نمونه‌های حاوی پرکننده‌های میکرونی AIN و نانویی SiO_2 به‌طور قابل توجهی کمتر از نمونه‌های بدون پرکننده یا تنها حاوی AIN بود. کاهش در طول مسیر مقاومت ردیابی و جرم فرسایش‌یافته، که در شکل‌های ۷ و ۸ به‌ترتیب نمایش داده شده است، بهبود قابل توجهی را در مقاومت الکتریکی، مکانیکی و حرارتی این ترکیبات نشان می‌دهد. این عملکرد به‌دلیل خواص بهبودیافته‌ی حرارتی این مواد است که فرایند تخریب سطح را کاهش داده و از پیشرفت فرسایش جلوگیری می‌کند.

در بررسی جریان نشتی، نتایج نشان داد که در نمونه‌های حاوی پرکننده‌های ترکیب میکرون و نانو، جریان نشتی به‌طور معناداری کمتر بود. این در حالی است که نمونه‌های بدون پرکننده یا حاوی ۳۰ درصد وزنی AIN جریان‌های نشتی بالاتری داشتند. این یافته که به وضوح در شکل ۹ ارائه شده است، نشان‌دهنده کاهش فعالیت‌های تخریبی مانند قوس الکتریکی نواری در این نمونه‌ها است. جریان نشتی پایین‌تر در نمونه‌های ترکیبی نشان می‌دهد که ساختار این کامپوزیت‌ها توانسته است اثرات تخریبی قوس‌های الکتریکی و افزایش دما را به‌طور موثری

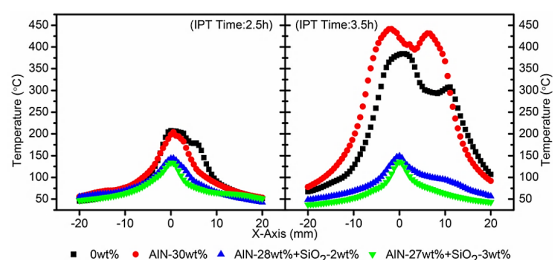


شکل ۷ رشد فیزیکی مسیر مقاومت ردیابی در پایان آزمون مقاومت ردیابی صفحه مایل [۸۸].

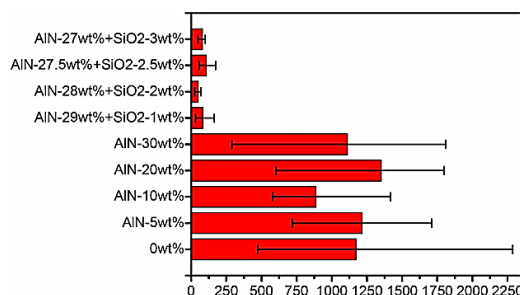


شکل ۵ تصویر نمونه‌های سیلیکون-لاستیک‌های حاوی (a): بدون پرکننده، (b): ۵ درصد پرکننده SiO_2 ، (c): ۵ درصد پرکننده ZnO و (d): ۵ درصد مخلوط پرکننده‌های $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ [۸۷].

نمونه‌ی حاوی ۵٪ وزنی ZnO و نمونه‌ی حاوی ۵٪ وزنی SiO_2 و به‌ترتیب $59/7^\circ$ ، $34/2^\circ$ و 33° و $14/1^\circ$ بود. به این ترتیب حفظ خاصیت آب‌گریزی پوشش حاوی نانوذرات ZnO و SiO_2 حداکثر و جریان نشتی آن حداقل بود. مقایسه‌ی خواص مکانیکی پوشش‌ها حاکی از این هستند که پوشش حاوی نانوذرات ZnO، بیشترین مقاومت کششی و سختی را داشته است؛ اما درصد ازدیاد طول در نقطه شکست در حضور پرکننده ZnO و SiO_2 معادل ۱۴۳٪ بالاترین مقدار بوده است. طریق نظیر و همکاران [۸۸] در سال ۲۰۱۸ مطالعاتی انجام دادند که در آن‌ها به بررسی مقاومت ردیابی، فرسایش و توزیع گرمایی در کامپوزیت‌های سیلیکون-لاستیک پر شده با ترکیب ذرات میکرونی آلومینیوم‌نیتريد (AIN) و نانوذرات سیلیکا (SiO_2) پرداخته شد. این پژوهش به دنبال بهبود عملکرد پوشش‌های سیلیکون-لاستیک در برابر تخریب‌های حرارتی و مکانیکی در محیط‌های ولتاژ بالا بود. برای تهیه نمونه‌ها، AIN با ابعاد ۵ تا ۱۰ میکرومتر و نانوذرات سیلیکا (SiO_2) با ابعاد ۲۰ نانومتر به RTV-۶۱۵ به‌عنوان ماتریس اصلی اضافه و با هم‌زن مکانیکی و دستگاه فراصوت در آن پراکنده شدند. در نهایت پس از قالب‌گیری، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و سپس ۳۰ دقیقه در دمای 150°C پخت شدند. برای انجام آزمون مقاومت ردیابی و فرسایش، ولتاژ اولیه ۳ کیلوولت به نمونه‌ها اعمال شد و با نرخ افزایش ۰/۲۵ کیلوولت در ساعت برای مدت ۲۴۰ دقیقه ادامه یافت. محلول آلاینده کلرید آمونیوم با رسانایی mS/cm ۲/۵۰ به‌وسیله پمپی با نرخ جریان ۰/۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه به‌طور یکنواخت روی نمونه‌ها پاشیده شد. جریان نشتی نیز با استفاده از مقاومت ۱۰۰ اهمی ثبت و داده‌های مربوط به ولتاژ و جریان هر نیم‌ساعت پردازش شد. برای بررسی توزیع حرارت در طول آزمون، از تصاویر فروسرخ نمایش‌داده‌شده در شکل ۶ استفاده شد. هدف این آزمایش، شبیه‌سازی شرایط تخریب تسریع‌شده و ارزیابی عملکرد نمونه‌ها در برابر مقاومت ردیابی، فرسایش و تجمع حرارت بود که داده‌های به‌دست‌آمده مبنایی برای تحلیل



شکل ۱۰ توزیع حرارتی در امتداد منطقه مستطیلی نمونه‌ها با توجه به زمان IPT [۸۸].



شکل ۸ جرم فرسایش یافته فیزیکی در پایان آزمون tracking صفحه مایل [۸۸].

۱۲۰۰ گزارش شد.

وانگ (Wang) و همکارانش [۶۵] در سال ۲۰۰۶، با اعمال 10° نانوذرات TiO_2 در سیلیکون-لاستیک، پوشش فوق‌آب‌گریزی که خواص آب‌گریزی خود را پس از پنج روز غوطه‌وری در اتانول و استون حفظ می‌کند، ساختند. تغییرات زاویه‌ی تماس و هیستریسیس زاویه‌ی تماس در مقادیر مختلف pH و در زمان‌های مختلف بررسی شد. نتایج نشان دادند که زاویه‌ی تماس نمونه‌ها بین 150° تا 170° متغیر بوده است و زاویه‌ی تماس برای نمونه‌ی غوطه‌ور شده در محلول با ضریب هدایت 30 پس از 800 ساعت غوطه‌وری به‌علت رسوب NaCl کاهش زیادی داشته است. همچنین مشاهده شد که تمام نمونه‌های غوطه‌ور در محلول‌های فوق، خاصیت فوق‌آب‌گریزی خود را پس از 922 ساعت حفظ کردند؛ اما تغییر غیر قابل بازگشت زاویه‌ی تماس پس از 922 ساعت غوطه‌وری مداوم از 1 به 2 (pH: ۷)، از $3/7$ به $2/7$ (pH: ۲)، از 11 به $12/7$ (pH: ۴) و از 2 به $9/3$ (pH: ۱۲) افزایش داشت.

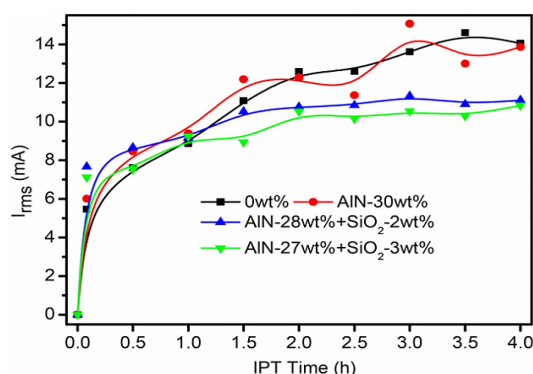
چرنی (Cherney) و همکارانش [۴۱] در سال ۲۰۱۳ اثبات کردند که با کاهش اندازه‌ی ذرات پرکننده‌های معدنی، مقاومت به فرسایش پوشش‌های سیلیکون-لاستیک RTV افزایش می‌یابد. تأثیر اعمال نانوذرات MgO و ZnO روی خواص الکتریکی و مکانیکی پوشش‌های سیلیکونی توسط سوناندا (Sunanda) و همکارانش [۱۱] در سال ۲۰۱۶ بررسی شد. این دو نوع نانوذره در درصدهای وزنی ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد به رزین سیلیکون حاوی ATH افزوده و پراکنده شدند. مقاومت این نمونه‌ها توسط آزمون مقاومت ردیابی صفحه مورب (Inclined Plane Tracking) و فرسایش (Erosion Test) در حضور محلول آب‌نمکی با رسانایی 33 mS جهت شبیه‌سازی آلودگی محیطی بررسی شد. همچنین آزمون پیری (Aging Test) شتاب‌یافته با در معرض‌گیری مقابل تابش نور فرابنفش به‌مدت 100 ساعت (شدت لامپ 300 Watt بر روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان دادند که با اعمال و افزایش درصد هر دو نانوذره مقاومت

کنترل کند. در تحلیل توزیع حرارتی، تصاویر فروسرخ نشان دادند که در نمونه‌های حاوی ترکیب میکرون و نانو، گرما به‌طور یکنواخت‌تری توزیع شده و تجمع گرمایی در آن‌ها به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافته است.

دماهای ثبت‌شده در نمونه‌ها به‌ترتیب برای نمونه‌های بدون پرکننده، حاوی 30 درصد وزنی AlN، ترکیب $\text{AlN-}28\% + \text{SiO}_2-2\%$ و $\text{AlN-}27\% + \text{SiO}_2-3\%$ برابر با 384°C ، 440°C ، 448°C و 132 بود. این کاهش دما که در شکل ۱۰ نیز به تفصیل نشان داده شده است، به‌دلیل انتقال حرارت بهبودیافته در نمونه‌های ترکیبی است که تجمع حرارت را در نقاط تخریب‌پذیر محدود کرده است.

۵ بهبود عملکرد با اعمال نانو و میکروذرات اکسید معدنی

میر (Meyer) و همکارانش [۳۹] در سال ۲۰۰۴ بیان کردند که اعمال مقدار بهینه‌ی ATH در پوشش سیلیکون-لاستیک RTV مقاومت ردیابی، مقاومت الکتریکی و سایش را بالا می‌برد؛ ولی در ATH در پوشش به‌تنهایی نمی‌تواند سطح فوق‌آب‌گریز ایجاد کند، به‌طوری‌که زاویه‌ی تماس آب بر روی این پوشش کمتر از



شکل ۹ جریان نشتی نمونه‌ها پس از یک دوره‌ی کامل IPT [۸۸].

ردیابی و مقاومت فرسایشی بهبود پیدا کرد. همچنین، نمونه‌ی حاوی ۱۰ درصد وزنی MgO کم‌ترین میزان حساسیت را نسبت به آزمون‌های پیرشدگی نشان داد و بالاترین مقاومت به مقاومت ردیابی را ارائه کرد؛ به‌طوری‌که توانست به‌مدت ۶ ساعت در مقابل ولتاژ ۴/۵ kV مقابله کند. همچنین مطالعات نشان دادند که تمامی نمونه‌های حاوی ذرات MgO و ZnO خاصیت آب‌گریزی خود را حتی پس از ۲۴ ساعت در معرض نور فرابنفش، حفظ کردند. به‌علاوه مشاهده شد که استحکام کششی و درصد ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست با اعمال نانوذرات MgO و ZnO به پلیمر، کاهش ولی سختی آن افزایش پیدا کرد.

کومار (Kumar) و همکارانش [۳۶] در سال ۲۰۱۵ تأثیر افزودن نانوذرات باریوم تیتانات (BaTiO₃) (Nano-sized Barium Titanate) در درصد‌های حجمی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد روی رفتار مقاومت ردیابی و تخریب پوشش سیلیکون-لاستیک RTV دوجزئی (رزین: RTV8112 و جز شبکه‌ای‌کننده: RTV9858) را بررسی کردند. نانوذرات باریوم تیتانات پس از فراصوت در اتانول، به مخلوط رزین افزوده و با اختلاط مکانیکی هم زده شد و در نهایت RTV9858 به مخلوط افزوده شد. مخلوط روی سطح اعمال و پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در دمای محیط، پخت شد. آزمون مقاومت ردیابی صفحه مورب (IPT) با شیب ۴۵° در ولتاژهای ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ و آزمون فرسایش در آب جوشیده محتوی آمونیوم کلرید ((Ammonium Chloride) و ایزواوکتیل فنوکسی پلی‌اتوکسی اتانول ((Isooc-NH₄Cl)) و ایزواوکتیل فنوکسی پلی‌اتوکسی اتانول ((tylphenoxypolyethoxyethanol)) (به‌عنوان عامل ترکننده‌ی غیریونی) به‌عنوان آلودگی طی ۴ هفته روی نمونه‌ها انجام شدند. همچنین آزمون تخلیه‌ی بار سطحی با استفاده از سامانه‌ی الکترودی IEC (ولتاژ: ۱۲ kV، فرکانس: ۵۰ هرتز، مدت: ۱۸ ساعت) صورت گرفت. نتایج نشان داد که تخریب مقاومت ردیابی پوشش سیلیکون خالص از ۲/۵ kV آغاز شد؛ اما پوشش حاوی نانوذرات تا ۳/۵ kV مقاومت کرد که این امر به ممانعت نانوذرات از تشکیل مسیر مقاومت ردیابی ارتباط داده شد. مطابق با نتایج حاصله، سطح سیلیکون-لاستیک خالص بعد از آزمون IPT کاملاً تخریب شد، چراکه عمق حفرات سطحی آن بسیار زیاد شده است؛ درحالی‌که حفرات و عمق آن‌ها در نمونه‌ی حاوی نانوذره کم‌تر است و فرسایش کمتری در آن رخ داده است (میانگین زبری بعد از ۱۸ ساعت تخریب در نمونه‌ی خالص: ۴/۵۳ μm و در نمونه‌ی حاوی نانوذرات ۳/۹۴ μm). همچنین وزن ازدست‌رفته‌ی نمونه‌ی خالص در اثر فرسایش بسیار بیشتر از نمونه‌ی حاوی نانوذره بود (حدود ۲۰ برابر). مطابق مشاهدات، ترک‌های زیادی روی سطح نمونه‌های سیلیکون-لاستیک خالص

مشهود هستند که این امر موید تخریب بیشتر آن‌ها نسبت به نمونه‌ی حاوی نانوذرات باریوم تیتانات هستند. از این‌رو حاوی حضور نانوذرات باریوم تیتانات در پوشش سیلیکون-لاستیک از تخریب سطح ممانعت کرده است و این اثر ممانعتی با افزایش مقدار نانوذره تا ۲ درصد، اثر مثبت داشته است.

مدیدی (Madidi) و همکارانش [۸۹] در سال ۲۰۱۶، تأثیر افزودن تیتان دی‌اکسید (TiO₂) به میزان ۲/۰، ۱۰/۵ و ۲۰ درصد وزنی و افزایش لایه‌های پوشش تا سه لایه را مطالعه کردند. از این‌رو نانوذرات در رزین سیلیکونی RTV با استفاده از اولتراسونیک و همزن مکانیکی پراکنده شدند و در نهایت روی سطح مقرر پاشیده شدند. به‌منظور پراکنش مناسب نانوذرات، از مواد سطح فعال (Surfactant) تجاری Triton X-۱۰۰ استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش تعداد لایه‌ها تا ۳ لایه، خاصیت آب‌گریزی افزایش پیدا کرد؛ ولی پس از آن کاهش یافت. به‌عبارت دیگر تجزیه و تحلیل‌های کیفی بر اساس آزمون‌های زبری‌سنجی نشان داد که متوسط زبری (Rq) نمونه‌ی تک‌لایه (a) ۱/۸۸ میکرومتر بود، درحالی‌که این مقدار برای نمونه (b) متشکل از سه لایه، به ۱۱/۶ میکرومتر رسید. همچنین اثر تعداد لایه‌ها بر پایداری آب‌گریزی پوشش‌ها در محیط اسیدی نیز بررسی شد و نتایج نشان داد که پوشش سه‌لایه‌ای با ضخامت ۲۵ میکرومتر پس از ۴۰ روز غوطه‌وری در محلول اسیدی بهتر از پوشش تک‌لایه مقاومت داشته و خواص آب‌گریزی خودش را حفظ کرده است. علاوه بر این نشان داده شد که نانوذرات TiO₂ تأثیر مثبتی روی خواص الکتریکی و مکانیکی پوشش سیلیکون لاستیک نداشته است.

چن (Chen) و همکاران [۹۰] در سال ۲۰۲۰ به بررسی تأثیر اعمال نتریدبور (Boron Nitride (NB)) در پوشش سیلیکون-لاستیک به‌جای تری‌هیدرات آلومینا (ATH) (Alumina Tri-hydrate) پرداختند. در این مطالعه پوشش‌های مختلفی از سیلیکون-لاستیک و نسبت‌های مختلف NB و ATH تهیه شدند و جهت تقویت تعاملات سطحی بین پرکننده و زنجیره‌ی سیلیکونی، وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان ((Vinyl tri-methoxy Silane (VTMS)) به این ترکیبات افزوده شد. برای این منظور، ۱۰۰ گرم سیلیکون-لاستیک، ۱۰۰ گرم پرکننده (با نسبت‌های متفاوت از NB و ATH)، ۱ گرم VTMS و ۰/۵ گرم عامل ولکانش استفاده شد. از نسبت NB به ATH ۱۰۰ به ۰، ۸۰ به ۲۰، ۶۰ به ۴۰، ۴۰ به ۶۰ و ۲۰ به ۸۰ برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد. مواد با آسیاب دوغلتکی مخلوط و در قالب‌های استاندارد ریخته شدند و سپس در دمای ۱۷۰ °C و فشار ۱۵ مگاپاسکال فرایند پخت گوگردی را طی کردند. نتایج آزمون‌های الکتریکی نشان داد

استحکام کششی پوشش حاوی نانوذره اصلاح‌شده، پایین‌تر از نمونه‌های حاوی نانوذرات اصلاح‌نشده بود؛ این درحالیست که مقادیر ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست روند مشخصی نداشت. پراکنش این نانوذرات در داخل رزین به‌خوبی در تصاویر SEM موجود در شکل ۱۲ (a و b) قابل رویت است.

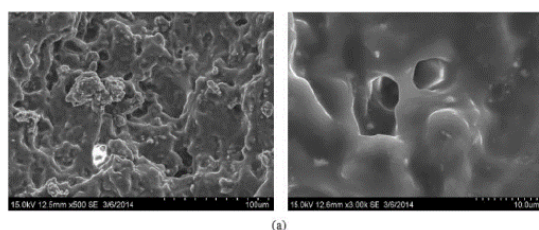
بازلی (Bazli) و همکارانش [۲۴] در سال ۲۰۲۱، با بررسی خواص الکتریکی پوشش‌های پلیمری ترکیبی از سیلیکون-لاستیک و EPDM به نتایج قابل‌توجهی دست یافتند. آن‌ها نشان دادند که در محیط‌های خشک، پوشش‌های حاوی الیاف شیشه عملکرد مکانیکی و الکتریکی بالایی دارند؛ اما در شرایط مرطوب، جذب رطوبت باعث تضعیف خاصیت عایقی آن‌ها می‌شود. با این حال، نانومواد پلیمری به‌دلیل ویژگی‌های دی‌الکتریک قوی، وزن کم، کارایی بهتر در شرایط آلودگی، قیمت پایین و تولید آسان، گزینه‌ای جذاب برای سامانه‌های عایق بیرونی به‌شمار می‌آیند. به‌ویژه ترکیب سیلیکون-لاستیک و EPDM به‌دلیل انعطاف‌پذیری، مقاومت حرارتی و مکانیکی، در کاربردهای مختلف از جمله کابل‌ها و عایق‌های بیرونی بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. در این مطالعه، ترکیبات نانوپوشش با استفاده از سیلیکون-لاستیک، EPDM و نانورس Cloisite 15A تولید شدند و خواص دی‌الکتریک، مقاومت در برابر شکست دی‌الکتریک، و مقاومت سطحی و حجمی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. از نتایج قابل‌توجه این پژوهش می‌توان به افزایش استحکام شکست دی‌الکتریک با افزودن نانوذرات اشاره کرد. همچنین گزارش شد که پوشش‌های سیلیکون-لاستیک-EPDM حاوی نانورس، استحکام دی‌الکتریک بیشتری نسبت به نمونه‌های بدون نانوذرات نشان دادند. این بهبود به‌دلیل

که استفاده از NB به‌جای ATH موجب افزایش ۴۷ درصدی استحکام شکست دی‌الکتریک و کاهش ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک در پوشش‌ها شد. افزودن عامل تقویت‌کننده به‌دلیل ارتقای تعاملات بین سطح پرکننده و ماتریس سیلیکونی باعث بهبود مضاعف خواص الکتریکی پوشش شد (شکل ۱۱). همچنین تصویربرداری‌های SEM نیز کاهش تعداد حفره‌ها، تجمع ذرات پرکننده شده و تعاملات سطحی این ماده را تأیید کرد.

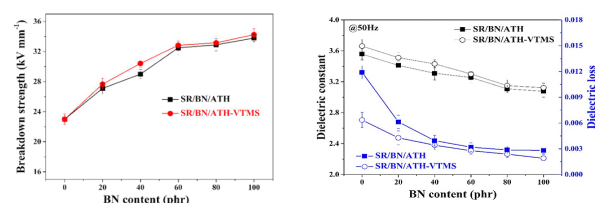
همچنین تحلیل‌های گرمایی نشان داد که جایگزینی NB با ATH موجب بهبود پایداری حرارتی پوشش‌ها می‌شود، اما افزودن VTMS باعث کاهش جزئی پایداری حرارتی شد. در نهایت، رسانایی حرارتی کامپوزیت‌ها با افزایش محتوای NB به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافت. ترکیب حاوی بیشترین مقدار NB و VTMS، بالاترین رسانایی حرارتی را نشان داد که ۱۵۶ درصد بیشتر از کامپوزیت حاوی ATH بود و این امر نشان‌دهنده اثر مثبت VTMS در کاهش مقاومت حرارتی سطحی است. این پژوهش تأیید کرد که استفاده از NB به‌جای ATH می‌تواند بهبود قابل‌توجهی در خواص عایقی و حرارتی برای کاربردهای عایقی در ولتاژهای بالا را فراهم کند.

۶ بهبود عملکرد با اعمال نانوذرات رس

کیاوفنگ (Xiaofeng) و همکارانش [۹۱] در سال ۲۰۱۶ تأثیر اعمال نانورس‌های مونت‌موریلونیت (Montmorillonite) نانورس در درصد‌های مختلف و اصلاح آن‌ها را روی خواص تأخیراندازنده‌ی آتش (FR-DOMt) (Flame-retardant Den-) (drimer Modified Organic Montmorillonite) و خواص فیزیکی-مکانیکی پوشش سیلیکون-لاستیک RTV بررسی کردند. مشاهده شد که اعمال نانوذرات پایداری حرارتی پوشش‌ها را ارتقا داد، به‌طوری‌که نقطه‌ی شروع شعله‌وری پوشش حاوی ۱۵ phr نانوذره، در حدود ۳۱۰ °C بود که نسبت به پوشش RTV خالص ۱۰۰ °C افزایش داشت. همچنین تأیید شد که



شکل ۱۲ تصویر SEM پوشش (a): سیلیکون-لاستیک خالص و (b): سیلیکون-لاستیک حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده [۹۲].



شکل ۱۱ استحکام شکست (چپ) و ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک (راست) پوشش‌های سیلیکون-لاستیک [۹۰].

SRA فاقد GN و ATH کاهش پیدا کرد. همچنین، تصاویر SEM نشان دادند که ساختار داخلی زغال در نمونه‌های حاوی پرکننده، به‌ویژه SRE، بسیار متراکم و مقاوم بود که می‌تواند به کاهش انتقال حرارت و گازهای قابل‌اشتعال کمک کند. با این حال، افزودن GNs منجر به کاهش ۴/۵ درصدی مقاومت الکتریکی حجمی نمونه‌ی SRE نسبت به نمونه‌ی پایه شد، اما همچنان در محدوده‌ی قابل‌قبول برای کاربردهای عایقی ولتاژ بالا باقی ماند. این درحالیست که بالاترین مقاومت الکتریکی حجمی متعلق به نمونه‌های حاوی ATH تنها بود. نتایج نشان داد که افزودن ATH مقاومت الکتریکی پوشش را بهبود بخشید، در حالی که GNs نقش مهمی در کاهش پارامترهای آتش و تولید دود و مقاومت حرارتی داشت.

محمدنابی (Mohammadnabi) و همکارانش [۹۳] در سال ۲۰۲۳ تأثیر روش ساخت نانوپوشش‌های سیلیکون-لاستیک و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (SRCNT) (Silicone Rubber-multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites) را بر خواص فیزیکی این پوشش‌ها برای استفاده در مفره‌های ولتاژ بالا بررسی کردند. این مطالعه با هدف کاهش مشکلات ناشی از تراکم مه و گرد و غبار روی سطح مفره‌ها انجام شد که این مشکلات می‌توانند منجر به ایجاد جریان‌های نشتی و نهایتاً شکست و خرابی مفره‌ها شوند. برای مقابله با این مشکلات، دو روش متداول، یعنی مخلوط‌سازی محلول (SB) (Solution-blending) و مخلوط‌سازی مذاب (Melt-blending) (MB) برای ساخت نمونه‌های SRCNT با غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی (۰/۵، ۱/۵، ۳ و ۳/۵ درصد وزنی) به‌کار گرفته شدند. در روش آماده‌سازی محلولی (SB)، نانولوله‌های کربنی خام با ۱ درصد وزنی آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (KH550) در اتانول بی‌آب به‌وسیله‌ی فراصوت (۴۲ کیلوهرتز و ۷۰ وات) به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق پراکنده شدند.

ایجاد موانع بیشتر در مسیر حرکت بارهای الکتریکی و کاهش تجمع بار رخ داده است که در نهایت سبب بهبود عملکرد عایقی پوشش شد. همچنین ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های حاوی نانوذرات به‌صورت قابل‌توجهی افزایش پیدا کرد. حضور نانوذرات باعث تقویت تعاملات الکتریکی درون ساختار ماده و بهبود پاسخ آن به میدان‌های الکتریکی شد. این بهبود به‌دلیل ایجاد ساختاری منسجم‌تر و افزایش ظرفیت مواد برای ذخیره بارهای الکتریکی بوده که تأثیر مستقیمی بر عملکرد عایقی آن‌ها دارد.

۷ بهبود عملکرد با اعمال میکرو/نانوذرات کربنی

در مقاله‌ای که توسط نازیر (Nazir) و همکاران [۹۲] در سال ۲۰۲۲ منتشر شد، تأثیر اعمال ترکیبات تقویت‌کننده شامل تری‌هیدرات آلومینا (ATH)، لیاف شیشه (GFRs) و نانوصفحات گرافن اکسید (GNs) بر ویژگی‌های الکتریکی و مقاومت در برابر آتش پوشش سیلیکون-لاستیک برای مفره‌های ولتاژ بالا بررسی شد. سیلیکون-لاستیک بر پایه‌ی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) به‌دلیل آب‌گریزی بالا و مقاومت در برابر آلودگی، گزینه‌ای مناسب در ساخت مفره‌ها است. با این حال، ضعف‌هایی همچون مقاومت ردیابی الکتریکی، فرسایش و اشتعال‌پذیری ضعیف آن باعث محدودیت عملکرد این پوشش‌ها می‌شود. فرایند تهیه این ترکیبات شامل مخلوط‌کردن عوامل تقویت‌کننده با PDMS، ریختن در قالب و پخت در دمای ۱۵۰ °C به‌مدت ۳۰ دقیقه بود. جدول ۲ ترکیب درصد فرمول‌بندی‌های مختلف ساخته‌شده را نشان می‌دهد.

مطابق با نتایج ارائه‌شده، نمونه‌ی SRE و در مرتبه‌ی بعدی SRF بهترین عملکرد را نشان دادند. همچنین حرارت کل آزادشده (THR) و دود کل آزادشده (TSR) آن به‌ترتیب به mJ/m^2 و $38/36$ و $332/74 \text{ m}^2/\text{m}^2$ محاسبه شد که نسبت به نمونه‌ی

جدول ۲ فرمول‌بندی کامپوزیت‌های PDMS [۹۲]

کد نمونه	PDMS (درصد وزنی)	ATH (درصد وزنی)	GFRs (درصد وزنی)	GN (درصد وزنی)
SRA	٪۱۰۰	-	-	-
SRB	٪۷۰	٪۳۰	-	-
SRC	٪۶۵	٪۳۰	٪۵	-
SRD	٪۶۹	٪۳۰	-	٪۱
SRE	٪۶۴	٪۳۰	٪۵	٪۱
SRF	٪۶۳	٪۳۰	٪۵	٪۱

تراکم رطوبت روی سطح مقره‌ها که به افزایش جریان نشتی و خرابی منجر می‌شود، انجام شد. نویسندگان با بهره‌گیری از نانولوله‌های کربنی و ماتریس سیلیکون-لاستیک، تلاش کردند تا با افزایش هدایت الکتریکی سطح عایق‌ها، پدیده‌ی گرمای ژول (Joule Heating Phenomenon) را برای خشک‌کردن سطح به کار گیرند.

برای ساخت کامپوزیت‌های مورد مطالعه، از سیلیکون-لاستیک HTV به‌همراه نانولوله‌های چنددیواره‌ی کربنی با قطر ۲۰ تا ۴۰ نانومتر و طول ۵ تا ۱۵ میکرومتر در درصد وزنی مختلف (۰/۵، ۱/۵، ۳ و ۳/۵) نانولوله کربنی استفاده شد. اندازه‌گیری هدایت الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از روش چهار نقطه که دقت بالاتری در حذف اثرات مقاومت تماس را ارائه می‌دهد و با استفاده از دستگاه KEIYHLEY 610-C، انجام شد. نتایج نشان داد که تغییر ویژگی‌های نانولوله‌ها، مانند طول، قطر، درصد شبکه‌شدگی و ضخامت ناحیه‌ی بین‌سطحی، تأثیر چشمگیری در بهبود هدایت الکتریکی دارد، بدون آنکه نیازی به افزایش قابل‌توجه درصد وزنی نانولوله‌های کربنی باشد. این مدل می‌تواند به شکل چشمگیری هزینه و زمان تولید و آزمایش عایق‌ها را کاهش داده و برای طراحی مقره‌های جدید در شرایط محیطی مختلف قابل استفاده باشد. این پژوهش، گامی مهم در بهبود عملکرد عایق‌های الکتریکی در شرایط دشوار محیطی به شمار می‌رود.

۸ بهبود عملکرد با انجام اصلاحات سطحی

رامایرز (Ramirez) و همکارانش در سال ۲۰۰۸ نشان دادند که استفاده از عوامل فعال سطحی در غلظت بهینه روی بهبود پراکنش نانوذرات و خواص الکتریکی و مکانیکی پوشش‌های سیلیکون-لاستیک دو جزئی تأثیر بسزایی دارد

گائو (Gao) و همکارانش [۶۷] در سال ۲۰۰۸ سطح سیلیکون-لاستیک را به‌وسیله‌ی پلاسمای CF₄ اصلاح کردند و با نشان دادن اتم‌های فلئور روی سطح، آب‌گریزی سطح را افزایش دادند (زاویه‌ی تماس آب: ۱۵۰°)

وانگ و همکارانش [۲۶] در سال ۲۰۱۶، ساختار شیمیایی سطح مقره‌های پوشش‌داده‌شده با سیلیکون-لاستیک را با استفاده از جریان حاوی مخلوط گازی ۲۰ درصد حجمی فلئور و ۸۰ درصد حجمی نیتروژن (فشار: ۰/۱ مگاپاسکال، مدت: ۳۰ دقیقه، دماهای ۲۵ °C، ۴۰ و ۵۵) تغییر دادند. تصاویر SEM سطوح حاصل حاکی از ایجاد ساختارهای سلسله‌مراتبی (Hierarchi-cal) میکرو-نانو روی سطح پوشش فلئورینه‌شده بودند. از طرفی مشاهده شد که زاویه‌ی تماس آب روی این سطوح از

سپس این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. نانولوله‌های اصلاح‌شده در THF پراکنده و با فراصوت به مدت یک ساعت همگن شدند. هم‌زمان سیلیکون-لاستیک نیز در THF حل و با مخلوط نانولوله‌ها ترکیب شد. فرایند تبخیر حلال با استفاده از فرایند تقطیر انجام شد تا نمونه‌های یکنواخت تولید شود. در روش مخلوط‌سازی ذوبی (MB)، نانولوله‌ها مستقیماً و بدون حلال به ماتریس سیلیکون اضافه و با استفاده از مخلوط‌کن مخلوط شدند. هر دو مجموعه نمونه‌ها پس از قالب‌گیری در دمای ۱۶۰ °C تحت فشار پخت شدند. تصاویر FESEM، پراکندگی یکنواخت‌تر نانولوله‌های کربنی را در ماتریس سیلیکون-لاستیک در نمونه‌های ساخته‌شده با روش SB را نشان دادند. این پراکندگی بهتر به تشکیل شبکه‌های رسانای گسترده‌تر منجر شده که امکان انتقال الکترون‌ها را افزایش داده و در نتیجه هدایت الکتریکی را بهبود بخشیده است. مشاهده شد که در تمامی غلظت‌ها، هدایت الکتریکی نمونه‌های روش SB حدود دو برابر نمونه‌های روش MB بود که این افزایش هدایت، به دلیل پراکندگی یکنواخت‌تر و تشکیل شبکه‌های رسانای پیوسته‌تر در روش SB ارتباط داده شد. همچنین در زمینه آب‌گریزی، نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت نانولوله‌ها، زاویه‌ی تماس آب کاهش می‌یابد، که نشان‌دهنده کاهش خاصیت آب‌گریزی است. با این حال، در غلظت ثابت، نمونه‌های ساخته‌شده با روش SB زاویه تماس بیشتری نسبت به نمونه‌های روش MB داشتند، که به پراکندگی بهتر نانولوله‌ها در روش SB نسبت داده شد.

به‌طور کلی، نتایج نشان داد که روش SB به دلیل ایجاد پراکندگی بهتر و شبکه رسانای یکنواخت‌تر، خواص بهتری برای کاربردهای عایقی ارائه می‌دهد. با این حال، این روش به دلیل هزینه بالا، زمان‌بر بودن و چالش‌های ناشی از استفاده از حلال، برای تولید انبوه مناسب نیست. از سوی دیگر، روش MB به دلیل کارایی بالا و امکان تولید در مقیاس بزرگ به‌عنوان روش پیشنهادی برای ساخت مقره‌های ولتاژ بالا انتخاب شد. این مطالعه نتیجه‌گیری کرد که برای کاربردهای عایقی، غلظت بهینه نانولوله‌های کربنی در ماتریس سیلیکون-لاستیک ۳ درصد وزنی است، زیرا این غلظت تعادل مناسبی بین هدایت الکتریکی و حفظ خاصیت آب‌گریزی ایجاد می‌کند.

در پژوهش دیگری که توسط همین گروه در همان سال انجام شده است، مدل‌سازی هدایت الکتریکی و ساخت کامپوزیت‌های نانولوله‌ی کربنی/سیلیکون-لاستیک برای استفاده در عایق‌های ولتاژ بالا در شرایط آلودگی و رطوبت بالا انجام شد. این مطالعه با هدف ارائه‌ی راهکاری نوین برای کاهش مشکلات ناشی از

جدول ۳ مقادیر انرژی آزاد محاسبه شده از طریق زاویه‌ی تماس آب بر روی سطح مقره‌های پوشش داده شده با سیلیکون-لاستیک فلوئورینه شده (NF: نمونه‌ی بدون اصلاح، F25: اصلاح شده در دمای ۲۵ °C، F40: اصلاح شده در دمای ۴۰ °C و F55: اصلاح شده در دمای ۵۵ °C [۲۶].

نمونه	زاویه‌ی تماس (°)		انرژی سطحی (mJ/m ²)		
	آب	دی‌وومتان	قطبی	پراکنشی	کل
NF	۱۰۵	۸۰	۱/۳۰	۱۶/۲۶	۱۷/۵۶
F25	۱۵۰	۹۵	۳/۰۳	۱۳/۷۵	۱۶/۷۹
F40	۱۵۴	۱۰۰	۲/۸۸	۱۱/۴۵	۱۴/۳۲
F55	۱۶۲	۱۱۴	۶/۰۵	۱/۸۵	۷/۹۰

قابل توجهی محسوب می‌شود. از نظر خواص الکتریکی، این تحقیق تأیید کرد که افزودن نانوذرات سیلیکا می‌تواند مقاومت حجمی و سطحی پوشش‌ها را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. در یک نمونه، مقاومت سطحی پوشش به $1.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ رسید. این مقاومت و مقاومت حجمی به $1.5 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ رسید. بالا مانع از نشت جریان شده و پایداری عملکرد پوشش‌ها در سامانه‌های انتقال ولتاژ بالا را تضمین می‌کند. بهبود مقاومت الکتریکی در کنار کاهش قابل ملاحظه جریان نشتی، از مهم‌ترین مزایای این پوشش‌ها به‌شمار می‌رود.

افزودن نانوذرات همچنین منجر به بهبود خواص مکانیکی پوشش‌ها شده است. نتایج نشان داد که استفاده از ۳۰ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا، استحکام کششی پوشش‌ها را تا ۲۰ درصد افزایش داده است. این نانوذرات با تعامل قوی‌تر با ماتریس پلیمری، مقاومت در برابر پارگی و استحکام ساختاری پوشش‌ها را نیز بهبود داده‌اند. هرچند میکروذرات سیلیکا نیز بهبودهایی در این خواص ایجاد کرده‌اند، اما اثرگذاری آن‌ها در مقایسه با نانوذرات محدودتر بوده است. تصاویر SEM از پوشش‌های حاوی نانوذرات نشان دادند که پراکندگی بهینه ذرات در مقیاس نانو نقش کلیدی در دستیابی به این نتایج داشته است. در شرایط محیطی واقعی، این پوشش‌ها عملکرد پایدار و چشمگیری از خود نشان داده‌اند. نمونه‌های حاوی ترکیب نانو و میکروذرات سیلیکا پس از ۹۰۰۰ ساعت مواجهه با شرایط تسریع شده (شامل تابش UV، باران اسیدی و آلودگی‌های نمکی)، تغییرات حداقلی در خواص خود تمیزشوندگی و آب‌گریزی نشان دادند. زاویه تماس آب روی این پوشش‌ها پس از این مدت، تنها ۵° کاهش یافت که نشان‌دهنده مقاومت بالای این پوشش‌ها در برابر تخریب و فرسایش است. علاوه بر این، افزایش زبری میکروسکوپی سطح، که در اثر توزیع یکنواخت

۱۰۵° به ۱۶۲° افزایش پیدا کرد. همچنین انرژی آزاد سطوح حاصل در جدول ۳ گزارش شدند که نتایج نشان می‌دهند که انرژی سطحی سطوح فلوئورینه شده با افزایش دمای فرایند اصلاح، به مقدار زیادی از $17.56 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ به 7.90 کاهش داشته است.

۹ نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که پوشش‌های سیلیکون-لاستیک اصلاح شده با استفاده از نانو و میکروذرات، به‌طور مؤثری عملکرد مقره‌های الکتریکی را در محیط‌های آلوده و شرایط سخت محیطی بهبود می‌بخشند. افزودن نانوذرات سیلیکا (SiO_2) به این پوشش‌ها در غلظت‌های بهینه (بین ۵ تا ۳۰ درصد وزنی) توانسته است زاویه تماس آب را تا ۱۶۲° افزایش دهد و تغییر غیر قابل بازگشت زاویه تماس را به کمتر از ۱° کاهش دهد. این تغییرات منجر به ایجاد خواص فوق‌آب‌گریزی و خودتمیزشوندگی برتر در این پوشش‌ها شده است. به همین دلیل، این مواد به‌طور ویژه برای مقره‌های خطوط انتقال ولتاژ بالا در محیط‌های مرطوب یا آلوده توصیه می‌شوند. همچنین، استفاده از نانوذرات ترکیبی مانند آلومینا تری‌هیدرات (ATH)، باریوم‌تیتانات و تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) نشان داده که مقاومت به مقاومت ردیابی این پوشش‌ها به‌طرز چشمگیری افزایش یافته است. برای نمونه، زمان تحمل پوشش در برابر مقاومت ردیابی در ولتاژ ۵ کیلوولت به بیش از ۵۰۰ دقیقه رسیده است. علاوه بر این، افزودن این نانوذرات موجب شده تا پایداری حرارتی پوشش‌ها تا دمای ۳۴۰ °C افزایش یابد، که این ویژگی اهمیت بالایی در جلوگیری از تخریب حرارتی دارد. بررسی ولتاژ شکست نشان داد که این پوشش‌ها قادرند ولتاژهایی تا ۱۴۵ کیلوولت را تحمل کنند که نسبت به پوشش‌های معمولی بهبود

نانوذرات ایجاد شده، ویژگی‌های خودتمیزشوندگی را تقویت کرده است. از سوی دیگر، بهبود روش‌های اصلاح سطحی نظیر استفاده از ترکیبات سیلان یا فرایندهای خودآرایی سطحی نقش قابل توجهی در افزایش عملکرد پوشش‌ها داشته است. این اصلاحات سطحی منجر به پراکندگی یکنواخت‌تر ذرات، کاهش جذب رطوبت و بهبود دوام طولانی‌مدت پوشش‌ها شده‌اند. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که با این اصلاحات، مقاومت پوشش‌ها در برابر تخریب ناشی از تابش UV و تغییرات دمایی به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. در نهایت، این مطالعه تأیید

کرد که استفاده از پوشش‌های نانو/میکرو هیبریدی می‌تواند به‌طور چشمگیری نیاز به شستشوی دوره‌ای مکرر را کاهش دهد و هزینه‌های نگهداری را پایین آورد. این پوشش‌ها به‌دلیل ترکیب خواص برتر مکانیکی، الکتریکی و شیمیایی، به‌عنوان راهکاری پایدار و کارآمد برای افزایش عمر مفید تجهیزات برق در محیط‌های دشوار شناخته می‌شوند. ادامه تحقیقات بر روی ترکیبات جدید نانومواد و روش‌های نوآورانه تولید می‌تواند مسیرهای تازه‌ای برای بهینه‌سازی بیشتر این فناوری باز کند و نیازهای عملیاتی صنایع برق را برآورده سازد.

مراجع

1. Zeng Z., Guo P., Zhang R., Zhao Z., Bao J., Wang Q., Xu Z., Review of Aging Evaluation Methods for Silicone Rubber Composite Insulators, *Polymers* (Basel), 15, 1141, **2023**.
2. Faiza F., Khattak A., Rehman A.U., Ali A., Mahmood A., Imran K., Multi-Stressed Nano and Micro-Silica/Silicone Rubber Composites with Improved Dielectric and High-Voltage Insulation Properties, *Polymers* (Basel), 13, 1400, **2021**.
3. Saleem M.Z., Akbar M., Review of the Performance of High-Voltage Composite Insulators, *Polymers* (Basel), 14, 431, **2022**.
4. Wang Q., Liu S., Liu S., Zuo Z., Gao Y., Wu C., Super-Hydrophobic Silicone Rubber for Outdoor Electrical Insulation, *Nano Today*, 58, 102406, **2024**.
5. Gunasekaran M., Basic Forensic Analysis of Polymer Concrete High Voltage Insulation in Various Applications, *IEEE Electrical Insulation Conference*, 90–93, **2020**.
6. Schmidt L.E., Krivda A., Ho C.H., Portaluppi M., Polymer Concrete Outdoor Insulation – Experience from Laboratory and Demonstrator Testing, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 1–3, **2010**.
7. Tang X., Wang T., Yu F., Zhang X., Zhu Q., Pang L., Simple, Robust and Large-Scale Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Based on Silica/Polymer Composites, *RSC Advances*, 3, 25670, **2013**.
8. Xuedong Z., Ling L., Hongwei W., Liang'an Y., Qiang X., Kai Sun, Jingzhao L., Zhidong J., Can C., Method for Recoating RTV Anti-pollution Flashover Coating on Insulator Coated with RTV Anti-pollution Flashover Coating, US9875829B2, **2016**.
9. Qian D., Zhou J., Zheng J., Cao J., Wan J., Fan H., Synthesis, Curing Behaviors and Properties of a Bio-Based Trifunctional Epoxy Silicone Modified Epoxy Thermosets, *Polymers* (Basel), 14, 4391, **2022**.
10. Ye H., Zhu L., Li W., Liu H., Chen H., Simple Spray Deposition of a Water-Based Superhydrophobic Coating with High Stability for Flexible Applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 9882–9890, **2017**.
11. Sunanda C., Dinesh M.N., Vasudev N., Performance Evaluation of Silicon Rubber Insulating Material with MgO and ZnO Nanofillers, *IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 1–5, **2016**.
12. Kuo C.-F.J., Ahmad N., Lin S.-Y., Dewangga G.R.S., Dong M.-Y., Synthesis and Characteristic Applications of Silicon Resins for the Modifying Agent in Heat Conduction, *Textile Research Journal*, 92, 871–885, **2022**.
13. Joseph V.S., Calais T., Stalin T., Jain S., Thanigaivel N.K., Sanandiya N.D., Silicone/Epoxy Hybrid Resins with Tunable Mechanical and Interfacial Properties for Additive Manufacture of Soft Robots, *Applied Materials Today*, 22, 100979, **2021**.
14. Wu X., Li X., Zhong J., Xu X., Xu B., Ai B., Preparation and Characterization of UV-Curable Silicone Resin Containing Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Groups, *Silicon*, 15, 5691–5701, **2023**.
15. Wu L., Wang X., Ning L., Han J., Wan Z., Lu M., Improvement of Silicone Rubber Properties by Addition of Nano-SiO₂ Particles, *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 14, 11–14, **2016**.
16. Robeyns C., Picard L., Ganachaud F., Synthesis, Characterization and Modification of Silicone Resins: An Augmented Review, *Progress in Organic Coatings*, 125, 287–315, **2018**.
17. Jahromi A., Cherney E., Jayaram S., Aging Characteristics of RTV Silicone Rubber Insulator Coatings, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15, 444–452, **2008**.
18. Seyedmehdi S.A., Zhang H., Zhu J., Superhydrophobic RTV Silicone Rubber Insulator Coatings, *Applied Surface Science*, 258, 2972–2976, **2012**.
19. Momen G., Farzaneh M., Survey of Micro/Nanofiller Use to Improve Silicone Rubber for Outdoor Insulators, *Reviews on Advanced Materials Science*, 27, 1–13, **2011**.
20. Piah M.A.M., Effect of ATH Filler on the Electrical Tracking and Erosion Properties of Natural Rubber-LLDPE Blends under Wet Contaminated Conditions, *Journal of Industrial Technology*, 13, 27–40, **2004**.
21. Sandler S.R., Karo W., Silicone Resins (Polyorganosiloxanes or Silicones), (Chapter 4), *Organic Chemistry*, 29, 114–139, **1977**.
22. Khan H., Amin M., Ali M., Iqbal M., Yasin M., Effect of Micro/Nano-SiO₂ on Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Silicone Rubber, Epoxy, and EPDM Composites for Outdoor Electrical Insulations, *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, 25, 1426–1435, **2017**.
23. Prabu R., Usa S., Udayakumar K., Khan M., Majeed S.S.M., Electrical Insulation Characteristics of Silicone and EPDM Polymeric Blends, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 14, 1207–1214, **2007**.
24. Bazli L., Eskandarinezhad S., Kakur N., Ramachandran

- V., Bacigalupe A., Mansilla M., et al., Electrical Properties of Polymer Blend Composites Based on Silicone Rubber/EPDM/Clay for High Voltage Insulators, *Journal of Composites and Compounds*, 2, 18–24, **2021**.
25. Youngblood J.P., McCarthy T.J., Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(Tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma, *Macromolecules*, 32, 6800–6806, **1999**.
26. Wang F., Wen G., Fan F., Zhang T., Li J., Turn Hydrophobic to Superhydrophobic of Composite Insulators by Surface Fluorination, *IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 1–4, **2016**.
27. Seyedmehdi S.A., Functional Coatings: Superhydrophobic And Conductive Coatings,. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 178, **2011**.
28. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., Sadeghi G.M.M., Acoustic Damping Flexible Polyurethane Foams: Effect of Isocyanate Index and Water Content on the Soundproofing, *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 47363, **2019**.
29. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., Mir Mohamad Sadeghi G., Soundproofing Flexible Polyurethane Foams: Effect of Chemical Structure of Chain Extenders on Micro-Phase Separation and Acoustic Damping, *Journal of Cellular Plastics*, 56, 167–185, **2020**.
30. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., Sadeghi G.M.M., Soundproofing Performance of Flexible Polyurethane Foams as a Fractal Object, *Journal of Polymer Research*, 27, 62, **2020**.
31. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., Polyurethane Foam Coating Degradation: Mechanisms and Methods of Assessment and Prevention of Degradation, *Basparesh*, 6, 95–106, **2016**.
32. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., Flexible Acoustic Polyurethane Foam: An Overview of Physical Structure and Chemical Properties, *Basparesh*, 8, 90–100, **2017**.
33. Park H.K., Yoon S.W., Chung W.W., Min B.K., Do Y.R., Fabrication and Characterization of Large-Scale Multifunctional Transparent ITO Nanorod Films, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 5860, **2013**.
34. Nodehi M., Epoxy, Polyester and Vinyl Ester Based Polymer Concrete: A Review, *Innovative Infrastructure Solutions*, 7, 64, **2022**.
35. Harvanek L., Tomaskova T., Mentlik V., Trnka P., Modification of Epoxy Resin Used in High-Voltage Technology, *16th International Scientific Conference on Electrical Power Engineering*, 346–349, **2015**.
36. Kumar R., Gupta N., Tracking and Surface Degradation of Barium Titanate Filled Silicone Rubber Nanocomposites, *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 495–498, **2015**.
37. Khan H., Amin M., Ahmad A., Yasin M., Erosion/Tracking Resistance Investigation of Micro/Nano-SiO₂ Filled RTV-SiR Composites for Outdoor High Voltage Insulations, *14th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology*, 15–19, **2017**.
38. Wang G., Lu M., Yang H., Zhao Y., Wu L., A Novel Pollution Flashover-Resistance RTV Rubber Coating, *11th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 328–331, **2015**.
39. Meyer L.H., Cherney E.A., Jayaram S.H., The Role of Inorganic Fillers in Silicone Rubber for Outdoor Insulation: Alumina Tri-Hydrate or Silica, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 20, 13–21, **2004**.
40. Ramirez I., Cherney E., Jayaram S., Gauthier M., Nano-filled Silicone Dielectrics Prepared with Surfactant for Outdoor Insulation Applications, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15, 228–235, **2008**.
41. Cherney E.A., Gorur R., Marzinotto M., El-Hag A., Meyer L., George J.M., et al., RTV Silicone Rubber Pre-Coated Ceramic Insulators for Transmission Lines, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 20, 237–244, **2013**.
42. Huo Y., Xiu S., Meng L.-Y., Quan B., Solvothermal Synthesis and Applications of Micro/Nano Carbons: A Review, *Chemical Engineering Journal*, 451, 138572, **2023**.
43. Liu X., Wen Y., Chen X., Tang T., Mijowska E., Co-Etching Effect to Convert Waste Polyethylene Terephthalate into Hierarchical Porous Carbon toward Excellent Capacitive Energy Storage, *Science of the Total Environment*, 723, 138055, **2020**.
44. Khorasani M.T., Mirzadeh H., Sammes P.G., Laser Induced Surface Modification of Polydimethylsiloxane as a Super-Hydrophobic Material, *Radiation Physics and Chemistry*, 47, 881–888, **1996**.
45. Cheng J., Cao G.-P., Yang Y.-S., Characterization of Sol-Gel-Derived NiOx Xerogels as Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 159, 734–741, **2006**.
46. Ming W., van Ravenstein L., van de Grampel R., van Genip W., Krupers M., Niemantsverdriet H., et al., Low Surface Energy Polymeric Films from Partially Fluorinated Photocurable Solventless Liquid Oligoesters, *Polymer Bulletin*, 47, 321–328, **2001**.
47. Ming W., Melis F., van de Grampel R., van Ravenstein L., Tian M., van der Linde R., Low Surface Energy Films Based on Partially Fluorinated Isocyanates: The Effects of Curing Temperature, *Progress in Organic Coatings*, 48, 316–321, **2003**.

48. Gao S.-H., Zhou K.-S., Lei M.-K., Wen L.-S., Surface Modification of Silicone Rubber by CF₄ Radio Frequency Plasma Immersion, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28, 715–728, **2008**.
49. Zhang F., Zhou Y., Li H., Nanocrystalline NiO as an Electrode Material for Electrochemical Capacitor, *Materials Chemistry and Physics*, 83, 260–264, **2004**.
50. Rahul R., Prasad N., Ajith R.R., Sajeesh P., Mini R.S., Kumar R.S., A Mould-Free Soft-Lithography Approach for Rapid, Low-Cost and Bulk Fabrication of Microfluidic Chips Using Photopolymer Sheets, *Microfluidics and Nanofluidics*, 27, 78, **2023**.
51. Tang Z., Liu W., Wang Y., Saleheen K.M., Liu Z., Peng S., et al., A Review on In Situ Monitoring Technology for Directed Energy Deposition of Metals, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 108, 3437–3463, **2020**.
52. Sharma P., Ponte F., Lima M.J., Figueiredo N.M., Ferreira J., Carvalho S., Plasma Etching of Polycarbonate Surfaces for Improved Adhesion of Cr Coatings, *Applied Surface Science*, 637, 157903, **2023**.
53. Chen B., Wu Z., Tian M., Feng T., Yuanwei C., Luo X., Effect of Surface Morphology Change of Polystyrene Microspheres through Etching on Protein Corona and Phagocytic Uptake, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 31, 2381–2395, **2020**.
54. Gül C., Albayrak S., Elastomeric Nanocoatings, *Polymer Nanoscale Materials Surface Coatings*, Elsevier, Netherlands, 75–90, **2023**.
55. Wang L., A Critical Review on Robust Self-Cleaning Properties of Lotus Leaf, *Soft Matter*, 19, 1058–1075, **2023**.
56. Vourdas N., Tserepi A., Gogolides E., Nanotextured Super-Hydrophobic Transparent Poly(Methyl Methacrylate) Surfaces Using High-Density Plasma Processing, *Nanotechnology*, 18, 125304, **2007**.
57. Ensikat H.J., Ditsche-Kuru P., Neinhuis C., Barthlott W., Superhydrophobicity in Perfection: The Outstanding Properties of the Lotus Leaf, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 152–161, **2011**.
58. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Khorasani M., Bagheri-Khoulenjani S., Design of Different Self-Stratifying Patterns in a VOC-Free Light-Curable Coating Containing Bio-Renewable Materials: Study on Formulation and Processing Conditions, *Progress in Organic Coatings*, 161, 106519, **2021**.
59. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Khorasani M., Bagheri-Khoulenjani S., Tailoring a Variety of Self-Stratifying Patterns in a Light-Curable Coating on the Substrates with Different Surface Free Energies, *Progress in Organic Coatings*, 171, 107023, **2022**.
60. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Khorasani M., Bagheri-Khoulenjani S., Self-Stratifying Behavior of a Novel Light-Curable Coating with Gradient Hydrophobic Properties: Computational and Experimental Study, *Progress in Organic Coatings*, 159, 106435, **2021**.
61. Abdollahi Baghban S., A Theoretical and Practical Study of the Influence of (Met)Acrylation on the Solubility Behavior of Radiation Curing Oligomers for Environmentally Friendly Coatings, *Advanced Materials in New Coatings*, 12, 224–237, **2024**.
62. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Bagheri-Khoulenjani S., Khorasani M., A Highly Efficient Microwave-Assisted Synthesis of an LED-Curable Methacrylated Gelatin for Bio Applications, *RSC Advances*, 11, 14996–15009, **2021**.
63. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Khorasani M., A Facile Method to Synthesis of a Highly Acrylated Epoxidized Soybean Oil with Low Viscosity: Combined Experimental and Computational Approach, *Polymer Testing*, 115, 107727, **2022**.
64. Chen W., Fadeev A.Y., Hsieh M.C., Öner D., Youngblood J., McCarthy T.J., Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples, *Langmuir*, 15, 3395–3399, **1999**.
65. Wang Y., Xia Y., Electrochemical Capacitance Characterization of NiO with Ordered Mesoporous Structure Synthesized by Template SBA-15, *Electrochimica Acta*, 51, 3223–3227, **2006**.
66. Nakamura T., Kozako M., Hikita M., Inoue R., Kondo T., Experimental Investigation on Erosion Resistance and Hydrophobicity of Silicone Rubber Nanocomposite, *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 230–233, **2013**.
67. Gao H., Jia Z., Guan Z., Wang L., Zhu K., Investigation on Field-Aged RTV-Coated Insulators Used in Heavily Contaminated Areas, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 22, 1117–1124, **2007**.
68. Guo K., Du Y., Wu Y., Mi X., Li X., Chen S., Morphology and FT-IR Analysis of Anti-Pollution Flashover Coatings with Adding Nano SiO₂ Particles, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 274, 012031, **2017**.
69. Tan Y., Du B., Liang C., Guo X., Zheng H., Liu P., et al., Improving Anti-Humidity Property of a SnO₂-Based Chemiresistive Hydrogen Sensor by a Breathable and Hydrophobic Fluoropolymer Coating, *Langmuir*, 38, 13833–13840, **2022**.
70. Belamri Z., Hydrophobic Coatings on Aluminum Substrate Based on Different Metal Oxides: Co₃O₄, ZnO, and MgO, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 60, 390–393, **2024**.

71. Li S., Xu R., Song G., Li B., Fang P., Fu Q., et al., Bio-Inspired (GO + CNTs)-PU Hydrophobic Coating via Replication of Lotus Leaf and Its Enhanced Mechanical and Anti-Corrosion Properties, *Progress in Organic Coatings*, 159, 106414, **2021**.
72. Saji V.S., 2D Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Nanosheets in Protective Coatings: A Literature Review, *Heliyon*, 9, e19362, **2023**.
73. Gu H., Guo J., Zhang X., He Q., Huang Y., Colorado H.A., et al., Giant Magnetoresistive Phosphoric Acid Doped Polyaniline-Silica Nanocomposites, *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 6426–6436, **2013**.
74. Okonkwo P.C., Ben Belgacem I., Emori W., Uzoma P.C., Nafion Degradation Mechanisms in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) System: A Review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 27956–27973, **2021**.
75. Shang H.M., Wang Y., Limmer S.J., Chou T.P., Takahashi K., Cao G.Z., Optically Transparent Superhydrophobic Silica-Based Films, *Thin Solid Films*, 472, 37–43, **2005**.
76. Ghosh D., Bhandari S., Chaki T.K., Khastgir D., Development of a High Performance High Voltage Insulator for Power Transmission Lines from Blends of Polydimethylsiloxane/Ethylene Vinyl Acetate Containing Nanosilica, *RSC Advances*, 5, 57608–57618, **2015**.
77. Syakur A., Hermawan, Sutanto H., Determination of Hydrophobic Contact Angle of Epoxy Resin Compound Silicon Rubber and Silica, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 190, 012025, **2017**.
78. Mahdi S.H., Jassim W.H., Hamad I.A., Jasima K.A., Epoxy/Silicone Rubber Blends for Voltage Insulators and Capacitors Applications, *Energy Procedia*, 119, 501–506, **2017**.
79. Chakraborty R., Reddy B.S., Performance of Silicone Rubber Insulators under Thermal and Electrical Stress, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 53, 2446–2454, **2017**.
80. Li J., Zhao Y., Hu J., Shu L., Shi X., Anti-Icing Performance of a Superhydrophobic PDMS/Modified Nano-Silica Hybrid Coating for Insulators, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26, 665–679, **2012**.
81. Nazir M.T., Phung B.T., Hoffman M., Performance of Silicone Rubber Composites with SiO₂ Micro/Nano-Filler under AC Corona Discharge, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 23, 2804–2815, **2016**.
82. Liu S., Liu S., Wang Q., Zuo Z., Wei L., Chen Z., et al., Improving Surface Performance of Silicone Rubber for Composite Insulators by Multifunctional Nano-Coating, *Chemical Engineering Journal*, 451, 138679, **2023**.
83. Li J., Wei Y., Huang Z., Wang F., Yan X., Wu Z., Electrohydrodynamic Behavior of Water Droplets on a Horizontal Superhydrophobic Surface and Its Self-Cleaning Application, *Applied Surface Science*, 403, 133–140, **2017**.
84. Amin M., Khattak A., Ali M., Accelerated Aging Investigation of Silicone Rubber/Silica Composites for Coating of High-Voltage Insulators, *Electrical Engineering*, 100, 217–230, **2018**.
85. Farhang F., Ehsani M., Jazayeri S.H., Effects of the Filler Type and Quantity on the Flashover Voltage and Hydrophobicity of RTV Silicone Rubber Coatings, *Iranian Polymer Journal*, 18, 149–157, **2009**.
86. Ghouse S.M., Vijayarekha K., Influence of Nanofillers in Mechanical and Electrical Properties of Polymeric Insulation, *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 8, 466–473, **2017**.
87. Nazir M.T., Phung B.T., Yu S., Zhang Y., Li S., Tracking, Erosion and Thermal Distribution of Micro-AlN + Nano-SiO₂ Co-Filled Silicone Rubber for High-Voltage Outdoor Insulation, *High Voltage*, 3, 289–294, **2018**.
88. Madidi F., Momen G., Farzaneh M., Development of a Stable TiO₂ Nanocomposite Self-Cleaning Coating for Outdoor Applications, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, **2016**.
89. Chen X., Wang J., Zhang C., Yang W., Lin J., Bian X., et al., Performance of Silicone Rubber Composites Using Boron Nitride to Replace Alumina Tri-Hydrate, *High Voltage*, 6, 480–486, **2021**.
90. Xiaofeng W., Jincheng W., Yi Z., Study on the Structure and Properties of RTV/FR-DOMt Nanocomposites, *Journal of Experimental Nanoscience*, 11, 1058–1073, **2016**.
91. Nazir M.T., Khalid A., Wang C., Baena J.-C., Kabir I., Akram S., et al., Synergistic Effect of Additives on Electrical Resistivity, Fire and Smoke Suppression of Silicone Rubber for High Voltage Insulation, *Composites Communications*, 29, 101045, **2022**.
92. Mohammadnabi S., Rahmani K., Effect of Fabrication Method on the Physical Properties of Carbon-Nanotube/Silicone-Rubber Nanocomposite in High-Voltage Insulators, *Journal of Composite Materials*, 57, 1959–1968, **2023**.



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۳۸، تابستان ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 2 Issue No. 38
Summer 2025, Quarterly
صفحه ۷۹-۹۱

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

لاستیک SBR،
نانوکامپوزیت،
خواص فیزیکی و مکانیکی،
پخت،
پسماند

تأثیر هیبرید نانورس-دوده بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی لاستیک استایرن بوتادین

حمیدرضا حیدری^۱، مرضیه حسینی^{۲*}

۱. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

۲. تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

نانورس به دلیل ساختار دوبعدی و نسبت سطح به حجم بالا، باعث ایجاد خواص کششی و رئولوژیکی بسیار خوبی در نانوکامپوزیت می‌شود. فراورشی لاستیک‌ها وابستگی زیادی به فرایند پخت و کنترل آن، زمان، دما، سرعت ولکانش و سایر شرایط پخت دارد. از میان تمامی روش‌های تهیه‌ی نانوکامپوزیت، روش اختلاط مذاب از سایر روش‌ها بیشتر استفاده می‌شود. به‌طور کلی سه ساختار تکتوئید، میان‌لایه‌ای و پرک‌شده برای نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد و خواص نانوکامپوزیت‌ها به شدت به پراکنش نانوذره و برهم‌کنش آن‌ها با زمینه وابسته است. در این تحقیق به بررسی اثر مقدار نانوپرکننده و شرایط فرایندی بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند آمیزه‌ی هیبرید بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده تهیه‌شده به روش اختلاط مذاب پرداخته شده است. نتایج حاصل از نمودارهای پخت نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانورس، زمان تکمیل پخت کاهش و سرعت پخت افزایش خواهد یافت و افزایش مقدار دوده، منجر به کاهش قابل‌توجه زمان برشتگی و زمان تکمیل پخت و افزایش قابل‌توجه سرعت پخت و اختلاط گشتاور می‌شود. هم‌چنین مطابق نتایج آزمون کششی با افزایش مقدار نانوذرات، خواص مکانیکی بهبود یافته است و افزایش بیشتر آن موجب افت خواص مکانیکی خواهد شد. نمودارهای پسماند نشان می‌دهند که با افزایش مقدار تقویت‌کننده‌ها و به‌ویژه دوده، مساحت سطح زیر نمودار تنش-کرنش در حالت بارگذاری-باربرداری به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.heidari@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

در این مطالعه، خصوصیات نانوکامپوزیت SBR و هم‌چنین اثر افزودن هیبرید نانورس/دوده بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند (Hysteresis) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲ لاستیک استایرن بوتادین (SBR)

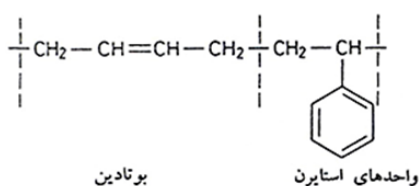
لاستیک استایرن بوتادین (Styrene Butadiene Rubber) که از مونومرهای استایرن و بوتادین تشکیل شده است (شکل ۲)، جزء الاستومرهای پرمصرف در صنعت به شمار می‌رود و مانند لاستیک طبیعی می‌توان از آن در اغلب کاربردها به‌ویژه در تایرسازی استفاده کرد [۱۱]. این لاستیک دارای مزایایی از جمله جریان‌پذیری خوب، مقاومت سایشی و لغزشی مناسب، استحکام بسیار خوب در برابر ضربه و کشش، مقاومت خوب در برابر تخریب اکسایشی در سرعت‌های بالای پخت و مقاومت خوب در برابر حلال‌های قطبی و اسید و باز است و از معایب آن می‌توان به مقاومت ضعیف در برابر روغن و مواد شیمیایی، نفوذپذیری ضعیف در برابر گازها و مقاومت اوزونی نسبتاً ضعیف اشاره کرد [۱۲].

این ماده را می‌توان با بسپارش امولسیون رادیکال‌های آزاد بین استایرن و بوتادین در دمای $50-60^{\circ}\text{C}$ (E-SBR نوع گرم) و یا در دمای 5°C (E-SBR نوع سرد) و با بسپارش محلولی با ماهیت آنیونی (S-SBR) با نسبت بوتادین به استایرن ۷۶/۵ به ۲۳/۵ درصد وزنی تهیه کرد [۱۳-۱۵].

۳ نانوکامپوزیت‌های پلیمری

به‌طور کلی روش‌های زیر برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند:

۱. تبادل کاتیونی (ترکیبات لایه‌ای آب‌دوست دارای نیروهای قوی الکترواستاتیک بین لایه‌ها)
 ۲. استفاده از عوامل اتصال‌دهنده (اتصال نانوذره به پلیمر)
 ۳. بسپارش محلولی (اختلاط محلول نانوذره با محلول پلیمر)
 ۴. بسپارش درجا (بسپارش مونومرها در میان نانوذرات)
 ۵. اختلاط مذاب (اختلاط پلیمر و نانوذره توسط اکسترودر، غلتک، مخلوط‌کن و غیره)
- از میان تمامی روش‌های ذکر شده، روش اختلاط مذاب از همه



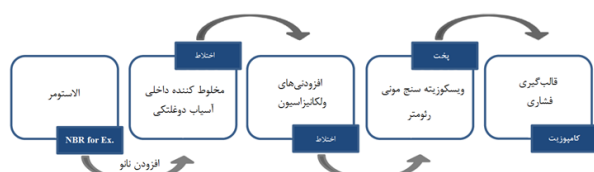
شکل ۲ ساختار شیمیایی SBR [۱۳].

پدیده جدایش فازی نانورس‌ها به‌طور طبیعی فازهای آلومینوسیلیکات لایه‌ای مشتق‌شده‌ای هستند که با گذشت زمان تغییر شکل می‌دهند. آن‌ها سیلیکات‌های معدنی دوبعدی (2D) دارای ساختار لایه‌ای نازک اتمی، شکل منحصربه‌فرد، نسبت سطح به حجم بالا، سطح باردار، زیست‌سازگاری و ترکیب کاملاً مشخص هستند. فراوانی نسبی و مقرون‌به‌صرفه بودن آن‌ها باعث شده که در باتری‌ها، ابرخازن‌ها، ادوات الکترونیک انعطاف‌پذیر، کاربردهای زیست‌پزشکی، دارورسانی و تصویربرداری زیستی، جاذب‌های نفت، کاتالیزگر، کشاورزی، بازدارنده‌های شعله، نانوحسگرهای الکتروشیمیایی، دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی، مواد زیستی ارتوپدی و غیره به‌طور گسترده مورد استفاده قرار بگیرند [۸-۱۰]. شکل (۱) برخی از کاربردهای اخیر این ماده را نشان می‌دهد.

چالش‌های متعددی برای این نانوذرات از قبیل دستیابی به پراکنش یکنواخت، توزیع مناسب در زمینه پلیمری و برهم‌کنش بین سطحی قوی با زمینه وجود دارد. آمیزه‌های لاستیکی کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. فراورش موفق لاستیک‌ها وابستگی زیادی به فرایند پخت و کنترل آن، زمان، دما، سرعت ولکانش و سایر شرایط پخت در قالب دارد. مواد لاستیکی عموماً بدون آمیزه‌کاری و افزودن اجزای مختلف غیرقابل استفاده‌اند، زیرا بدون افزودن اجزای آمیزه‌کاری خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب به‌دست نمی‌آید. در این میان دوده به‌عنوان مهم‌ترین پرکننده جایگاه ویژه‌ای در آمیزه‌کاری مواد لاستیکی دارد و افزودن آن به لاستیک موجب تقویت لاستیک، بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی، کاهش قیمت و محافظت در برابر نور و اوزون می‌شود که این خواص به عوامل متعددی از جمله گرانشی مواد، اندازه ذرات و چگونگی برهم‌کنش پلیمر-پرکننده وابسته است [۹، ۱۰].



شکل ۱ تازه‌ترین کاربردهای نانورس [۹، ۱۰].

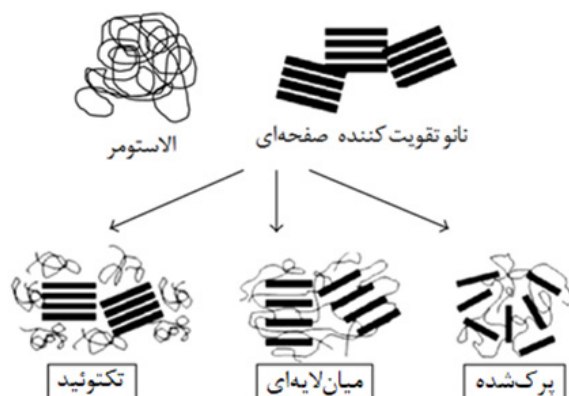


شکل ۴ مراحل تهیه کامپوزیت الاستومری به روش اختلاط مذاب [۱۸].

خواهد بود، اما اگر یک یا چند زنجیره پلیمری بتوانند درون صفحات نفوذ کنند، ساختار نانوکامپوزیت میان‌لایه‌ای به دست می‌آید، اما ساختار سوم پرک‌شده است که در آن صفحات نانوذره به صورت کامل از یکدیگر فاصله گرفته و در زمینه پلیمری به صورت یکنواخت پراکنده شده‌اند [۱۹،۲۰]. به صورت عمومی می‌توان گفت که ساختارهای پرک‌شده‌ی نانوذرات صفحه‌ای که به صورت منظم یا نامنظم در زمینه پراکنده شده‌اند، خواص فیزیکی بالاتری نسبت به ساختارهای میان‌لایه‌ای دارند؛ بنابراین تحلیل ساختار نانوذرات در نانوکامپوزیت به منظور شناسایی مشخصات آن‌ها حائز اهمیت است [۲۱].

۵ خواص پخت

خصوصیات پخت آمیزه‌های لاستیکی به شرایط آماده‌سازی، فرمول‌بندی و دمای فرایند بستگی دارد؛ به‌طوری‌که پراکنش مناسب پرکننده‌ها به حداقل و حداکثر گشتاور اندازه‌گیری‌شده در طول پخت نسبت داده می‌شود. تکمیل واکنش پخت، موجب تشکیل شبکه‌ای با اتصالات عرضی شده که به نوبه‌ی خود باعث انتقال مؤثر بار بین پرکننده و زمینه می‌شود [۲۲]. در اکثر پژوهش‌هایی که تاکنون بر روی پلیمرهای تقویت‌شده با نانوپرکننده‌ها انجام شده‌است، سرعت پخت نانوکامپوزیت‌ها به مراتب بیش‌تر از نمونه‌های پرنشده بوده و افزایش غلظت این پرکننده‌ها سبب تسریع در واکنش بین ترکیبات گوگرد و

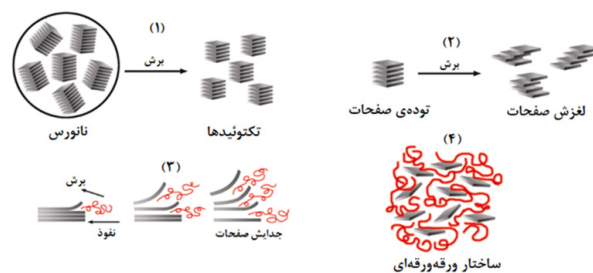


شکل ۵ سه نوع ساختار نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات صفحه‌ای [۲۰].

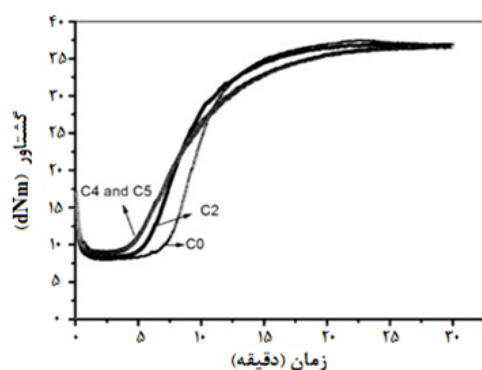
ساده‌تر، به صرفه‌تر، از نظر زیست‌محیطی کم‌ضرتر و از نظر صنعتی نیز از سایر روش‌ها بیشتر استفاده می‌شود. در فرایند اختلاط مذاب، پلیمر همراه با نانوذرات تا بالای نقطه‌ی نرم‌شوندگی (Softening Point) پلیمر حرارت داده می‌شود و سازوکار پرک‌شدن با گسیخته‌شدن نانوذرات و لغزش صفحات تا زمانی که به اندازه‌های کوچک‌تر تبدیل نشوند، ادامه دارد. اولین مرحله به شدت برش بالایی نیاز دارد و سپس پلیمر با نفوذ بین صفحات به صورت ساندویچ قرار می‌گیرد و فاصله‌ی بین آن‌ها را افزایش می‌دهند. مرحله‌ی دوم هم به برش بالا و هم به سازگاری مولکولی خوبی نیاز دارد. در مرحله‌ی سوم نفوذ پلیمر و جدایش صفحات از یکدیگر رخ می‌دهد. در نهایت در مرحله‌ی چهارم صفحات پرک‌شده به صورت تصادفی درون بستر پخش می‌شوند (شکل ۳) [۱۶،۱۷].

خواص نانوکامپوزیت‌ها به شدت به پراکنش پرکننده و برهم‌کنش میان پرکننده و زمینه وابسته است. تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های الاستومری تک‌مرحله‌ای نیست و مطابق شکل (۴)، اجرای مختلف مانند عوامل پخت، کمک‌فرایندها، شتاب‌دهنده‌ها و غیره می‌بایست به مخلوط الاستومر/نانوذره افزوده شوند تا محصول نهایی با خواص مناسب به دست آید. در پژوهش‌های مختلف، چندین روش برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پایه‌ی لاستیکی گزارش شده‌است که شامل اختلاط مذاب، آلیاژسازی محلولی (لاتکس) و بسیار درجا است که هر روش به دلیل نحوه‌ی پراکنش پرکننده می‌تواند ویژگی‌های مختلفی را برای نانوکامپوزیت‌ها ایجاد کند [۱۸].

بسته به طبیعت اجرای به‌کاررفته مثل نوع نانوذره، عوامل سطحی، پلیمر مورد استفاده و روش اختلاط، به‌طور کلی سه ساختار تکتوئید (Tactoid)، میان‌لایه‌ای (Intercalation) و پرک‌شده (Exfoliation) برای نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد (شکل ۵). زمانی که پلیمر نتواند درون صفحات نفوذ کند، خواص نانوکامپوزیت حاصل مثل کامپوزیت‌های معمولی



شکل ۳ طرح‌واره‌ی مراحل تهیه‌ی نانوکامپوزیت توسط فرایند اختلاط مذاب [۱۶].



نمونه	دوده (N330) phr	نانورس phr	SBR phr
C0	۲۰	۰	۱۰۰
C2	۲۸	۲	۱۰۰
C4	۲۶	۴	۱۰۰
C5	۲۵	۵	۱۰۰

شکل ۷ تأثیر افزودن نانورس بر رفتار پخت نمونه‌های بر پایه‌ی SBR / نانورس/دوده [۲۶].

درحالی‌که زمان پایان ولکانش ابتدا کاهش یافته، از نقطه‌ی کمینه عبور کرده و سپس افزایش یافته‌است و نقطه‌ی کمینه‌ی زمان پایان ولکانش در مقدار ۵۰ phr اتفاق افتاد. طبق گزارش بسیاری از مطالعات پیشین، ذرات دوده به‌دلیل ماهیت شیمیایی سطح آن‌ها یا به علت ضریب رسانش گرمایی بیشتر آن‌ها باعث افزایش سرعت ولکانش می‌شوند و انتظار افزایش بیشتر سرعت با افزایش سطح ویژه دوده وجود دارد [۲۸-۳۰]. خصوصیات پخت این نمونه‌ها در جدول (۱) آورده شده است.

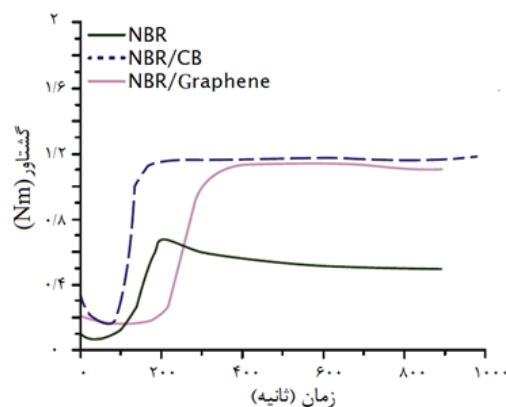
در پژوهشی دیگر ژیان‌هوا و همکارانش [۳۱]، اثر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی آمیزه‌های SBR تقویت‌شده با دوده را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش از لاستیک SBR-۱۵۰۲، خاک رس مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده شد. شکل (۸)، نمودار پخت آمیزه‌ی SBR/دوده (CM)، نانوکامپوزیت SBR/نانورس/دوده که در آن نانورس با مقداری از دوده جایگزین شده (RCM) و نانوکامپوزیت SBR/نانورس/دوده که نانورس به آمیزه اضافه‌شده (ACM) را نشان می‌دهد. در جدول (۲) نیز مقدار پرکننده به همراه خواص پخت نمونه‌ها آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، حداقل گشتاور (ML) برای نمونه‌های RCM و ACM مقدار بالاتری را نسبت به نمونه‌ی CM بدون نانورس نشان می‌دهد. از طرفی اختلاف گشتاور (ΔM) نمونه‌های با نانورس نسبت به نمونه‌ی CM کاهش یافته است که دلیل آن گرانیوی بیشتر نمونه‌ی CM ناشی از حضور دوده است. علاوه‌براین ΔM نمونه‌ی ACM نسبت به نمونه‌ی CM در مقادیر یکسان از دوده، به‌دلیل حضور نانوصفحات رس مقدار کمتری را نشان داده است. اعتقاد بر این

آمیزه‌های لاستیکی شده است [۲۳].

وارگس و همکارانش [۲۴]، نمودار رثومتر پخت نانوکامپوزیت‌های NBR تقویت‌شده با گرافن و دوده تهیه‌شده توسط اختلاط مذاب را مورد مقایسه قرار دادند. مطابق شکل (۶) نمونه‌های پر شده با دوده، مقدار گشتاور بالاتری نسبت به نمونه‌های پر شده با گرافن، با مقدار مشابه دارند. تخلخل بیش‌تر دوده نسبت به گرافن، موجب به دام افتادن و درگیری بیش‌تر زنجیرهای لاستیک با دوده و گشتاور نهایی (MH) بالاترین نمونه‌ها می‌شود. هم‌چنین زمان برشتگی (Scorch Time) نمونه‌ها با افزودن نانوصفحات گرافن به NBR به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد. دو دلیل احتمالی که سبب افزایش زمان برشتگی و تأخیر در پخت نانوکامپوزیت‌های حاوی گرافن شده است، یکی مانع شدن این نانوصفحات در برابر واکنش‌های شتاب‌دهنده-گوگرد و شتاب‌دهنده-اکسیدروی در سامانه‌ی پخت گوگردی و دیگری جذب جزئی مواد پخت بر روی سطح صفحات این نانوذرات است [۲۵].

وو و همکارانش [۲۶]، رفتار پخت نمونه‌های SBR/نانورس/دوده را مورد بررسی قرار دادند و از SBR-۱۵۰۲، خاک رس سدیم‌مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده کردند. نمودار پخت نمونه‌ها به همراه مقادیر نانورس و دوده به‌کاررفته در شکل (۷) نشان داده شده است. مطابق شکل با افزایش مقدار نانورس شیب منحنی پخت کاهش یافته، اما اختلاف گشتاور اولیه و نهایی بدون تغییر می‌ماند. کاهش شیب منحنی پخت، به کاهش سرعت تشکیل اتصالات عرضی برمی‌گردد. این نتیجه احتمالاً به دلیل تداخل نانوصفحات در تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیرهای لاستیک است.

در پژوهش حسینی و همکارانش [۲۷] که با بررسی بر روی خواص پخت SBR تقویت‌شده با دوده انجام گرفت، مشاهده شد که زمان برشتگی همواره با افزودن دوده کاهش یافته،



شکل ۶ مقایسه‌ی نمودارهای رثومتر برای لاستیک NBR، NBR/دوده و NBR/گرافن [۲۵].

جدول ۱ خواص پخت آمیزه‌های SBR تقویت‌شده با مقادیر مختلف دوده [۲۷].

مقدار دوده (phr)	زمان برشتگی (دقیقه)	زمان پخت (دقیقه)
۰	۹/۱۸	۱۳/۱۳
۵	۷/۶۰	۱۱/۴۰
۱۰	۶/۵۸	۱۰/۲۳
۲۰	۵/۲۳	۸/۲۸
۳۰	۴/۵۸	۷/۷۳
۴۰	۳/۹۰	۷/۱۰
۵۰	۳/۶۳	۶/۶۳
۶۰	۳/۳۰	۷/۵۲

جدول ۲ خصوصیات پخت آمیزه‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۳۱].

اجزا و پارامترها	مقدار		
	ACM	RCM	CM
SBR-1502	۸۰	۸۰	۱۰۰
نانورس	۲۴	۲۴	—
دوده N330	۵۰	۴۶	۵۰
t_{90} (min)	۱۰/۴	۱۰/۵	۹/۲
M_L (dNm)	۲۱/۴	۲۰/۸	۱۸/۴
M_H (dNm)	۶۱/۱	۶۱/۶	۶۳/۱
ΔM (dNm)	۳۹/۷	۴۰/۸	۴۴/۷

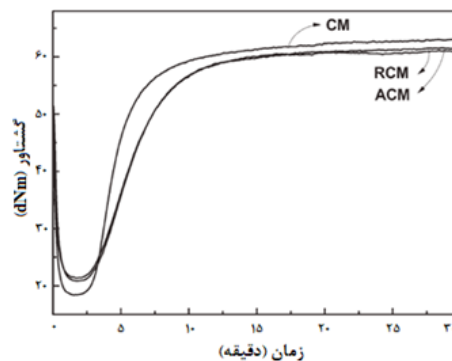
گزارش آن‌ها مقدار بهینه‌ی افزودن نانورس به SBR به‌منظور بهبود خواص مکانیکی ۶ phr است و افزودن بیش از این مقدار موجب تضعیف خواص مکانیکی می‌شود. هم‌چنین اثر افزودن دوده N330 به نانوکامپوزیت SBR/نانورس حاوی ۶ phr از Cloisite 15A بررسی شد. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی بهینه‌ی کامپوزیت هیبرید SBR/نانورس/دوده در مقدار ۶ phr از Cloisite 15A و ۲۵ phr دوده N330 حاصل می‌شود. خواص کششی و سختی نمونه‌ها در جدول (۳) جمع‌آوری شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانورس به SBR سبب بهبود خواص مکانیکی شده است، اما افزودن بیش از ۶ phr نانورس به‌دلیل تجمع نانوذرات و ایجاد ساختار ناهمگن خواص را تضعیف کرده است. از طرفی، افزودن دوده سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت SBR/نانورس شده است؛ به‌طوری‌که افزودن ۱۰ phr دوده باعث افزایش استحکام کششی نانوکامپوزیت SBR حاوی ۶ phr نانورس از ۳/۸۵ به ۹/۴۲ مگاپاسکال شده است. ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست نیز با افزودن دوده به نانوکامپوزیت بهبود یافته، اما در نمونه‌های هیبرید افزایش مقدار دوده سبب کاهش ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست شده است.

احمدی و همکارانش [۳۷]، خواص مکانیکی کامپوزیت SBR آلایز شده با لاستیک طبیعی اپوکسید (ENR) و تقویت‌شده با سامانه‌ی هیبرید نانورس/دوده را بررسی کردند. در این مطالعه از SBR-۱۵۰۲، نانورس Cloisite 15A و دوده N330 استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون کشش حاکی از آن بود که بهترین خواص کششی در کامپوزیت هیبرید حاوی ۵ phr نانورس و

است که نانوذرات رس، عوامل پخت را به سطح خود جذب کرده و چگالی اتصالات عرضی را کاهش می‌دهد [۳۲، ۳۳]. استفاده از پرکننده‌های با مدول زیاد در ابعاد نانو، می‌تواند خواص مکانیکی آمیزه را بهبود بخشد [۳۴]. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه لاستیکی به عوامل مختلفی از جمله برهم‌کنش لاستیک-پرکننده، شرایط آمیزه‌سازی، ریزساختار و مقدار پرکننده بستگی دارد [۳۵، ۳۶].

۶ خواص فیزیکی و مکانیکی

گوپیو همکاران [۳۶]، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های هیبریدی SBR/نانورس/دوده تهیه‌شده با استفاده از روش اختلاط مذاب را مورد بررسی قرار دادند. در پژوهش مذکور از لاستیک SBR-۱۵۰۲، نانورس Cloisite 15A و دوده N330 استفاده شد. طبق



شکل ۸ نمودار پخت آمیزه‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۳۱].

جدول ۳ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس و کامپوزیت‌های هیبرید SBR/نانورس/دوده [۳۶].

نمونه‌ها	مدول ۵۰٪ (MPa)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)	سختی (Shore A)
SBRN0C0	۰/۴۲	۱/۴۵	۳۳۴	۴۵
SBRN3C0	۰/۷۳	۲/۱۲	۳۷۲	۵۰
SBRN6C0	۰/۸۶	۳/۸۵	۴۶۰	۵۲
SBRN10C0	۰/۸۷	۳/۸۹	۴۶۷	۵۳
SBRN6C10	۰/۹۰	۹/۴۲	۵۰۳	۵۴
SBRN6C17	۰/۹۵	۱۲/۳۳	۴۸۹	۵۷
SBRN6C20	۰/۹۷	۱۵/۷۹	۴۷۶	۶۰
SBRN6C25	۱/۱۳	۲۰/۱۸	۴۶۵	۶۳
SBRN6C30	۱/۱۹	۲۱/۰۰	۴۶۲	۶۵
SBR= SBR-1502, N= Nanoclay-Cloisite 15A, C= CB-N330				

ترتیب به میزان ۴۸٪، ۷۱٪ و ۴۷٪ شده است. این بهبود قابل توجه خواص مکانیکی به افزایش برهم‌کنش‌های پرکننده-بستر نسبت داده شده است.

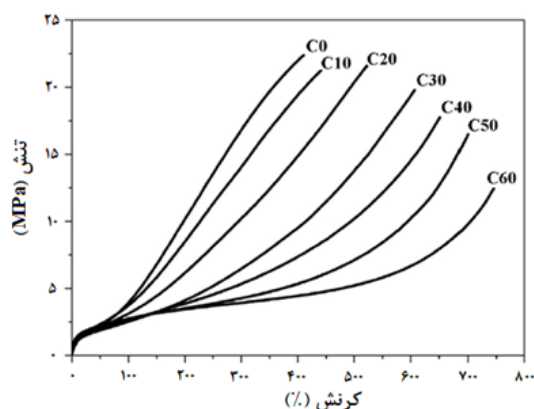
شکل (۹) نمودار تنش-ازدیاد طول کامپوزیت SBR/دوده را با و بدون نانورس نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن ۴ phr نانورس به کامپوزیت، سبب بهبود استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و مدول کشش شده است که نشان‌دهنده‌ی تأثیر قابل توجه نانورس بر خواص نهایی کامپوزیت SBR/دوده است [۳۸].

در پژوهشی دیگر هی و همکارانش [۳۹]، بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده مطالعه کردند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش میزان رس خواص مکانیکی افت می‌کند. در این پژوهش از SBR-۱۵۰۲، خاک رس سدیم‌مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده شد. خواص

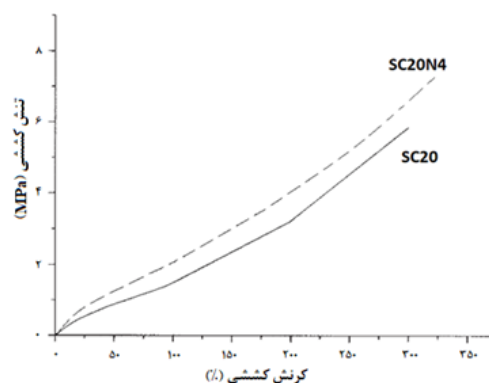
۲۰ phr دوده به دست می‌آید و افزودن بیش از این مقادیر پرکننده، موجب تضعیف خواص مکانیکی شده است. در پژوهشی دیگر تأثیر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی کامپوزیت SBR/دوده توسط مایتی و همکارانش [۳۸]، مورد بررسی قرار گرفت. خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، مدول ۵۰٪ و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست نمونه‌های لاستیک خالص، کامپوزیت SBR/دوده، نانوکامپوزیت SBR/نانورس و کامپوزیت هیبرید SBR/نانورس/دوده در جدول (۴) آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن نانورس به لاستیک خالص، سبب بهبود خواص مکانیکی شده است. از طرفی استفاده از کامپوزیت هیبرید/نانورس/دوده خواص مکانیکی برتری نسبت به نانوکامپوزیت نشان داده است؛ به‌طوری‌که افزودن ۲۰ phr دوده به نانوکامپوزیت، سبب افزایش مدول ۵۰٪، استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست به

جدول ۴ خواص مکانیکی لاستیک SBR، نانوکامپوزیت SBR/نانورس و کامپوزیت هیبرید SBR/نانورس/دوده [۳۸].

نمونه	مدول ۵۰٪ (MPa)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)
SBR	۰/۶۶	۱/۲۰	۱۵۴
SBROC4	۰/۷۸	۲/۵۰	۹۴
SBRHAF20	۰/۹۰	۵/۹۰	۳۰۰
SBRHAF20OC4	۱/۵۰	۸/۶۰	۳۳۸
SBR= SBR-1502, HAF= CB-N330, OC= Organoclay			



شکل ۱۰ منحنی تنش-ازدیاد طول نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده [۳۹].



شکل ۹ نمودار تنش-ازدیاد طول کامپوزیت SBR/CB را با و بدون نانورس [۳۸].

تنش در انتهای ذرات رس شود. با این وجود افزودن ذرات دوده، می‌تواند مناطق تقویت‌نشده بین صفحات خاک رس را پر کرده و منجر به انتقال مؤثر تنش شود [۴۰].

پراوین و همکارانش [۴۱]، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های هیبریدی بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با دوده و نانورس را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها از SBR-۱۵۰۲، نانورس مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده کردند. خواص مکانیکی لاستیک خالص، نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانورس و نانوکامپوزیت هیبرید حاوی ترکیبی از تقویت‌کننده‌های نانورس/دوده در جدول (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌ی SBR حاوی ترکیبی از نانورس و دوده، سبب افزایش قابل توجه خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها شده است؛ به‌طوری‌که اضافه‌کردن ۵ phr نانورس به نمونه‌ی SBR حاوی ۲۰ phr دوده، استحکام کششی را به ۱۵/۸ مگاپاسکال رسانده است. این مقدار دقیقاً ۱۸٪ بیشتر از مقدار استحکام کششی نمونه‌ی SBR حاوی ۲۰ phr

مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده در جدول (۵) ارائه شده و منحنی تنش-ازدیاد طول نانوکامپوزیت‌ها در شکل (۱۰) نشان داده شده است. با افزایش مقدار رس در نانوکامپوزیت‌ها، استحکام کششی کاهش و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست افزایش یافته است. از طرفی تنش در کرنش ۱۰۰٪ و سختی، ابتدا کاهش یافته و هنگامی که مقدار رس به ۳۰ phr برسد، تقریباً ثابت می‌شود. در طی فرایند کشش، زنجیر SBR تحت تأثیر لغزش ذرات پرکننده کشیده می‌شود. به‌طور کلی برهم‌کنش قوی بین پرکننده و لاستیک، منجر به کاهش لغزش و افزایش تنش لازم به‌منظور شکست زنجیر می‌شود. خاک رس، به‌عنوان پرکننده‌ی معدنی بوده و برهم‌کنش بین صفحات خاک رس و زنجیر پلیمر، ضعیف‌تر از برهم‌کنش بین ذرات دوده و زنجیر پلیمر است. ناهم‌آوری ساختاری نانوکامپوزیت لاستیک/رس بسیار قابل توجه بوده که به‌طور عمده به نسبت منظر بالای نانورس مربوط است. چنین ناهم‌گونی ساختاری ممکن است منجر به افزایش تمرکز

جدول ۵ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده [۳۹].

مقدار							اجزا و خواص
C60	C50	C40	C30	C20	C10	C0	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR
۶۰	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	-	نانورس
-	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	دوده
۷۷	۷۷	۷۶	۷۵	۷۶	۷۸	۷۹	سختی (Shore A)
۲/۸	۲/۷	۲/۷	۲/۵	۳/۱	۳/۶	۳/۹	تنش در کرنش ۱۰۰٪ (MPa)
۱۲/۴	۱۶/۴	۱۷/۸	۱۹/۸	۲۱/۶	۲۱/۲	۲۲/۴	استحکام کششی (MPa)
۷۴۸	۷۰۶	۶۵۴	۶۱۳	۵۲۶	۴۴۶	۳۷۴	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)

جدول ۶ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۴۱].

مقدار									اجزا و خواص
20B	15B	10B	5B	20C	15C	10C	5C	لاستیک	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR
۲۰	۱۵	۱۰	۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	-	نانورس
۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	-	-	-	-	-	دوده
۱۹/۱	۱۸/۲	۲۱/۸	۱۵/۸	۹/۵	۳/۴	۲/۶	۱/۸	۱/۸	استحکام کششی (MPa)
۷۰۷	۶۵۷	۶۴۶	۶۲۸	۸۲۱	۴۹۶	۳۱۶	۲۶۶	۲۱۹	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)
۵/۵۷	۵/۱۹	۶/۱۱	۴/۰۰	۲/۳۱	۲/۱۶	۲/۴۰	۲/۰۰	۱/۳۸	تنش در کرنش ۱۰۰٪ (MPa)

به‌دلیل تجمع (Agglomeration) نانوذرات رس سبب افت خواص می‌شود. اثر نانوذرات رس بر خواص کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و سختی نانوکامپوزیت‌های هیبرید در دمای اتاق، مورد بررسی قرار گرفت که مقادیر آن در جدول (۸) نشان داده شده است. نمونه‌ی بدون نانوذرات با افزایش مقدار دوده تا ۲۰ phr در لاستیک SBR، استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و سختی را به‌ترتیب به میزان ۱۹/۸۹ مگاپاسکال، ۶۵۵٪ و ۶۱ shore A بهبود داده است. افزودن بیش از ۲۰ phr دوده منجر به تجمع پرکننده شده که این تجمع‌ها نقش مانع حرکت زنجیره‌های مولکولی لاستیک SBR را ایفا می‌کنند و در نتیجه منجر به شروع شکست در اثر ایجاد تنش

۲۰ دوده است. حداکثر استحکام کششی می‌تواند در نمونه‌ی SBR حاوی ۱۰ phr نانورس و ۲۰ phr دوده به میزان ۲۱/۸ مگاپاسکال به‌دست آید که نشان‌دهنده‌ی اثر هم‌افزایی (Syner-gistic Effect) بین دوده و نانورس است. آرایش‌یابی لایه‌ای نانورس منجر به لغزش زنجیرها و جلوگیری از شکستن مولکول‌ها تا کرنش‌های بالاتر می‌شود، درحالی‌که لاستیک محدود به ساختار دوده تنها به افزایش مدول و استحکام کمک می‌کند.

در پژوهشی دیگر ژبانهوا و همکارانش [۳۱]، اثر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی آمیزه‌های SBR تقویت‌شده با دوده را مورد بررسی قرار دادند. خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها در جدول (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام کششی و تنش در کرنش ۱۰۰٪ نمونه‌های RCM و ACM کمی بیشتر از نمونه‌ی CM است. در مقایسه با CM، افزودن ۴ phr نانورس باعث افزایش قابل‌توجهی در سختی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست نمونه‌های RCM و ACM می‌شود، درحالی‌که افزودن دوده تأثیر کمی بر سختی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست داشته است؛ بنابراین نقش نانورس بسیار متفاوت از دوده است. هم‌چنین در سامانه‌های مورد بررسی نتایج مشابهی به‌دست آمد. به‌طوری‌که ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست به‌طور قابل‌توجهی با افزودن نانورس برای نمونه‌های RCM و ACM افزایش یافت، درحالی‌که تنش در ۱۰۰٪ ازدیاد طول به مقدار کمی افزایش یافت.

سینگ و همکارانش [۴۲]، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های هیبرید SBR تقویت‌شده با دو پرکننده‌ی نانورس و دوده را مورد ارزیابی قرار دادند. گزارش شد که افزودن ۵ phr نانورس موجب بهبود خواص مکانیکی شده و افزودن بیش از این مقدار

جدول ۷ خصوصیات مکانیکی آمیزه‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۳۱].

مقدار			اجزا و پارامترها
ACM	RCM	CM	
۸۰	۸۰	۱۰۰	SBR-1502
۲۴	۲۴	-	نانورس
۵۰	۴۶	۵۰	دوده N330
۲/۵	۲/۲	۲/۰	تنش در کرنش ۱۰۰٪ (MPa)
۲۱/۷	۲۰/۳	۱۹/۴	استحکام کششی (MPa)
۵۵۶	۵۵۳	۴۷۳	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)
۷۴	۷۳	۷۰	سختی (Shore A)

دارای دو جز گرانرو و کشسان است که پسماند به دلیل وجود جز گرانرو است که اتلاف انرژی وارده را به همراه دارد [۴۳]. همان‌طور که اشاره شد، از آن‌جا که لاستیک‌های تقویت‌شده دارای رفتار گرانروکشسان هستند، طی چرخه‌ی بارگذاری-باربرداری انرژی تلف می‌کنند. این اتلاف انرژی به پسماند معروف است. وو و همکارانش [۲۶]، اثر افزودن نانورس را بر اتلاف پسماند نمونه-های SBR/نانورس/دوده مورد بررسی قرار دادند. ازدیاد طول نمونه‌ها تا ۲۰٪ انجام و درصد پسماند، از طریق رابطه‌ی زیر محاسبه شد: ×

$$H = F_1 - F_2 / F_1 \times 100 \quad (1)$$

که در رابطه‌ی فوق، F_1 و F_2 مساحت سطح زیر نمودار هنگام کشش و برگشت است. درصد پسماند نمونه‌ها در جدول (۹) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانورس به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده، امکان اتلاف انرژی افزایش یافته و بنابراین درصد پسماند افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که نمونه‌ی C5 حدود ۱/۵ برابر بیشتر از نمونه C0 درصد پسماند نشان داده است. در پژوهشی دیگر سادهو و همکارانش [۴۴]، اثر افزودن نانورس

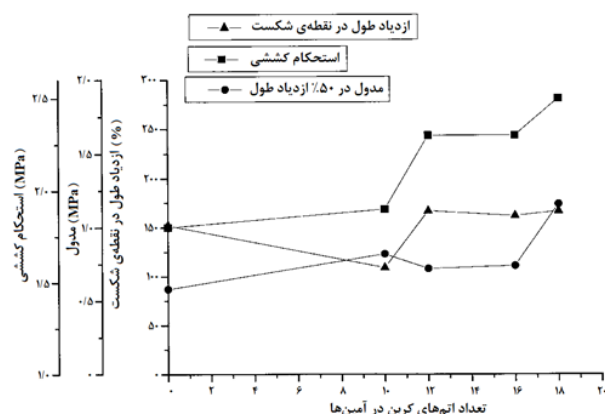
می‌شود. به‌طور مشابه، افزایش مقدار نانورس تا ۵ phr در لاستیک SBR با مقدار ثابت ۲۰ phr دوده، استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و سختی را به ترتیب به میزان ۲۶/۵۴، ۷۸۰٪ و ۶۲ Shore A بهبود داده است. افزودن بیش از ۵ phr نانورس منجر به تجمع پرکننده شده که این تجمع‌ها مانع از حرکت زنجیرهای مولکولی لاستیک SBR و در نتیجه منجر به شروع شکست در اثر ایجاد تنش می‌شود.

۷ رفتار پسماند (Hysteresis)

لاستیک‌های مورد استفاده در کاربردهای مهندسی عمدتاً حاوی مقدار زیادی از پرکننده‌های پراکنش‌یافته در زمینه‌ی لاستیک به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و کاهش هزینه هستند. درحالی‌که لاستیک‌های بدون پرکننده تقریباً رفتاری کاملاً کشسان از خود نشان می‌دهند، لاستیک‌های حاوی مقدار زیاد پرکننده پاسخ چرخه‌ای پیچیده‌ی وابسته به زمان را نشان می‌دهند که به‌صورت پسماند بیان می‌شود. در بارگذاری چرخه‌ای لاستیک‌های پر شده، ممکن است مقداری گرما تولید و بسته به میزان اتلاف حرارت، به افزایش دما منتهی شود. انرژی گرمایی که در طول چرخه تخلیه می‌شود، ناشی از تبدیل بخش زیادی از انرژی مکانیکی است که به‌علت اختلاف تنش بین بارگذاری و باربرداری در طی کشش است. لاستیک پر شده

جدول ۸ خواص مکانیکی SBR خالص، SBR تقویت‌شده با دوده و نانوکامپوزیت هیبرید SBR تقویت‌شده با نانورس و دوده [۴۲].

نمونه	SBR	نانورس	دوده	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)	سختی (Shore A)
SBRN0C0	۱۰۰	-	-	۲/۰	۵۱۰	۴۸
SBRN0C10	۱۰۰	-	۱۰	۸/۴۲	۵۵۶	۵۶
SBRN0C15	۱۰۰	-	۱۵	۱۲/۸۰	۵۸۳	۵۸
SBRN0C20	۱۰۰	-	۲۰	۱۹/۸۹	۶۵۵	۶۱
SBRN0C25	۱۰۰	-	۲۵	۱۸/۸۶	۶۴۰	۵۹
SBRN0C30	۱۰۰	-	۳۰	۱۸/۲۴	۶۳۶	۵۹
SBRN3C20	۱۰۰	۳	۲۰	۲۰/۲۸	۷۰۵	۶۱
SBRN5C20	۱۰۰	۵	۲۰	۲۶/۵۴	۷۸۰	۶۲
SBRN7C20	۱۰۰	۷	۲۰	۲۴/۲۰	۷۴۵	۶۰
SBRN10C20	۱۰۰	۱۰	۲۰	۲۳/۳۸	۷۲۲	۶۰
SBRN12C20	۱۰۰	۱۲	۲۰	۲۲/۲۵	۷۱۴	۵۹



شکل ۱۱ تغییرات خواص مکانیکی با افزایش مقدار نانورس برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی SBR [۴۴].

جدول ۹ درصد پسماند نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده [۲۶].

مقدار				اجزا و پارامترها
C5	C4	C2	C0	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR-1502
۵	۴	۲	—	نانورس
۲۵	۲۶	۲۸	۳۰	دوده N330
۶/۷	۶/۵	۶/۳	۶/۱	F_1 (cm ²)
۵/۲	۵/۱	۵/۲	۵/۱	F_2 (cm ²)
۲۲/۴	۲۱/۵	۱۷/۵	۱۶/۴	H (%)

زیر منحنی یا به عبارت دیگر کار مورد نیاز برای شکست زنجیرهای لاستیک می‌شود. در پژوهشی دیگر گائو و همکارانش [۴۳]، بر روی خواص پسماند آمیزه SBR تقویت‌شده با دوده کار کردند و گزارش دادند که با توجه به خستگی ناشی از نرم‌شوندگی در اثر تنش، پسماند در طی چند چرخه‌ی اول خیلی بزرگ‌تر از چرخه‌های بعدی است. در واقع، همان‌طور که در شکل (۱۲) نشان داده شده‌است، بیشترین کاهش در تخریب مکانیکی در طی چند چرخه‌ی ابتدایی رخ می‌دهد. پس از این کاهش سریع، تخریب مکانیکی به سمت وضعیت ثابت میل می‌کند که سرعت افت آن با افزایش چرخه‌های کشش کاهش می‌یابد.

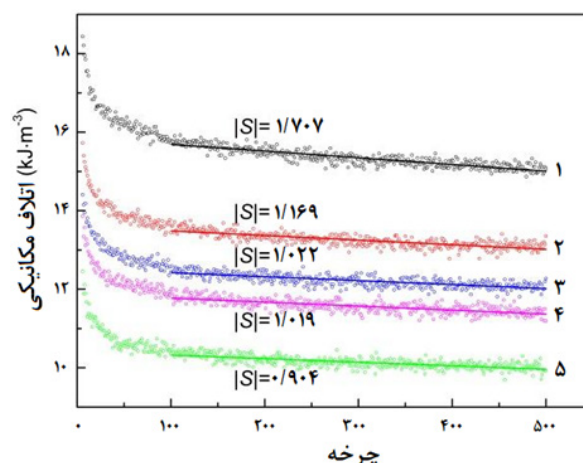
نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی اثر مقدار نانوپرکننده و شرایط فرایندی بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند آمیزه‌ی هیبرید بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس Cloisite 15A و دوده

جدول ۱۰ مقدار کار انجام‌شده، مدول در ۵۰٪ ازدیاد طول و اتلاف پسماند برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس [۴۴].

مقدار					اجزا و خواص
SBROC16	SBROC8	SBROC4	SBROC2	SBR	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR
۱۶	۸	۴	۲	—	نانورس
۲۳۰۴	۳۲۳	۹۱۱	۴۳۰	۲۸۴	کار (J/m ²)
۱/۱۰	۱/۰۳	۰/۷۸	۰/۸۰	۰/۶۶	مدول ۵۰٪ (MPa)
۲۲	۱۲	۷	۹	—	پسماند (J/m ² ×10 ⁻³)

نمودارهای پخت نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانورس به لاستیک SBR، زمان برشتگی، زمان تکمیل پخت و اختلاف گشتاور (ΔM) کاهش و سرعت پخت و حداقل گشتاور (ML) افزایش خواهد یافت. در نمونه‌های SBR تقویت‌شده با هیبرید نانورس/دوده، افزایش مقدار دوده منجر به کاهش قابل توجه زمان برشتگی و زمان تکمیل پخت و افزایش قابل توجه سرعت پخت به دلیل سطح فعال، حداکثر گشتاور (ML) و اختلاف گشتاور می‌شود. همچنین آزمون کشش این نانوکامپوزیت‌ها بیانگر بهبود خواص مکانیکی با افزایش مقدار نانوذرات تا مقدار بهینه (۵-۱۰ phr) است. با این حال، در مقادیر بالاتر نانورس خواص مکانیکی به دلیل تجمع نانوذرات و ایجاد ساختار ناهمگن، ضعیف می‌شود. بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های SBR تقویت‌شده با هیبرید نانورس/دوده نیز بیانگر بهبود قابل توجه استحکام کشش، مدول کشش، سختی و ازدیاد طول با افزایش مقدار دوده تا نقطه‌ی بهینه (۲۰-۲۵ phr) خواهد بود. آرایش یابی لایه‌ای نانورس منجر به لغزش زنجیرها و جلوگیری از شکستن مولکول‌ها تا کرنش‌های بالاتر می‌شود، درحالی‌که لاستیک محدود به ساختار دوده تنها به افزایش مدول و استحکام کمک می‌کند. نمودارهای پسماند نشان می‌دهد که با افزایش تقویت‌کننده‌ها و به‌ویژه دوده، مساحت سطح زیر نمودار تنش-کرنش در حالت بارگذاری-باربرداری به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.



شکل ۱۲ اتلاف مکانیکی تحت چرخه‌های متعدد بارگذاری برای آمیزه‌ی SBR تقویت‌شده با دوده [۴۳].

تهیه‌شده به روش اختلاط مذاب پرداخته شده‌است. نتایج حاصل از آزمون‌ها بیانگر این است که نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانورس بهترین خواص را ارائه می‌دهد و بنابراین به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌شود. در ادامه از تقویت‌کنندگی نانورس به همراه دوده به‌منظور بهبود خواص SBR بهره برده و مقادیر مختلف دوده به نانوکامپوزیت حاوی نانورس حاوی افزوده می‌شود و رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند نمونه‌های حاصل مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. نتایج حاصل از

مراجع

1. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V and Lvov Y. , Clay Nanotube-Metal Core/Shell Catalysts for Hydroprocesses., *Chem. Soc. Rev.*, 50, 9240–9277, **2021**.
2. Jawaid M., Chee S. S., Asim M., Saba N. and Kalia S., Sustainable Kenaf/Bamboo Fibers/Clay Hybrid Nanocomposites: Properties, Environmental Aspects and Applications. *J. Cleaner Prod.*, 330, 129938, **2022**.
3. Chen Z., Yu T., Kim Y. H., Yang Z., Li Y and Yu T., Different-Structured Nanoclays Incorporated Composites: Computational and Experimental Analysis on Mechanical Properties., *Compos. Sci. Technol.*, 203, 108612, **2021**.
4. Peixoto D., Pereira I., Pereira-Silva M., Veiga F., Hamblin, M. R., Lvov Y., Liu M and Paiva-Santos A. C., Emerging Role of Nanoclays in Cancer Research, Diagnosis, and Therapy, *Coord. Chem. Rev.*, 440, 213956, **2021**.
5. Huang H., Feng W and Chen Y. , Two-Dimensional Biomaterials: Material Science, Biological Effect and Biomedical Engineering Applications., *Chem. Soc. Rev.*, 50, 11381–11485, **2021**.
6. Pei Y., Wang Y. , Darraf Y., Chang A. Y., Zhao H. ,Liu X. , Liu J. , Lvov Y and Wang S., Confining Sulfur Particles in Clay Nanotubes with Improved Cathode Performance of Lithium–Sulfur Batteries, *J. Power Sources*, 450, 227698, **2020**.
7. Zhu Q., Wang X and Miller J. D., Hydroxyapatite Nanowire-Reinforced Poly (Ethylene Oxide)-Based Polymer Solid Electrolyte for Application in High-Temperature Lithium Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 8954–8960, **2019**.
8. Wang Z., Hu M., Yu X., Li H., Wang Q and Li L., Uniform and Porous Nacre-Like Cellulose Nanofibrils/Nanoclay Composite Membrane as Separator for Highly Safe and Advanced Li-ion Battery, *J. Membr. Sci.*, 637, 119622, **2021**.
9. Padil, Vinod VT, et al. Sustainable and Safer Nanoclay Composites for Multifaceted Applications, *Green Chemistry*, 24 (8), 3081-3114, **2022**.
10. Burak E., James E., Mark., C. Michael Roland. the Science and Technology of Rubber, Elsevier, USA, **2013**.
11. Sun, C., et al., Enhanced Cross-Linking Performances and Carbon Black (CB) Dispersion in Solution Styrene Butadiene Rubber (SSBR) Filled with Triazine-Based Graphdiyne (TGDY), *Composites Science and Technology*, 223, p. 109438, **2022**.
12. Ikeda Y., Kato A., Kohjiya S., Nakajima Y., Rubber Science, Springer, Singapore, 10, 978-981, **2018**.
13. Dhanorkar, R.J., Mohanty S., and Kumar V., Gupta. Synthesis of Functionalized Styrene Butadiene Rubber and Its Applications in Sbr–Silica Composites for High Performance Tire Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (12), 4517-4535, **2021**.
14. Hassanabadi M., et al. Synthesis and Characterization of End-Functionalized Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber and Study the Impact of Silica Dispersion Improvement on the Wear Behavior of the Composite. *Polymer testing*, 85, 106431, **2020**.
15. Khan A., et al. Preparation of Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Composite Incorporated with Collagen-Functionalized Graphene Oxide for Green Tire Application. *Gels*, 8 (3), 161, **2022**.
16. Franco-Urquiza, Edgar Adrian. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Essential Work of Fracture, *Polymers*, 13 (15), 2399, **2021**.
17. Naito, M., Yokoyama, T., Hosokawa, K., & Nogi, K. (Eds.). Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier, Japan, **2018**.
18. Thomas S., Stephen R., Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications, John Wiley & Sons, India, **2010**.
19. Omanović-Miklićanin, Enisa, et al. Nanocomposites: A Brief Review. *Health and Technology*, 10 (1), 51-59, **2020**.
20. de Oliveira, A. Dantas, and C. Augusto Gonçalves Beatrice. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller, *Nanocomposites-Recent Evolutions*, 103-104, **2018**.
21. Hiremath, A., et al. Nanoparticles Filled Polymer Nanocomposites: A Technological Review. *Cogent Engineering*, 8 (1), 1991229, **2021**.
22. Zhan Y., Wu J., Xia H., Yan N., Fei G., Yuan G. , Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 590–602, **2011**.
23. Ismail M.N., Khalaf A.I., Styrene–Butadiene Rubber/Graphite Powder Composites: Rheometrical, Physicomechanical, and Morphological Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 298–304, **2011**.
24. Varghese T. V, Kumar H.A., Anitha S.,Ratheesh S. ,Rajeev R.S., Rao V.L., Reinforcement of Acrylonitrile Butadiene Rubber Using Pristine Few Layer Graphene and Its Hybrid Fillers, *Carbon*, 61, 476–486, **2013**.
25. Litvinov v, Steeman P.A.M., EPDM–Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution 1H NMR, *Macromolecules*, 32, 8476–8490, **1999**.
26. Wu Y., Zhao W., Zhang L., Improvement of Flex-Fatigue Life of Carbon-Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber by Ad-

- dition of Nanodispersed Clay, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 944–949, **2006**.
27. Hosseini S.M., Razzaghi-Kashani M., Vulcanization Kinetics of Nano-Silica Filled Styrene Butadiene Rubber, *Polymer*, 55, 6426–6434, **2014**.
28. Mayasari H.E., Yuniari A., Effect of Vulcanization System and Carbon Black on Mechanical and Swelling Properties of EPDM Blends, *Majalah Kulit, Karet dan Plastik*, 32(1), 59–64, **2016**.
29. Farida E., Bukit N., Ginting E. M., & Bukit B. F. The Effect of Carbon Black Composition in Natural Rubber Compound. *Case Studies in Thermal Engineering*, 16, 100566, **2019**.
30. Allahbakhsh A., Mazinani S., Kalaei M.R., Sharif F., Cure Kinetics and Chemorheology of EPDM/Graphene Oxide Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 563, 22–32, **2013**.
31. Ma J. , Wang Y., Zhang L., Wu Y., Improvement of Cutting and Chipping Resistance of Carbon Black-Filled Styrene Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 3484–3489, **2012**.
32. Azizli M. J., et al, Studying the Roles of Nanoclay and Blend Composition on the Improved Properties of Natural Rubber/Chloroprene Composites. *Polymer Composites*, 39 (5), 1562–1574, **2018**.
33. Zachariah A.K., Chandra A.K., Mohammed P.K., & Thomas, S, Vulcanization Kinetics and Mechanical Properties of Organically Modified Nanoclay Incorporated Natural and Chlorobutyl Rubber Nanocomposites. *Polymer Testing*, 76, 154–165, **2019**.
34. Karimtehrani M., Namin P.E., Ghasemi I., Functionalization of Graphene Nanoplatelet and the Shape Memory Properties of Nanocomposite Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly (vinyl chloride)/Graphene Nanoplateletes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*, 30, 287–297, **2017**.
35. Paran S.M.R., Naderi G. , Ghoreishy M.H.R., Microstructure and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR/HNT, *Polymer Composites*, 38, **2017**.
36. Gopi J.A., Patel S.K., Chandra A.K., Tripathy D.K., SBR-Clay-Carbon Black Hybrid Nanocomposites for Tire Tread Application, *Journal of Polymer Research*, 18, 1625–1634, **2011**.
37. Ahmadi-Shooli S. , Tavakoli M., The Properties of SBR/ENR50 Blend Containing Nanoclay/Carbon Black Dual Filler System Cured by Electron Beam, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 30, 127–137, **2017**.
38. Maiti M., Sadhu S., Bhowmick A.K., Effect of Carbon Black on Properties of Rubber Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 443–451, **2005**.
39. He S.J. , Wang Y.-Q., Xi M.M., Lin J. , Xue Y. , Zhang L.Q., Prevention of Oxide Aging Acceleration by Nano-Dispersed Clay in Styrene-Butadiene Rubber Matrix, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1773–1779, **2013**.
40. Liu Y., Li L., Wang Q., Zhang X., Fracture Properties of Natural Rubber Filled with Hybrid Carbon Black/Nanoclay, *Journal of Polymer Research*, 18, 859–867, **2011**.
41. Praveen S. , Chattopadhyay P.K., Albert P., Dalvi V.G., Chakraborty B.C., Chattopadhyay S., Synergistic Effect of Carbon Black and Nanoclay Fillers in Styrene Butadiene Rubber Matrix: Development of Dual Structure, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 309–316, **2009**.
42. Singh R. , Shah M. D., Jain S. K., Shit S. C., Giri R., Elastomeric Composite: Mechanical and Thermal Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR) Based on Carbon Black and Nanoclay, *Journal of Information Knowledge and Research in Mechanical Engineering*, 2, 515–521, **2013**.
43. Guo Q., Zaïri F., Baraket H., Chaabane M., Guo X., Pre-Stretch Dependency of The Cyclic Dissipation in Carbon-Filled SBR, *European Polymer Journal*, 96, 145–158, **2017**.
44. Sadhu S., Bhowmick A.K., Effect of Chain Length of Amine and Nature and Loading of Clay on Styrene-Butadiene Rubber-Clay Nanocomposites, *Rubber Chemistry and Technology*, 76, 860–875, **2003**.