

فصل: نانومواد

بخش ۴: پلیمر با ساختار نانو

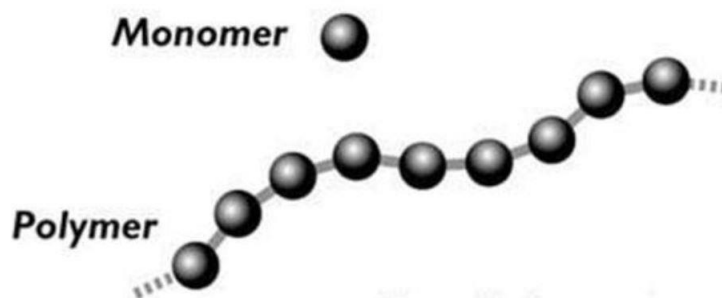
نویسنده: محمد فرهادپور

مقدمه

نانوساختارها می‌توانند از دسته‌های مختلف مواد باشند. مثل سرامیک‌ها، فلزات، کامپوزیت‌ها و پلیمرها. در این بخش به نانوساختارهایی که پلیمری هستند می‌پردازیم. در ابتدا نیاز است تا با پلیمرها، دسته‌بندی آنها و ویژگی‌های مهم آنها آشنا شویم.

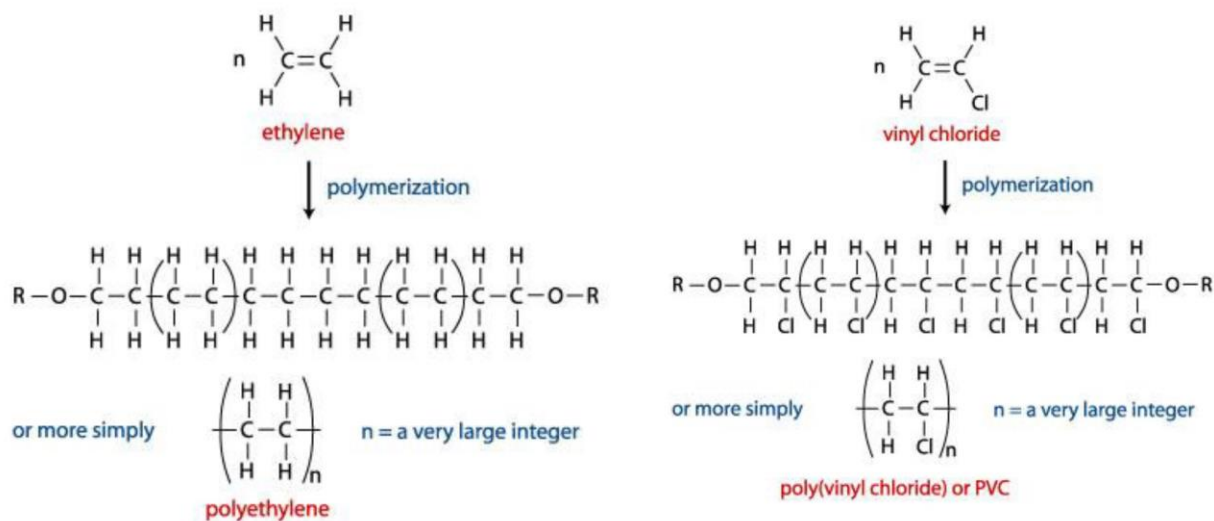
۱- پلیمر چیست؟

پلیمر، مجموعه‌ای از مولکول‌های بزرگی است که از به هم پیوستن واحدهای کوچکتر (مونومرها) ایجاد شده است. برای فرض ساختارهای مولکولی آنها یک مثال که به واقعیت شباهت دارد، فرض کردن یک ظرف ماکارانی است. در واقع هر رشته ماکارانی از به هم پیوستن مونومرها به هم با پیوندهای قوی کووالانسی تشکیل شده است. بین رشته‌های ماکارانی نیز با توجه به نوع پلیمر می‌تواند برهمکنش‌های ضعیف (مثل واندروالسی و هیدروژنی) یا برهمکنش‌های قوی (مثل کووالانسی) برقرار شود. این رشته‌ها در اثر نیروهای مذکور کنار هم قرار دارند و در هم پیچیده شده‌اند، درست مثل یک ظرف ماکارانی! در شکل ۱ مونومر و پلیمر (تک زنجیره) نشان داده شده است.



شکل ۱: تشکیل شدن یک زنجیره پلیمر از به هم پیوستن مونومرها

در شکل ۲ دو مونومر معروف از پلیمرها نشان داده شده است. همانطور که می‌بینید در اثر قرارگیری این مونومرها کنار هم، یک زنجیره پلیمری شکل می‌گیرد. در سمت چپ، مونومر وینیل کلرید نشان داده شده است. در اثر پلیمریزه شدن این مونومرها در کنار یکدیگر، یک زنجیره پلیمری مشابه آنچه نمایش داده شده است شکل می‌گیرد و به پلیمر حاصله پلی وینیل کلرید گفته می‌شود. همین توضیحات برای مونومر اتیلن و پلیمر پلی اتیلن در شکل سمت چپ نیز صدق می‌کند.

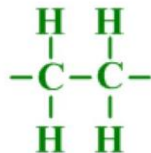


شکل ۲: مونومرهای اتیلن و وینیل کلرید و پلیمریزه شدن آنها و تشکیل پلی اتیلن و پلی وینیل کلرید

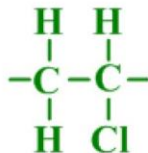
در شکل ۳ تعدادی از مونومرهای مربوط به پلیمرهای معروف نمایش داده شده است. همانطور که می‌بینید، مونومرها می‌توانند ساده باشند مثل ساختار پلی اتیلن و یا پیچیده باشند مثل PMMA.

Monomer structures of different polymers

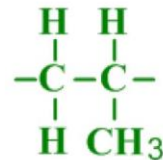
Polyethylene (PE)



Polyvinyl chloride (PVC)



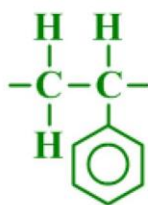
Polypropylene (PP)



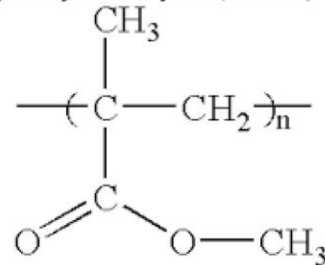
Polytetrafluoroethylene (PTFE)



Polystyrene (PS)



Polymethyl methacrylate (PMMA)



شکل ۳: مونومر بعضی از پلیمرهای معروف

۱-۱- دسته‌بندی پلیمرها

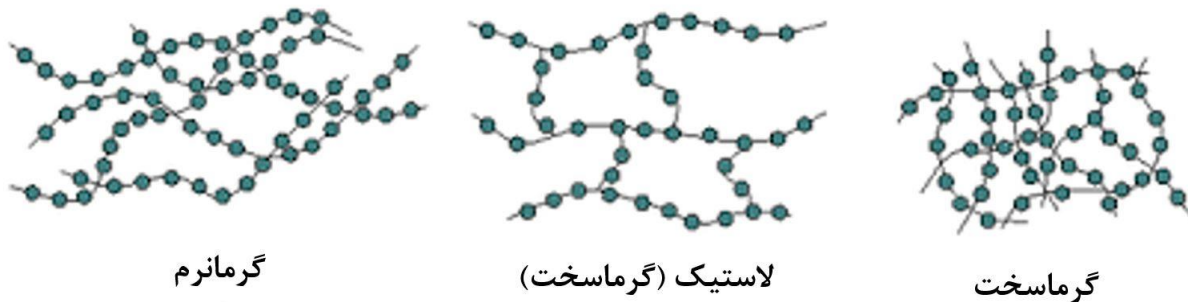
دسته‌بندی پلیمرها بر اساس ویژگی‌های مختلف آنها مثل پیوندهای بین زنجیره آنها، نوع ساخت آنها و منشا تولید آنها انجام می‌شود. در اینجا دسته‌بندی را بر اساس نوع برهمکنش بین زنجیره‌های پلیمری انجام می‌دهیم. همانطور که گفته شد، درون یک زنجیره پلیمری پیوندها از نوع پیوند قوی کووالانسی است. اما بین زنجیره‌ها می‌تواند نیروهای ضعیف مثل واندروالسی و هیدروژنی برقرار باشد و یا پیوند قوی کووالانسی در بعضی از نقاط ایجاد شود. بر همین مبنا، پلیمرها به دو دسته ترموپلاستیک (گرم‌انرم) و ترموست (گرم‌سخت) تقسیم می‌شوند.

گرمانرم‌ها: پلیمرهای گرمانرم، همانطور که از اسمشان پیداست، در فرآیند شکل‌دهی آنها در اثر گرما، نرم می‌شوند و شکل می‌گیرند. برهمکنش بین زنجیره‌های این پلیمرها از نوع نیروهای ضعیف مثل واندروالسی و هیدروژنی است. این پلیمرها قابلیت تغییر شکل مجدد و بازیافت دارند. از معروفترین آنها میتوان به پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌وینیل کلرید (PVC) و پلی‌استایرن (PS) اشاره کرد.

گرماسخت‌ها: در فرآیند شکل‌دهی این پلیمرها، با افزودن جز سخت‌کننده و اعمال گرما، پلیمر سخت می‌شود و برای همین به آن گرماسخت گفته می‌شود. در این پلیمرها بین زنجیره‌ها پیوندهای قوی کووالانسی در بعضی نقاط می‌تواند تشکیل شود. به این پیوندهای قوی بین زنجیره‌ها کراس لینک گفته می‌شود. در این پلیمرها نیاز به دو جزء هست. یک جز رزینی و یک جز سخت‌کننده. در واقع در شکل‌دهی آنها، جز سخت‌کننده باعث ایجاد کراس لینک در بعضی نقاط بین زنجیره‌ها (معمولا با اعمال حرارت) و ایجاد پلیمر می‌شود. از معروفترین آنها میتوان به اپوکسی، پلی‌استر و پلی‌وینیل‌ها اشاره کرد.

یکی از زیرمجموعه‌های ترموست‌ها، لاستیک‌ها (الاستومرها) هستند. در واقع لاستیک‌ها ترموست‌هایی هستند که تعداد کراس لینک کمی دارند. به علت وجود کراس لینک‌های کمتر، قابلیت انعطاف بالایی دارند.

در شکل ۴ پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت (با کراس لینک کم یا همان لاستیک و زیاد) نشان داده شده است.



شکل ۴: مقایسه نیرو بین زنجیره‌ها در حالت گرمانرم و گرماسخت (با کراس لینک زیاد و کم)

طبق توضیحاتی که تا اینجا داده شد میتوان گفت خواص پلیمرها در اثر موارد زیر تعیین می‌شود:

- نوع پلیمر: اینکه گرمانرم باشد یا گرما سخت.
- دانسیته کراس لینک‌ها در گرماسخت‌ها و میزان برهمکنش‌ها در گرمانرم‌ها: در گرماسخت‌ها هرچه کراس لینک‌ها کمتر باشند پلیمر نرم تر می‌شود (مثل لاستیک‌ها). در گرمانرم‌ها نیز باتوجه به اینجا مونومرها چقدر قطبی باشند، نوع و میزان برهمکنش بین زنجیره‌ها تغییر می‌کند.
- متوسط وزن مولکولی زنجیره‌ها: زنجیره‌های پلیمری می‌توانند بسیار طویل و یا کوتاه باشند و در نتیجه آن وزن مولکولی آنها تغییر کند. این عامل در تعیین نوع شکل‌دهی پلیمرها نیز بسیار موثر است.
- میزان بلورینگی پلیمر: اینکه زنجیره‌ها پلیمری هم‌راستا باشند یا خیر تعیین می‌کند که آنها بلوری هستند یا آمورف. در پلیمر می‌تواند نواحی بلوری وجود داشته باشد و یا اصلا وجود نداشته باشد.

۱-۲- ویژگی پلیمرها

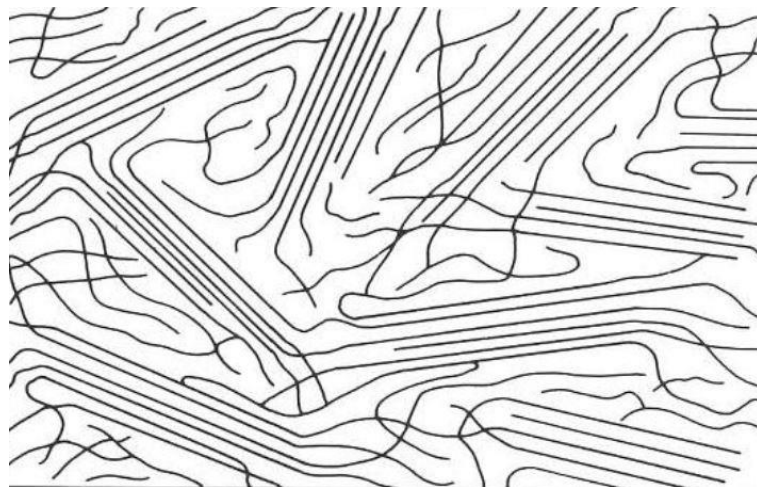
از مهمترین ویژگی‌های پلیمرها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- وزن سبک: وزن سبک پلیمرها دلیل استفاده از آنها در بسیاری از کاربردها به‌جای مواد سنگین‌تر است.
- مقاومت به حرارت کم: اکثر پلیمرها در دماهای بالا استحکام مکانیکی خود را از دست می‌دهند و حتی می‌سوزند و مقاومت حرارتی پایینی دارند.
- عایق الکتریسیته و گرما: به جز چند استثنا، پلیمرها عایق قوی حرارت و الکتریسیته هستند.
- مقاومت کم نسبت به فرابنفش: زنجیره پلیمرها در مواجهه با فرابنفش (موجود در نور خورشید) به مرور شکسته می‌شود و پلیمر تخریب می‌شود. به همین دلیل نیاز است تا در مواردی که آنها در مقابل نور خورشید قرار می‌گیرند در ساختارشان مواد آنتی فرابنفش اضافه شود که ازین امر جلوگیری کند.
- قابلیت بازیافت: پلیمرهای گرمانرم قابلیت بازیافت و استفاده مجدد دارند.

- قابلیت شکل دهی آسان: پلیمرها نسبت به مواد دیگر مثل فلزات قابلیت شکل دهی آسانتر و ارزانتری دارند چراکه نیاز به دماهای بالا و دستگاه‌های پیشرفته ندارند.
- خواص مکانیکی نسبتا پایین: پلیمرها به صورت میانگینی خواص مکانیکی نسبتا پایینی دارند. مثلا در مقایسه با فلزات، مدول الاستیک و استحکام کششی بسیار کمتری دارند. به همین منظور معمولا در خیلی از کاربردها با افزودن جزء تقویت کننده (که می تواند نانویی باشد) سعی می کنند تا خواص مکانیکی آنرا بهبود بخشند.

۲- پلیمرها با ساختار نانو

قبل از هرچیز باید گفت که بعضی از محققین، ساختار پلیمرهای نیمه کریستالی را نیز به عنوان یک نانوساختار می شناسند. برای فهم دلیل آنها به شکل ۵ نگاه بیندازید. پلیمرها می توانند آمورف باشند یا نیمه کریستالی. در پلیمرهای آمورف تمام زنجیره‌های پلیمری در هم فرو رفته اند ولی در پلیمرهای نیمه کریستالی، بعضی از زنجیره‌ها همانطور که میبینید کنار هم در یک راستا قرار گرفته‌اند. باتوجه به اینکه در خیلی از موارد، اندازه این قسمت‌های کریستالی در ابعاد نانویی است (که بین آنها زنجیره‌های آمورف قرار گرفته است) بعضی از محققین این ساختارهای نیمه کریستالی را نانوساختار سه بعدی اطلاق می کنند.

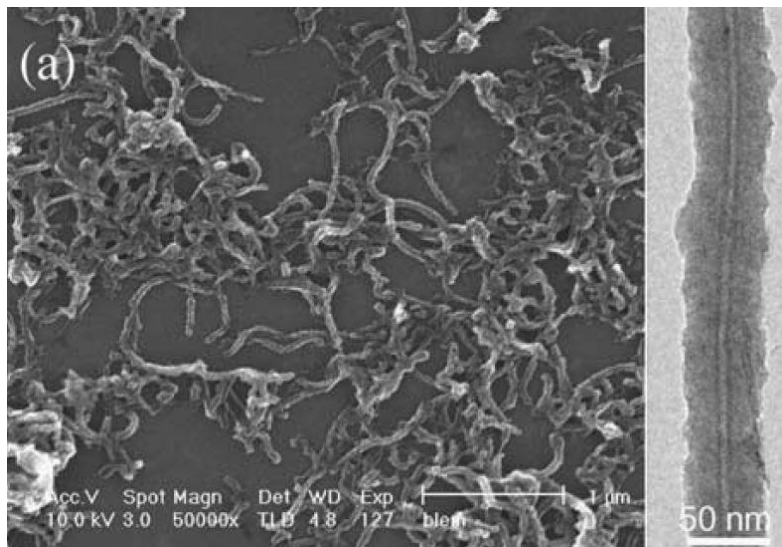


شکل ۵: ریزساختار یک پلیمر نیمه کریستالی

در ادامه باید گفت که بیشترین کاربردی که پلیمرها در ساخت نانوساختارها دارند، مربوط به نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری است. چراکه پلیمرها ویژگی‌های مفید زیادی مثل وزن سبک دارند ولی ضعف‌هایی نیز مانند خواص مکانیکی ضعیف را دارا می‌باشند. در نتیجه برای استفاده از مزایای آنها و رفع معایب آنها با توجه به کاربرد موردنظر، با افزودن اجزای نانویی به آنها نانوکامپوزیت زمینه پلیمری تهیه می‌کنند. این مباحث در بخش نانوکامپوزیت‌ها توضیح داده شده است.

جدای از مواردی که از پلیمرها با شکل نانومواد سه بعدی نام برده شد، در مواردی نیز از پلیمرهایی به شکل نانومواد صفر بعدی، یک بعدی و دو بعدی مستقیماً استفاده می‌شود.

برای مثال می‌توان به پلی‌آنیلین (که یک پلیمر رسانای الکتریکی است) اشاره کرد که در بسیاری از موارد به عنوان یک نانوسیم یا نانوپوشش رسانا (نانومواد یک بعدی و دو بعدی) به کار می‌رود. در شکل ۶ یک نانوسیم سرامیکی نشان داده شده است که بر روی آن پوششی از پلی‌آنیلین برای بهبود رسانایی الکتریکی قرار گرفته است. در واقع در این حالت یک نانولوله پلی‌آنیلینی دور یک نانوسیم سرامیکی قرار دارد.



شکل ۶: تصویر SEM از نانولوله‌های پلی‌آنیلینی بر دور نانوسیم‌های سرامیکی

به عنوان یک پلیمر با ساختار نانویی صفر بعدی نیز می‌توان از نانوذرات پلی‌لاکتیک اسید (PLA) نام برد که در مواردی مثل دارورسانی کاربرد دارند. به عنوان مثال می‌توان با روش پلیمرشدن امولسیون، نانوذراتی از PLA با ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر ساخت. در این روش PLA با کمک کاتالیزور، باگروه‌های انتهایی آکریلات اصلاح می‌شود. با این روش نانوذرات PLA با قابلیت تخریب پذیری در یک محیط ایجاد می‌شوند و برای کاربردهایی مثل دارورسانی استفاده می‌شوند.

در موارد مذکور که از پلیمرهایی با ساختار نانو استفاده می‌شود، شاهد ویژگی‌های مفید فراوانی هستیم که در نمونه بالک آنها وجود نداشت. دلیل هریک از آنها را باید با توجه به نوع نانوساختار پلیمری و کاربرد مدنظر توضیح داد ولی عموماً دلیل اصلی این ویژگی‌ها مربوط به نسبت سطح به حجم بالای پلیمرها در این حالت است. بدین سان با مقادیر خیلی کم از پلیمر نانوساختار می‌توان برای مثال یک سطح وسیع رسانا از پلی‌آنیلین ایجاد کرد که در حالت بالک مقدور نبود. همچنین در این حالت با توجه به وجود مقادیر زیاد از حفرات نانومتری درون ساختار پلیمر، امکان قراردادن مولکول‌های دیگر در آن برای مثلاً دارورسانی و یا ایجاد واکنش در سطح آنها میسر است.

منابع

- [1]. McCrum, Norman Gerard, et al. *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press, USA, 1997.
- [2]. Zhang, Xuotong, et al. "Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties." *Carbon* 42.8-9 (2004): 1455-1461.
- [3]. Kumari, Avnesh, Sudesh Kumar Yadav, and Subhash C. Yadav. "Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems." *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 75.1 (2010): 1-18.