

هیدروژل‌های پاسخگو به محرک و الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل

Stimuli Responsive Hydrogels and Polyacrylonitrile Gel Fibers

حمیده میربها^۱، شهرام ارباب^{۱*}، پرویز نورپناه^۲

۱- رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، صندوق پستی ۴۱۶۳۵-۳۷۵۶

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۰۸/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۱/۱۷

چکیده

فعالگر ابزاری است که محرک شیمیایی یا الکتریکی را به حرکت (پاسخ) مکانیکی تبدیل می‌کند. ژل‌های پلیمری بهترین انتخاب برای شبیه‌سازی رفتار و مشخصه‌های فعالگرهای طبیعی هستند. در این مقاله، ژل‌های پلیمری و روش‌های تحریک آن‌ها مرور شده و معایب و مزایای آن‌ها برای کاربرد به عنوان ماهیچه مصنوعی بیان شده است. الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل که به روش شیمیایی فعال شده‌اند، به دلیل خواص مطلوبی چون زمان پاسخگویی سریع، خواص مکانیکی خوب، تغییرات محوری بزرگ و در دسترس بودن الیاف اولیه، نسبت به سایر ژل‌ها قابلیت بیشتری برای کاربرد به عنوان فعالگرهای خطی و ماهیچه‌های مصنوعی دارند. از این رو، در این مقاله رفتار الیاف پلی‌آکریلونیتریل در شرایط شبیه‌سازی شیمیایی بررسی و کاربردهای محتمل آن‌ها بحث شده است.

مقدمه

راه‌حل برای تولید فعالگرهای کارآمد، شبیه‌سازی ماهیچه‌های انسان است. اگرچه فناوری حاضر، هنوز به کارایی فعالگرهای طبیعی یا ماهیچه‌های زیستی دست نیافته است، اما ژل‌های پلیمری نزدیک‌ترین مواد برای شبیه‌سازی حرکت نرم و مشخصه‌های فعالگرهای طبیعی هستند. ژل‌های پلیمری مشخصه‌های مطلوب تورم، جمع‌شدگی و خمش را در پاسخ به تغییرات کوچک، تحت محرک‌های خارجی از قبیل تغییر pH، میدان الکتریکی، دما و نور نشان می‌دهند. این خواص بی‌نظیر امکان تولید سامانه فعالگر نرم را از ژل‌های پلیمری فراهم می‌کند و برای تولید ریزسامانه‌ای مناسب است که محدودیت‌هایی در ابعاد، وزن و مصرف انرژی دارد. کاربردهای این مواد شبیه‌ساز

ماهیچه‌های زیستی (biologic) طبیعی، بهترین فعالگرهایی (actuator) هستند که تاکنون شناخته شده‌اند. این سامانه‌ها با قابلیت خودتعمیرشوندگی و ذخیره‌سازی، حرکت نرم و بی‌صدا تولید کرده و انرژی شیمیایی را به‌طور مستقیم به انرژی مکانیکی تبدیل می‌کنند. معمولاً فعالگرهای سنتی ساخته دست بشر، برای تولید نیرو از موتورهای الکتریکی یا موتورهای احتراق استفاده می‌کنند. این سامانه‌ها وزن زیاد، شکل‌های محدود و اتصال‌های پیچیده دارند. بنابراین، استفاده از آنها برای کاربردهای کوچک مانند سامانه‌های میکروالکترومکانیکی و ربات‌ها مناسب نیست. بهترین

کلمات کلیدی

هیدروژل،
ماهیچه مصنوعی،
محرک،
آبکافت،
پایدارسازی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: Shahram.arbab@aut.ac.ir

نیز متشکل از الیاف غوطه‌ور در مایعی (خون یا پلاسما) هستند که مواد غذایی و معدنی را برای ادامه کار آن‌ها فراهم می‌کند. این شباهت بین ماهیچه طبیعی و سامانه ژل پلیمری، قابلیت کاربرد ژل‌ها را به عنوان ماهیچه‌های مصنوعی آشکار می‌کند [۳].

با تشکیل نیروهای ثانویه (مانند پیوند هیدروژنی، اثرهای آب‌گریزی و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک)، فعل و انفعالاتی چون واکنش اسید و باز و تغییر فشار اسمزی این سامانه‌های پلیمری ابعاد زنجیرها، ساختار ثانویه، درجه اتصال جانبی یا انحلال‌پذیری خود را تغییر می‌دهند. وجود گروه‌های عاملی پاسخگو به تغییر شرایط در بدنه زنجیر پلیمر، موجب تغییرات نسبتاً کوچک در ساختار شیمیایی و تغییرات بزرگ در خواص ماکروسکوپی ماده می‌شود [۴]. وقتی شرایط خارجی مثل دما یا ترکیب حلال تغییر می‌کند، ژل‌های پلیمری به‌طور برگشت‌پذیر، متورم شده یا جمع می‌شوند. یون شدن شبکه ژل نقش مهمی را در تغییر حجم ایفا می‌کند.

Tanaka و همکاران نشان دادند، ژل آکرل آمید یون‌نشده غوطه‌ور در مخلوط استون-آب، با تغییر غلظت استون یا دما، تغییر مداوم در حجم تعادلی نشان می‌دهد. اگر بخش کوچکی از گروه‌های آکرل آمید در شبکه به گروه‌های آکرلیک اسید یون‌شونده آبکافت شود، با تغییر غلظت استون، جمع‌شدگی حجمی ناپیوسته و برگشت‌پذیر به بزرگی ۳۵۰ برابر اتفاق می‌افتد. به کمک نظریه فلوری - هاگینز نشان داده شد که این جمع‌شدگی حجمی چشمگیر، با فشار اسمزی یون‌های هیدروژن جدا شده از گروه‌های یون‌شونده توضیح داده می‌شود [۵]. وجود گروه‌های آب‌دوست یون‌شونده روی زنجیرها، دلیل ماهیت یونی شبکه است.

در این حالت، دافعه بارهای هم‌نام متمرکز روی زنجیرهای شبکه، در کنار تمایل ذاتی به جذب آب، با ایجاد نیروهای الکتروستاتیک، بخش‌های همسایه زنجیر را از یکدیگر رانده و آنها را به انبساط تحریک می‌کند. افزون بر این، برخی عوامل روی واحدهای تکرار شونده اسکلت اصلی زنجیرها و حتی پل‌های اتصالات عرضی می‌توانند برهم‌کنش با دامنه بزرگ (مانند پیوند هیدروژنی) را با مولکول‌های نفوذکننده به داخل شبکه برقرار کنند [۶]. اگرچه جذب هم‌زمان فیزیکی و شیمیایی سبب نفوذ عامل تورم‌زا و تغییر حجم می‌شود، وجود اتصالات فیزیکی و شیمیایی متعدد بین زنجیرها به شبکه امکان تورم می‌دهد و از انحلال آن در محیط آبی جلوگیری می‌کند. بین ویژگی‌های ساختاری شبکه‌های پلیمری، مهم‌ترین و مؤثرترین عامل تعیین‌کننده رفتار تورمی و مکانیکی، چگالی اتصال‌های عرضی یا به عبارتی طول متوسط زنجیر بین اتصال‌های عرضی است که نقش مهمی در تعیین ظرفیت جذب، تورم تعادلی، مقدار تورم، مدول و استحکام ژل ایفا می‌کند [۷، ۸].

ژل‌های پلیمری در پاسخ به تغییرات کوچک محرک خارجی مانند تغییر pH، میدان الکتریکی، دما و نور، مشخصه‌های مطلوب تورم، جمع‌شدگی و خمش را در محلول‌های آبی نشان می‌دهند [۹-۱۵]. هیدروژل‌های پلیمری پاسخگو به محرک به‌طور گسترده به عنوان ماهیچه مصنوعی، سامانه دارورسانی هوشمند، حسگر و جداساز زیستی (bioseparation) مطالعه شده‌اند. در این سامانه‌ها، با فراهم کردن

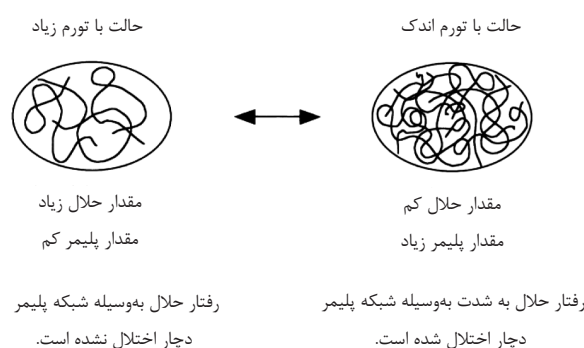
زیستی، شامل فعالگر با حرکت نرم، ماهیچه مصنوعی و سامانه رهایش کنترل‌شده دارو هستند. ژل‌های پلی‌الکترولیت به‌ویژه ژل‌های از نوع پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، به دلیل تغییرات زیاد حجم در پاسخ به محرک محیطی، شناخته شده هستند. به‌طور کلی سرعت جمع‌شدگی ماهیچه‌های ژلی خیلی کمتر از ماهیچه‌های موجودات زنده است. علت این موضوع به انتقال جرم آب و یون‌ها به بیرون و درون پلیمر نسبت داده می‌شود. کاهش اندازه ژل، مقاومت در برابر انتقال جرم را کاهش داده و سرعت جمع‌شدن را افزایش می‌دهد. وقتی ژل پلی‌آکریلونیتریل به شکل لیفی باشد، نیرو و جابه‌جایی بزرگی در اثر تغییر حجم ژل حاصل می‌شود. الیاف پلی‌آکریلونیتریل به مقدار زیاد برای مصارف تجاری تولید می‌شوند. از این رو، تهیه مواد اولیه ساده بوده و فرایند تحریک نیز آسان است. در این مقاله، مشخصه‌های بی‌نظیر الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل و مقایسه آن با سایر ژل‌ها مرور شده است.

ژل‌های پلیمری

ژل پلیمری، ساختاری سه‌بعدی شامل زنجیرهای خطی پلیمر با پیوندهای کووالانسی است. معمولاً زنجیرها به‌طور فیزیکی یا شیمیایی اتصال جانبی یافته‌اند تا ساختاری شبکه‌ای سه‌بعدی تشکیل دهند. گروه‌های قطبی که روی زنجیرهای خطی پلیمر وجود دارند، موجب آب‌دوستی ژل شده و اتصالات عرضی موجب انحلال‌ناپذیری آن می‌شوند. ژل پلیمری مشابه با پروتئین‌های ماهیچه موجودات زنده، ماده‌ای متورم‌شونده با حلال است که مشخصات آن از پلیمری تقریباً جامد، تا محلولی با مقدار پلیمر بسیار کم که هنوز شکل خود را حفظ می‌کند، متغیر است. مایع از فشرده‌شدن ساختار پلیمر به شکل جرم جامد جلوگیری می‌کند، درحالی‌که شبکه پلیمری، مانع از جاری شدن آن به شکل سیال می‌شود (شکل ۱).

اگر ساختار ژل حاوی آب باشد، هیدروژل نامیده می‌شود. بسته به ساختار اتصالات جانبی، ژل‌های پلیمری کرنش‌های بسیار بزرگی را با محرک‌های مختلف مانند تغییر حلال، تغییر pH و تغییر دما ایجاد می‌کنند [۳-۱].

بسیاری از اعضای بدن انسان، مانند روده، شش و مایع زجاجیه چشم، از ژل‌های زیستی ساخته شده‌اند. ماهیچه‌های موجودات زنده



شکل ۱- تنوع در خواص فیزیکی ژل‌های پلیمری [۱].

پلی‌الکترولیت با تعادل سه نیرو معین می‌شود:

۱- انرژی آزاد اختلاط زنجیرهای شبکه با حلال (تمایل ترکیب پلیمر- پلیمر).

۲- فشار یون هیدروژن که در اثر حرکت یون هیدروژن درون شبکه ژل ایجاد می‌شود.

۳- کشسانی شبکه که از مقاومت شبکه در برابر کشش و جمع‌شدگی ناشی می‌شود.

کشسانی باعث جمع‌شدن شبکه شده، در حالی که فشار اسمزی و انرژی آزاد اختلاط زنجیرهای شبکه و حلال باعث انبساط شبکه می‌شوند. بنابراین، درجه تورم با افزایش کشسانی ژل کاهش می‌یابد [۱۰]. این سه نیرو در فشار اسمزی کل که مشخص‌کننده حالت تعادل ژل است، شرکت دارند.

Katchalsky و همکاران در سال ۱۹۵۰، با فرض اینکه می‌توان جمع‌شدگی و انبساط در مقیاس بسیار کوچک (کمتر از میکرون) را به سامانه‌های ماکروسکوپی منتقل کرد، اولین ژل پلیمری پاسخگو به pH را تولید کرده‌اند. این ژل‌ها با تغییر pH متورم و جمع می‌شوند و انرژی شیمیایی را به‌طور مستقیم و بازگشت‌پذیر به کار مکانیکی تبدیل می‌کنند. مطالعه آنها روی ژل‌های پلی‌آکریلیک اسید اتصال جانبی یافته و پلی‌متاکریلیک اسید اتصال جانبی یافته بود. این سامانه‌های ژلی با افزودن قلیا به محلولی که ایلاف در آن شناور است، تا حد زیادی متورم شده و در اثر افزایش اسید، به سرعت جمع می‌شوند. بنابراین، نیروهای انبساطی یعنی دافعه الکتروستاتیکی بارهای روی زنجیر و فشار اسمزی کاتیون‌ها، قابلیت غلبه را بر نیروهای انقباضی کشسان زنجیر دارند و باعث کشیدگی زنجیرها می‌شوند. رشته‌ها (filament) به اندازه کافی قوی هستند که بتوانند بار قابل توجهی را حمل کرده و انرژی شیمیایی را به‌طور مستقیم به کار مکانیکی تبدیل کنند [۹].

طبق نظریه تورم Tanaka، شبکه ژل پلیمری یون‌شده، با تغییر ترکیب حلال یا دما در شرایط مشخص، متحمل تغییر حجم ناپیوسته می‌شود. یون‌شدن شبکه ژل، نقش ضروری در تغییر حجم ایفا می‌کند و درجه تغییر حجم بسته به درجه یونش، ممکن است به بزرگی ۵۰۰ برابر باشد. تغییر حجم در حقیقت به عنوان گذار فاز سامانه‌ای شامل شبکه پلیمر باردار، یون‌های متحرک و سیال است. همچنین وقتی pH ژل متغیر است، تغییرات حجم مشاهده می‌شود. ژل یون‌نشده، به جای تغییر حجم ناپیوسته، تغییر حجم پیوسته با تغییری غلظت حلال نشان می‌دهد.

Tanaka و همکاران به کمک نظریه فلوری - هاگینز نشان داده‌اند، افت قابل‌ملاحظه حجم، از فشار اسمزی یون‌های هیدروژن گروه‌های یون‌شونده ناشی می‌شود [۵]. همچنین Tanaka و همکاران در سال ۱۹۸۲ دریافتند، گذار فاز حجمی را می‌توان از راه اعمال میدان الکتریکی به ژل ایجاد کرد. تغییری بسیار کوچک در پتانسیل الکتریکی در میان ژل پلی‌الکترولیت، باعث ایجاد تغییر حجم ناپیوسته برگشت‌پذیر می‌شود. بسته به درجه یونش ژل و ترکیب حلال، تغییر حجم می‌تواند ناپیوسته یا پیوسته باشد. این پدیده برگشت‌پذیر است و حذف میدان الکتریکی، باعث بازگشت ژل به شکل اصلی و متورم

ورودی ضربانی (On-Off) از محرک خارجی، مانند میدان الکتریکی، دما و تغییرات pH، خروجی ضربانی یعنی تغییرات برگشت‌پذیر در حرکت ژل، خواص سطح، تراوایی جسم حل‌شده و سرعت آزادسازی حاصل می‌شود. این سامانه‌ها در پاسخ به تغییرات خارجی، عکس‌العمل نشان داده و رفتاری مشابه با عملکردهای خودتنظیم در سامانه‌های زنده نشان می‌دهند. پلیمرهای حساس به pH، حاوی گروه‌های یون‌شونده هستند که می‌توانند در پاسخ به تغییرات محیطی pH، پروتون بگیرند یا از دست بدهند. با تغییر pH، درجه یونش گروه‌ها در pH خاصی تغییر چشمگیری می‌کند و باعث تغییر حجم زنجیرهای پلیمری و تغییر حالت آب‌گریزی و آبدوستی می‌شود [۴، ۱۶، ۱۷].

محرک‌ها برای تحریک ژل‌های پلیمری

با توجه به خواص فیزیکی مختلف ژل‌ها و تنوع روش‌های تحریک آنها، محرک‌های متنوعی برای تحریک ژل‌های پلیمری وجود دارند که می‌توانند به دو گروه دسته‌بندی شوند:

۱- محرک‌های فیزیکی مانند پرتوهای نور، تغییر دما، تغییر شکل فیزیکی، میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی و پرتوهای امواج ریزموج.
۲- محرک‌های شیمیایی مانند تغییر pH، اکسایش و کاهش، تغییر حلال و تغییر قدرت یونی [۱].

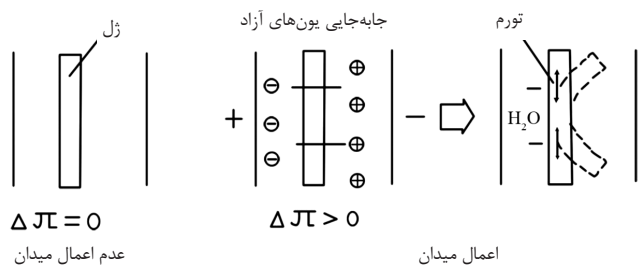
ماهیه‌چه مصنوعی

مهم‌ترین ویژگی ژل‌های پلیمری، قابلیت آن‌ها برای تقلید از ماهیه‌چه‌های زیستی است. این ژل‌ها خاصیت ارتجاعی، سختی و مقادیر کرنش زیاد دارند. شباهت بین مشخصه‌های این ژل‌ها با ماهیه‌چه‌های زیستی باعث می‌شود به آن‌ها عنوان ماهیه‌چه مصنوعی نیز داده شود که قابلیت توسعه را برای روبات‌های شبیه‌ساز زیستی دارند [۱۸].

دو گروه از پلیمرهای رایج برای تولید ماهیه‌چه‌های مصنوعی، پلیمرهای رسانا و ژل‌های پلی‌الکترولیت هستند. ماهیه‌چه‌های ساخته شده از پلیمرهای رسانا که به روش الکتریکی فعال شده‌اند، زمان پاسخگویی سریع (چند ثانیه) و خواص خمش و تابندگی عالی دارند. این پلیمرها نیرو در واحد جرم بزرگی تولید می‌کنند، ولی تغییر مکان محوری آن‌ها محدود است. ژل‌های پلی‌الکترولیت به علت تغییرات حجم بزرگ، شناخته شده هستند، در میدان الکتریکی متورم و جمع می‌شوند و تغییرات حجم بزرگی را در طول چند ثانیه ایجاد می‌کنند. این تغییرات حجم بزرگ می‌تواند به کار مکانیکی تبدیل شود [۱۹].

تحریک‌پذیری ژل‌های پلیمری

پس از ارائه نظریه تورم توسط Tanaka و همکاران، تعداد پلیمرها و روش‌های تحریک آنها گسترش یافته است. به‌ویژه سازوکارهای تغییر حجم در ژل‌ها با تغییر ترکیب یا دمای حلال، پژوهشگران بسیاری را به مشاهده پدیده انتقال فاز در سامانه‌های ژلی علاقه‌مند کرده است [۲۳-۱۹، ۱۶-۱۴، ۱۲، ۱۰، ۹، ۴]. در حالت تعادل، تورم شبکه‌های



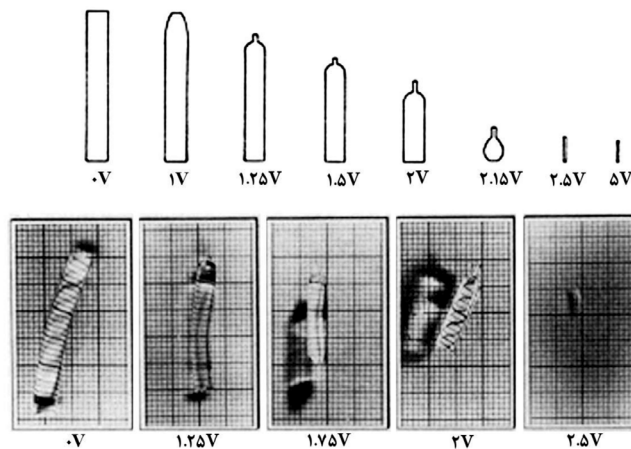
شکل ۴- طرحی از سازوکار خم شدن ژل در میدان الکتریکی [۲۲].

اسمزی π مرتبط با غلظت یون‌ها می‌شود. در اثر اعمال میدان الکتریکی، یون‌های متحرک به سمت الکتروود مخالف حرکت کرده و در نتیجه π تغییر می‌کند. بنابراین نیروی محرکه خمش، اختلاف فشار اسمزی بین ژل و محلول در سمت آند و کاتد ($\Delta\pi$) خواهد بود [۲۲]. شکل ۴ طرحی از سازوکار خمش ژل را در میدان الکتریکی نشان می‌دهد.

نتایج به‌دست آمده از مطالعات آن‌ها بیانگر موارد زیر است:

- ۱- تغییر شکل ایجاد شده در اثر میدان الکتریکی شامل تورم، جمع‌شدگی و خمش است.
- ۲- یون‌ها نقش مهمی در تغییر شکل ژل ایفا می‌کند. وقتی غلظت یون‌ها کم است، ژل جمع شده و با زیاد شدن غلظت یون، متورم می‌شود. ژل غیر یونی تحت تأثیر میدان الکتریکی قرار نمی‌گیرد.
- ۳- ژل نازک و بلند در میدان الکتریکی خم می‌شود.
- ۴- سرعت خم شدن بستگی به شدت میدان و غلظت یون‌های متحرک در محلول دارد.
- ۵- اگر میدان الکتریکی حذف شود یا قطبیت آن تغییر کند، ژل خم‌شده به شکل اصلی بر می‌گردد.
- ۶- تغییر شکل ناشی از دو عامل مهم است:
 - الف- اختلاف فشار اسمزی ایجاد شده در اثر اختلاف غلظت یون درون و بیرون ژل.
 - ب- تغییرات پیکربندی (conformation) شبکه پلیمر با کاهش غلظت یون [۲۲].

Osada و همکاران در سال ۱۹۹۲، روی سامانه شیمیایی- مکانیکی بر پایه ژل پلیمری پلی ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید متورم در آب مطالعه کرده‌اند. شبکه ژل آنیونی است، بنابراین مولکول‌های سطح فعال با بار مثبت، می‌توانند به سطح آن متصل شده و به دلیل کاهش اختلاف فشار اسمزی بین محلول و درون ژل، باعث جمع‌شدگی موضعی شوند. با تغییر قطبیت در فواصل ۲ ثانیه، نوار ژلی با حرکت‌های خمشی و کششی تکرار شونده، حرکت رو به جلو نشان می‌دهد. سرعت حرکت نوار ژلی تابعی از جریان اعمال شده، غلظت نمک‌های سطح فعال و اندازه مولکولی زنجیرهای آلکیل از مولکول‌های سطح فعال است. قانون حرکت ژل از کمپلکس شدن بازگشت‌پذیر مولکول‌های سطح فعال روی ژل پلیمری در میدان الکتریکی نشأت می‌گیرد. برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین زنجیرهای بلند آلکیل مجاور، کمپلکس را پایدار می‌کند و باعث جمع‌شدگی مؤثر ژل می‌شود. با اعمال میدان

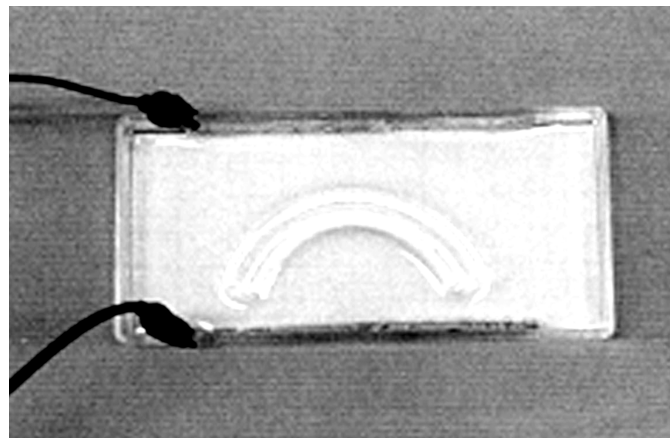


شکل ۲- چگونگی تغییر حجم ژل سه سانتی متری پلی‌آکریل آمید در اثر افزایش میدان الکتریکی [۲۴].

می‌شود. طبق مطالعات آن‌ها، نیروهای الکتریکی روی مناطق باردار شبکه، باعث ایجاد گرادیان تنش در طول خطوط میدان الکتریکی در ژل و تغییر شکل ژل می‌شود. طرحی از تغییر شکل و انقباض ژل‌ها با افزایش ولتاژ در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۴].

تغییر شکل ژل پلی‌الکترولیت آکرلیک اسید - آکریل آمید تحت تأثیر میدان الکتریکی، را Shiga و همکاران در سال ۱۹۹۰ بررسی کرده‌اند. ژل در میدان الکتریکی، بسته به غلظت یون COO^- ، متورم، جمع یا خم می‌شود. ژل غیر یونی، تحت تأثیر میدان الکتریکی قرار نمی‌گیرد. اگر ژل نازک و بلند باشد، تحت تأثیر میدان الکتریکی به شکل کمان خم می‌شود و هر دو انتهای آن به سمت کاتد حرکت می‌کند (شکل ۳). مقدار خمش با گذشت زمان افزایش می‌یابد. هنگام خم شدن وزن ژل افزایش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد که خم شدن، رفتاری تورمی است [۲۲].

رفتار تورمی ژل پلی‌آکرلیک اسید - آکریل آمید در میدان الکتریکی با نظریه فلوری توضیح داده شده است. در این ژل تغییر شکل وابسته به میدان الکتریکی است و باعث حرکت یون‌ها در ژل پلیمری و ایجاد فشار



شکل ۳- تصویر ژل خم‌شده در میدان الکتریکی [۲۲].

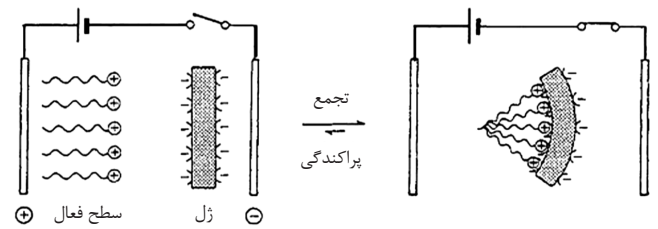
هستند. به‌طور مشابه پاسخگویی پلیمرهای حساس به دما، وابسته به پدیده انتقال گرماسم [۴].

محدودیت‌های کاربرد ژل‌های پلیمری به عنوان ماهیچه مصنوعی
نیروی انقباضی شبکه، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی و برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای پلیمر و حلال، نقش مهمی در رفتار تورمی ایفا می‌کنند. اگر ژل بخواهد به عنوان سامانه مکانیکی - شیمیایی مانند ماهیچه مصنوعی به کار رود، باید به چند مسئله توجه کرد:

۱- مقدار تورم ژل،
۲- زمان پاسخگویی رفتار انبساط و انقباض و
۳- نیروی انقباضی.
ساختارهای هیدروژل حساس به pH، سرعت پاسخگویی آهسته و مقدار تورم و جمع‌شدگی اندکی دارند. از آنجا که سرعت پاسخگویی به شدت به سازوکارهای انتشار، مانند انتشار شبکه‌های ژل به محلول محیطی و انتشار ذرات یونی به شبکه‌های ژل وابسته است، سرعت انقباض با کاهش اندازه ژل سریع‌تر می‌شود. مطالعات اولیه روی هیدروژل‌ها بیشتر روی نمونه‌های سه‌بعدی حجیم متمرکز بودند. سرعت پاسخگویی هیدروژل‌های حجیم به محرک خارجی، به اندازه کافی سریع نیست. سرعت پاسخگویی آهسته، کاربرد هیدروژل‌ها را در برخی زمینه‌ها مانند ماهیچه‌های مصنوعی محدود می‌کند. برای فائق‌شدن بر این مشکل تلاش‌های متعددی انجام شده است. به‌طور مثال، از میله‌های ژلی متخلخل استفاده شده است، اما ساختار متخلخل استحکام بسیار کمی دارد.

Suzuki با ایجاد ریزتخلخل در هیدروژل PVA-PAA، سرعت پاسخگویی را افزایش داد [۲۵]. Umemoto و همکاران از الیاف پلی‌آکریلونیتریل استفاده کرده‌اند تا الیاف ژلی حساس به pH را با عملیات پایدارسازی گرمایی و صابونی شدن تولید کنند [۱۰]. Shen و همکاران از الیاف توخالی متخلخل برای افزایش سرعت پاسخگویی استفاده کرده‌اند و با هدایت جریان محرک درون حفره الیاف، به جمع‌شدگی و ازدیاد طول با تغییر محیط محرک دست یافته‌اند. تورم حاصل در این الیاف، به دلیل دسترسی راحت‌تر قلبا به درون لیف، به مراتب بیشتر از الیاف پلی‌آکریلونیتریل است [۲۶]. Caldwell و همکاران برای افزایش سرعت پاسخگویی، الیاف ماهیچه با ضخامت کمتر تولید کرده‌اند و برای جلوگیری از کاهش نیروی انقباضی، تعدادی از این الیاف ظریف را به‌طور موازی به هم متصل کرده و ماهیچه‌ای ضخیم متشکل از الیاف ظریف‌تر تولید کرده‌اند [۳].

ژل‌های پلی‌الکتروولیت معمولاً از نظر مکانیکی ضعیف‌اند و قابلیت تحمل بار زیادی ندارند. روشی که برای افزایش استحکام پیشنهاد شد، استفاده از الیاف با زنجیرهای پلیمری آرایش‌یافته بود. این الیاف پاسخ بسیار سریعی نشان می‌دهند، ولی در حالت متورم بسیار شکننده هستند. برای دستیابی به نیروی انقباضی قوی، ژل باید از شبکه‌هایی با تعداد زیادی از اتصالات جانبی تشکیل شود و ساختار شیمیایی سختی داشته باشد [۱۰، ۱۷]. ماهیچه‌های ساخته‌شده از الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل که به روش شیمیایی فعال شده‌اند، به دلیل اتصالات جانبی بسیار، از



شکل ۵- طرحی از سازوکار خم‌شدن ژل با تجمع ناهمگن مولکول‌های سطح فعال در میدان الکتریکی [۱۲].

الکتریکی، مولکول‌های سطح فعال با بار مثبت به سمت کاتد حرکت می‌کنند و با ژل دارای بار منفی، در سمتی از ژل که رو به آند است، کمپلکس تشکیل می‌دهند و باعث جمع‌شدگی ناهمگن ژل و خم‌شدن آن به سمت آند می‌شوند (شکل ۵). وقتی قطبیت میدان الکتریکی تغییر می‌کند، مولکول‌های سطح فعال جذب‌شده روی ژل آزاد می‌شوند و در میدان الکتریکی به سمت آند حرکت می‌کنند. در عین حال، مولکول‌های سطح فعال جدید، در طرف مقابل ژل کمپلکس تشکیل می‌دهند و ژل را صاف می‌کنند. به دلیل اتصالات جانبی درون ژل، تغییرات پیکربندی مولکولی انباشته شده و به تغییر شکل ماکروسکوپی منجر می‌شود [۱۲]. Yoshida و همکاران در سال ۱۹۹۶، با استفاده از ژل‌های پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-کو-آکرلیک اسید-کو- بوتیل متاکریلات) به سامانه ژلی جدیدی دست یافته‌اند که در اثر محرک خارجی ثابت، حلقه‌های تورم-انقباض دوره‌ای و خروجی ضربانی تولید می‌کند. تبدیل واکنش‌های شیمیایی نوسان‌کننده به تغییر حجم مکانیکی، موجب تولید حرکت مکانیکی ضربانی می‌شود. آن‌ها از راکتوری با سرعت جریان ثابت، برای انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده کردند که pH محلول درون راکتور به دلیل تولید و مصرف یون هیدروژن در سرعت‌های قابل مقایسه، با دامنه و تناوب ثابت نوسان می‌کرد. ژل‌ها نیز تغییرات انبساط و انقباض منظم، همگام با نوسان pH نشان دادند [۱۶].

Caldwell و همکاران در سال ۲۰۰۰، با استفاده از ژل پلیمری پلی‌وینیل الکل - پلی‌آکرلیک اسید، فعالگری با قابلیت تبدیل انرژی شیمیایی به حرکت مکانیکی تولید کرده‌اند. طبق مطالعات آن‌ها، عوامل اثرگذار بر پاسخگویی ژل شامل ضخامت ماهیچه، دما و غلظت حلال هستند. کاهش ضخامت ماهیچه باعث افزایش سرعت پاسخگویی و از طرفی کاهش نیروی انقباضی می‌شود، درحالی‌که نیرو در واحد مساحت ژل ثابت می‌ماند.

افزایش دمای حلال سبب افزایش چشمگیر سرعت انقباض می‌شود، ولی نیروی انقباضی بدون تغییر باقی می‌ماند. افزایش غلظت حلال، سبب افزایش حداکثر سرعت انقباضی و تنش حاصل می‌شود [۳].

بیشتر روش‌های تحریک ژل‌های پلیمری هوشمند، تحت تأثیر نفوذ محرک به درون و بیرون ژل است، به همین دلیل این فرایندها آهسته هستند. برای مثال ژل‌های پلیمری پاسخگو به تغییرات pH و غلظت الکتروولیت، نیازمند جابه‌جایی یون‌ها به درون و بیرون زنجیرها

برای پیشرفت واکنش‌ها فراهم می‌شود. از آنجا که واکنش‌ها به شدت گرمازا هستند، باید گرما تدریجی اعمال شود و توزیع دمایی یکنواخت فراهم شود، تا از غیرقابل کنترل شدن واکنش‌ها و آزادسازی ناگهانی گرما که سبب کاهش وزن بیش از اندازه، پارگی زنجیر و حتی ذوب و سوختن الیاف می‌شود، اجتناب شود. پیش ماده پلی‌آکریلونیتریل با رسانایی گرمایی ضعیف این مسئله را تشدید می‌کند [۲۷]. به دلیل خواص و فرایندپذیری ضعیف هموپلیمر PAN و دشواری کنترل عملیات پایدارسازی که از مراحل اساسی در تولید الیاف کربن و نیز الیاف ژلی تحریک‌پذیر است، الیاف پلی‌آکریلونیتریل به‌طور کلی به شکل کوپلیمر ریسندگی می‌شوند.

کنترل مرحله پایدارسازی گرمایی هموپلیمر PAN، به دلیل آزادسازی ناگهانی و سریع گرما و همچنین دمای آغاز نسبتاً زیاد واکنش‌های شیمیایی دشوار است و فوران سریع گرما باعث پارگی زنجیر، نایکنواختی در عملیات شیمیایی به وقوع پیوسته در اثر گرما و خواص ضعیف الیاف حاصل می‌شود. معمولاً در طول پلیمرشدن مقدار مشخصی از کومونومرهای مناسب برای افزایش انحلال‌پذیری، قابلیت ریسندگی، آب‌دوستی، کشش‌پذیری و بهبود فرایند پایدارسازی - گرما اکسایشی با آکریلونیتریل کوپلیمر می‌شوند [۲۸، ۲۹].

انتخاب کومونومرها به دلیل اثر متفاوتی که بر خواص الیاف پلی‌آکریلونیتریل دارند، نقش مهمی در مرحله پایدارسازی گرمایی دارد. کومونومرها با دخالت در برهم‌کنش‌های نیتریل-نیتریل، تحرک بخش‌های زنجیر پلیمری را افزایش می‌دهند و همچنین می‌توانند به عنوان آغازگر واکنش حلقوی شدن عمل کنند و دمای آغاز، سرعت واکنش و انرژی فعال‌سازی را کاهش دهند [۳۰، ۳۱]. کومونومرهای اسیدی می‌توانند با تغییر سازوکار حلقوی شدن از رادیکالی در هموپلیمر PAN به یونی در کوپلیمر، سرعت واکنش حلقوی شدن را که به شدت گرمازاست، کاهش دهند و از ذوب و پارگی الیاف در اثر سرعت شدید آزادسازی گرما جلوگیری کنند [۳۲، ۳۳].

در حضور کومونومر آمیدی مانند آکریل آمید، سازوکار واکنش حلقوی شدن از نوع رادیکال آزاد مشابه با هموپلیمر PAN تشخیص داده شد. اما به دلیل آغاز واکنش‌ها به وسیله مونومر آکریل آمید، دمای آغاز واکنش‌ها کاهش یافت. کومونومرهای آکریلاتی واکنش حلقوی شدن را آغاز نمی‌کنند. کومونومرهای استری روی پارامترهای ساختاری پیش‌ماده اثر می‌گذارد و الیاف حاصل آرایش‌یافتگی میانگین کمتر و خواص مکانیکی ضعیف‌تر دارند [۲].

در طول پایدارسازی گازهای مضر باید زدوده شوند. این گازها به‌طور مداوم در سراسر فرایند با استفاده از ورودی کنترل‌شده از هوای تازه جایگزین می‌شود. این گازها شامل CO ، H_2O ، CO_2 ، H_2 ، HCN ، NH_3 و CO هستند [۲۹، ۳۴]. کشش الیاف پلی‌آکریلونیتریل حین تولید، باعث باز شدن مارپیچ‌ها (coil) در ساختار مولکولی می‌شود که پس از عملیات گرمایی در بالاتر از Tg، به حالت مارپیچ بازمی‌گردد و باعث جمع‌شدگی فیزیکی زنجیرهای مولکولی می‌شود.

جمع‌شدگی شیمیایی که در نتیجه حلقوی شدن گروه‌های CN^- اتفاق می‌افتد و منجر به تولید ساختار نردبانی ناقص می‌شود، با اعمال

نظر مکانیکی قوی‌تر هستند و تغییرات محوری بزرگ‌تری نسبت به سایر ژل‌های پلی‌الکترولیت دارند، بنابراین قابلیت بیشتری برای کاربرد به عنوان فعالگرهای خطی و ماهیچه‌های مصنوعی دارند. الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل در مقایسه با ژل‌های پلی‌آکریلیک اسید که برای تغییر بُعد، روزها یا هفته‌ها زمان نیاز دارند، طی چند ثانیه تغییرات ابعادی بزرگی نشان می‌دهند. همچنین، این الیاف به آسانی از منابع تجاری قابل تأمین هستند [۱۷، ۱۹]. بنابراین الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل قابلیت مطلوب‌تری برای کاربرد به عنوان فعالگرهای خطی و ماهیچه‌های مصنوعی دارند. از این رو، در این مطالعه ساختار و خواص الیاف پلی‌آکریلونیتریل و مراحل فعال‌سازی (پایدارسازی گرمایی و آبکافت قلیایی) و نیز رفتار تحریک‌پذیر الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل بررسی شده است.

الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل

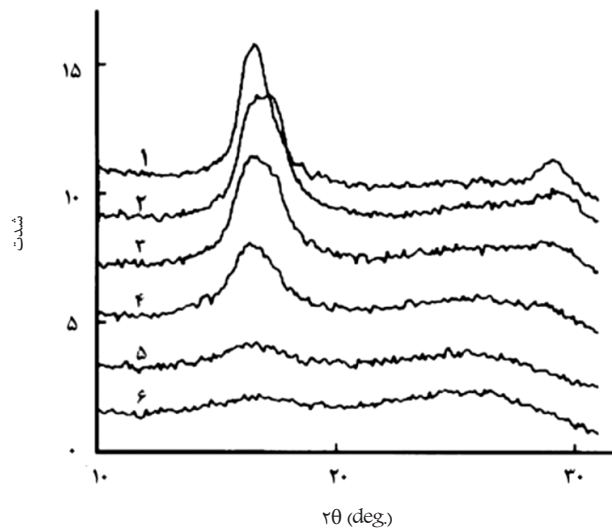
فعال‌سازی الیاف پلی‌آکریلونیتریل

برای ایجاد خاصیت تحریک‌پذیری در الیاف پلی‌آکریلونیتریل نسبت به تغییرات محرک خارجی pH، باید الیاف در عملیات فعال‌سازی قرار گیرند. فعال‌سازی به معنای تبدیل ساختار لیف به حالتی است که به عنوان لیف کشسان، در شرایط مختلف pH محلول، قابلیت تغییر ابعادی داشته باشد. فعال‌سازی پلی‌آکریلونیتریل را که اولین بار Umamoto و همکاران انجام داده‌اند، شامل دو مرحله است:

الف - پایدارسازی گرمایی در دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰°C که ساختار خطی پلی‌آکریلونیتریل را به ساختاری با اتصالات جانبی از حلقه‌های پیریدین و گروه‌های سیانو تبدیل می‌کند. درجه اتصال‌های جانبی به دما و زمان گرمادهی بستگی دارد. مرحله پایدارسازی گرمایی که علاوه بر کاربرد در تولید الیاف ژلی تحریک‌پذیر پلی‌آکریلونیتریل، یکی از مراحل تولید الیاف کربن از پیش‌ماده پلی‌آکریلونیتریل نیز به‌شمار می‌رود، توسط پژوهشگران بسیاری بحث و بررسی شده است. ب - صابونی کردن یا آبکافت قلیایی که با جوشاندن الیاف پلی‌آکریلونیتریل در محلول قلیایی قوی به مدت ۳۰ min انجام شده و طی آن گروه‌های نیتریل باقی‌مانده روی زنجیرها به گروه‌های کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود و الیاف به شکل ژل در می‌آیند [۱۰]. این روش بعدها توسط پژوهشگران مختلف برای تبدیل الیاف پلی‌آکریلونیتریل به الیاف ژلی استفاده شده است.

مرحله اول فعال‌سازی الیاف پلی‌آکریلونیتریل - پایدارسازی گرمایی

به دلیل نقش مهم مرحله پایدارسازی گرمایی در تعیین مقدار عکس‌العمل الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل، تجزیه و تحلیل دقیق فرایند پایدارسازی، واکنش‌های انجام شده و عوامل اثرگذار بر خواص الیاف پایدارشده ضروری به نظر می‌رسد. پایدارسازی الیاف با استفاده از عملیات گرمایی انجام می‌شود و در طول این مرحله ساختار خطی لیف پلی‌آکریلونیتریل به ساختاری نیمه‌حلقوی نردبانی تبدیل می‌شود. با دمش هوای گرم ($200-300 \text{ g/cm}^3$) الیاف گرم شده و O_2 مورد نیاز



شکل ۶- تغییرات در الگوی XRD الیاف پلی‌آکریلونیتریل پایدار شده نسبت به زمان پایدارسازی (زمان پایدارسازی نمونه‌های ۱ تا ۶ به ترتیب ۳۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ min است) [۱۰].

ترکیب آزمون‌های FTIR و تجزیه عنصری پیشنهاد کرده‌اند، سه واکنش حلقوی شدن، هیدروژن‌زدایی و واکنش با اکسیژن، تقریباً به‌طور هم‌زمان اتفاق می‌افتند [۴۲]. Gupta و همکاران به کمک آزمون‌های DSC پیشنهاد کرده‌اند که ابتدا واکنش‌های حلقوی شدن و هیدروژن‌زدایی در الیاف انجام می‌شود، سپس واکنش‌های اکسایش پیشرفت می‌کنند [۴۳]. پژوهشگران به کمک آزمون‌های مختلف، تغییرات انجام‌شده در طول پایدارسازی گرمایی الیاف پلی‌آکریلونیتریل را بررسی کرده‌اند. بررسی الگوهای XRD الیاف پلی‌آکریلونیتریل پایدار شده به عنوان تابعی از زمان پایدارسازی، نشان داد که با افزایش زمان پایدارسازی، پیک قوی در 2θ برابر 17° و پیک ضعیف در 2θ برابر 28° به تدریج محو شده و در عوض پیک ضعیف و پهنی در 2θ برابر 25° پدیدار می‌شود (شکل ۶). پیک‌ها در 2θ برابر 17° و 28° به ترتیب به صفحات (۱۰۰) و (۰۱۰) از بلور PAN و پیک در 2θ برابر 25° به ساختار شبکه صفحه‌ای در الیاف PAN پایدار شده نسبت داده می‌شود [۴۸-۴۴، ۳۰، ۱۰].

بررسی تغییرات ریزساختار الیاف پلی‌آکریلونیتریل در طول پایدارسازی اکسایشی با استفاده از روش HRTEM، وجود نانوبلورها و دو نوع ساختار بی‌شکل یعنی کره‌های پیازمانند و ماتریس‌های مارپیچ را در الیاف پیش‌ماده و پایدار شده نشان می‌دهد. پایدارسازی اکسایشی باعث تغییر در ساختار الیاف می‌شود. تغییرات ابتدا در کره‌های پیاز مانند آغاز می‌شود، فصل مشترک آن‌ها به مرور از بین می‌رود و کره‌ها در هم می‌آمیزند. این تغییرات به واکنش‌های اتصال جانبی بین درشت‌مولکول‌های همسایه نسبت داده می‌شود. با افزایش دمای پایدارسازی، نانوبلورها نیز دستخوش تغییر می‌شوند. فواصل بین صفحه‌ای افزایش یافته و اندازه بلورها کاهش می‌یابد. مرز بین بلورها و ماتریس‌های مارپیچ از بین رفته و بلورها به تدریج تبدیل به بی‌شکل می‌شوند. افزایش در فواصل صفحه‌ای نشانه‌ای از تبدیل زنجیرهای

نیروی بهینه اصلاح‌شده و اطمینان از نزدیک شدن زنجیرهای دو مولکول برای انجام واکنش، حاصل می‌شود [۳۵].

در مرحله پایدارسازی، چگالی لیف پلی‌آکریلونیتریل از $1/18 \text{ g/cm}^3$ به حدود $1/36-1/38 \text{ g/cm}^3$ افزایش می‌یابد. طی این مرحله، الیاف از سفید به زرد، طلایی، نارنجی، قهوه‌ای و در نهایت مشکی تغییر رنگ می‌دهد و به تدریج الیافی غیرقابل سوختن تولید می‌شود. حلقه‌های آروماتیک شش جزئی و ساختار $C=N-C=N-$ که در طول پایدارسازی به وجود می‌آیند، به عنوان رنگ‌ساز عمل می‌کنند و می‌توانند علت ظهور رنگ باشند [۲۹، ۱۷، ۲۹].

در طول فرایند پایدارسازی، لیف پلی‌آکریلونیتریل متحمل تغییرات فیزیکی و شیمیایی گرمازا شامل حلقوی شدن، هیدروژن‌زدایی، اکسایش، اتصال‌های جانبی و تکه تکه شدن می‌شود. در این میان، حلقوی شدن اهمیت بیشتری دارد که PAN را به پلیمر نردبانی پایدار و غیرقابل ذوب تبدیل می‌کند. برای به‌دست آوردن خواص مکانیکی بهتر و پایداری بیشتر، وجود اکسیژن در محیط پایدارسازی پلی‌آکریلونیتریل ضروری است. این موضوع، به واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و اکسایش نسبت داده می‌شود که به‌طور جدی تحت تأثیر نفوذ اکسیژن است. اکسیژن به عنوان عامل هیدروژن‌زدا در تبدیل پیوند $C-C$ به $C=C$ عمل می‌کند و از طرف دیگر گروه‌های حاوی اکسیژن مانند OH و $O=C$ ، در زنجیر ایجاد می‌کنند. این گروه‌ها اتصالات جانبی بین مولکولی زنجیرهای پلیمری را افزایش می‌دهند و باعث پایداری بیشتر الیاف پلی‌آکریلونیتریل می‌شوند. وقتی پلی‌آکریلونیتریل در هوا پایدار شود، مقدار گرمای آزاد شده بیشتر از محیط خنثی است. از این رو، گرمای آزاد شده تا حدی به واکنش با اکسیژن نسبت داده می‌شود [۳۸-۳۵، ۲۹، ۲۸].

بیشتر پژوهش‌های انجام شده، حلقوی شدن را به عنوان واکنش اصلی در طول پایدارسازی گرمایی معرفی کرده‌اند. اما تاکنون پاسخ قاطعی داده نشده است، نسبت به اینکه واکنش‌های درون مولکولی یا واکنش‌های بین مولکولی غالب هستند. شواهد تجربی برای حمایت از هر دو نظریه وجود دارد و هر دو واکنش درون مولکولی و بین مولکولی، در تغییرات مشاهده شده در پلیمر پایدار شده یعنی تغییر رنگ، انحلال‌ناپذیری، مقاومت در برابر اشتعال و گرمای آزاد شده شرکت می‌کنند [۲۹]. با توجه به مطالعات انجام شده چهار تفسیر اصلی برای وقوع واکنش‌های غالب در طول پایدارسازی وجود دارد:

- ۱- پلیمر شدن درون مولکولی نیتریل و تشکیل ساختارهای حاوی $N=C$ حلقه شده (پلیمر نردبانی)
- ۲- واکنش بین مولکولی نیتریل که باعث ایجاد اتصالات جانبی می‌شود.
- ۳- اتصال جانبی آرومتین
- ۴- هیدروژن‌زدایی که منجر به تشکیل ساختارهای $C=C$ مزدوج روی بدنه اصلی زنجیر می‌شود [۴۱-۳۹، ۲۹].

حلقوی شدن گروه‌های نیتریل شامل دو مدل است: حلقوی شدن درون مولکولی و بین مولکولی. حلقوی شدن بین مولکولی نه تنها واکنش حلقوی شدن، بلکه اتصال جانبی نیز به‌شمار می‌رود [۴۰، ۳۷].

ترتیب واکنش‌های حلقوی شدن، اکسایش و هیدروژن‌زدایی هنوز به‌طور واضح مشخص نشده است. Shimada و همکاران به کمک

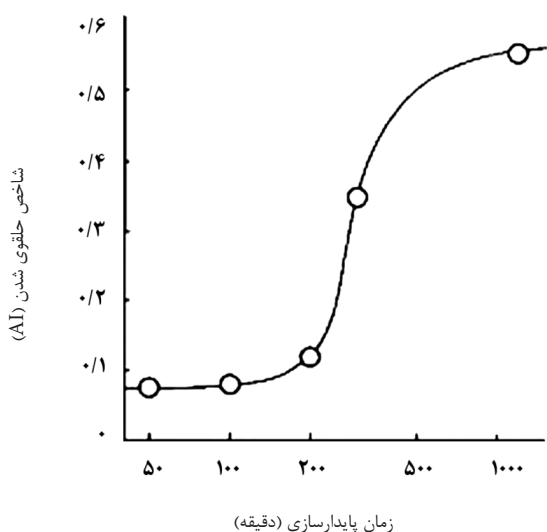
در ابتدا گروه نیتریل به گروه آمید تبدیل شده و سپس هیدروژن زدایی بدنه اصلی زنجیر و حلقوی شدن گروه‌های نیتریل به وسیله گروه‌های آمید آغاز می‌شود [۵۳].

تغییرات فیزیکی و شیمیایی در الیاف پلی‌آکریلونیتریل طی پایدارسازی، باعث کاهش شدید انحلال پذیری الیاف پلی‌آکریلونیتریل، به ویژه در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۲۸۰°C می‌شود. در اثر چگال شدن الیاف در دمای ۲۱۰ تا ۲۸۵°C، چگالی به سرعت افزایش یافته و پس از آن به طور یکنواخت به مقدار نهایی افزایش می‌یابد. چگالی و تبلور بیشتر نمونه، باعث حصول استحکام کششی و ازدیاد طول بیشتر لیف می‌شود [۵۰].

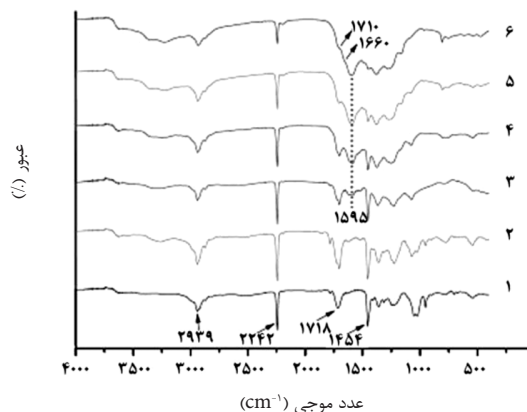
Ogawa و Saito، شاخص پایدارسازی را برای ارزیابی مقدار پیشرفت واکنش‌ها، بر اساس تنش جمع‌شدگی در طول پایدارسازی الیاف پلی‌آکریلونیتریل پیشنهاد کرده‌اند [۵۴]. Kumar و Pandey دریافتند، همبستگی خطی بین چگالی و نسبت جذب IR لیف پایدار شده وجود دارد [۵۵]. Mathur و همکاران از چگالی استفاده کردند تا درباره مقدار پایدارسازی قضاوت کنند [۳۵]. Yu و همکاران با استفاده از پیک‌های پراش پرتو X (XRD) روشی جدید را برای ارزیابی شاخص پایدارسازی به کمک معادله (۱) ارائه کرده‌اند:

$$SI = \frac{I_0 - I_i}{I_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله I_0 و I_i به ترتیب شدت پیک پراش در 2θ برابر 17° برای لیف پلی‌آکریلونیتریل اصلی و الیاف پایدار شده هستند. مشاهده شد، مقدار این شاخص از ۰٪ در الیاف خام به ۱۰۰٪ در الیاف کاملاً پایدار شده در دمای 275°C افزایش می‌یابد. صحت این روش با محاسبه مقدار اکسیژن و مقادیر چگالی، در مراحل مختلف پایدارسازی اثبات شده است [۵۶]. Umemoto و همکاران با استفاده از شاخص حلقوی شدن (AI) معادله (۲)، درجه ساختار حلقه‌ای را در الیاف



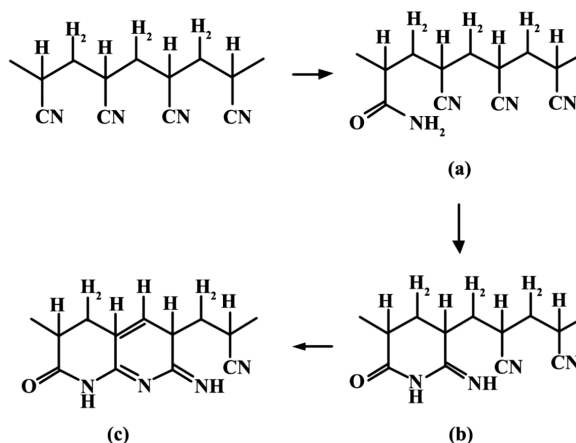
شکل ۹- وابستگی شاخص حلقوی شدن به زمان پایدارسازی [۱۰].



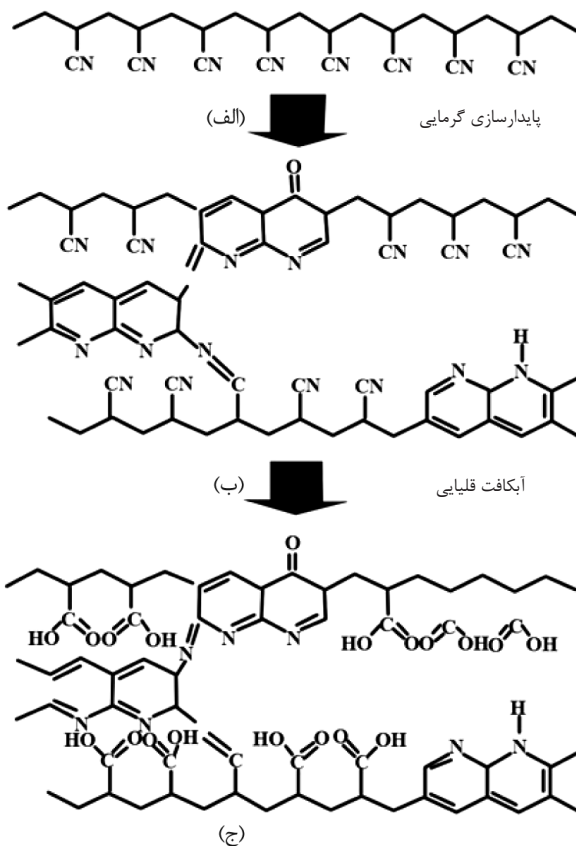
شکل ۷- طیف‌های FTIR کوپلیمر PAN/IA در دماهای مختلف برای ۳۰ min: (۱) پلیمر خام، (۲) 160°C ، (۳) 180°C ، (۴) 200°C ، (۵) 220°C و (۶) 240°C . [۳۷]

درشت‌مولکولی از ساختار خطی به ساختار نردبانی است [۴۴، ۴۹]. با افزایش دمای پایدارسازی، تغییرات اصلی در طیف‌های FTIR شامل کاهش ارتفاع پیک پیوند CN در عدد موجی 2243 cm^{-1} و ظاهر شدن پیکی در 1595 cm^{-1} مربوط به گروه‌های $\text{O}=\text{C}$ و $\text{N}=\text{C}$ موجود در ساختار حلقوی است. این تغییرات ناشی از تبدیل ساختار خطی لیف پلی‌آکریلونیتریل به ساختار نیمه‌حلقوی، در اثر عملیات پایدارسازی است (شکل ۷) [۳۷، ۴۰، ۴۶-۴۸، ۵۰-۵۲].

رفتار گرمایی الیاف پیش‌ماده پلی‌آکریلونیتریل نه تنها به محیط پایدارسازی، بلکه همچنین به مقدار کشش اولیه بستگی دارد. افزایش گرمای آزاد شده با اعمال کشش، به افزایش آرایش یافتگی مولکولی نسبت داده می‌شود که ممکن است، گروه‌های $\text{N}=\text{C}$ را به مکان مناسب برای حلقوی شدن آورده و منجر به جریان گرمای بیشتر شود [۳۲]. Kakida و همکاران رابطه بین رفتار گرمایی و تغییرات ساختاری ایجاد شده حین پایدارسازی پلی‌آکریلونیتریل را به کمک ترکیب DSC هم‌دما و FTIR، بررسی کرده‌اند. تغییرات ساختار شیمیایی در مراحل اولیه پایدارسازی پلی‌آکریلونیتریل در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- تغییرات ساختار شیمیایی پلی‌آکریلونیتریل در مراحل اولیه پایدارسازی [۵۳].



شکل ۱۰- ساختار شیمیایی: (الف) الیاف پلی‌آکریلونیتریل، (ب) الیاف پلی‌آکریلونیتریل پایداری شده و (ج) الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل آبکافت شده [۱۰، ۱۹].

پایدار شده به حالت آبکافت شده به کمک الگوهای XRD نشان می‌دهد که با انجام عملیات آبکافت در محلول قلبایی، هر دو پیک در 2θ برابر 25° و 17° ناپدید می‌شوند. همچنین مشاهده می‌شود، الیاف ژلی در محلول آبی در هیچ pH محلول نیستند. نتایج بیانگر این موضوع است که پس از آبکافت، ساختار بلوری و نظم و ترتیب ساختار صفحه‌ای پلی‌آکریلونیتریل پایدار شده به هم می‌ریزد، اما شبکه‌های شیمیایی در الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل آبکافت شده همچنان باقی هستند [۱۰، ۲۶]. طرحی از ساختار شیمیایی الیاف پلی‌آکریلونیتریل، الیاف پایدار شده و الیاف ژلی پایدار شده و آبکافت شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

افزایش غلظت و زمان عملیات قلبایی باعث افزایش درجه تورم الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل می‌شود. از طرفی تعداد گروه‌های کربوکسیل که از آبکافت گروه‌های سیانو حاصل می‌شوند، افزایش می‌یابد و منجر به دافعه الکتروستاتیکی بیشتر می‌شود. در عین حال زمان و غلظت بیشتر آبکافت قلبایی، باعث شکست بیشتر زنجیرهای درشت‌مولکول می‌شود و کاهش نیروهای بین‌مولکولی و افزایش درجه تورم الیاف ژلی را در پی دارد. بررسی اثر شرایط پایداری سازی و آبکافت بر خواص مکانیکی الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل نشان می‌دهد، در دمای پایداری سازی 200°C ، مدول و استحکام کششی الیاف بزرگ است. افزایش دمای پایداری سازی

پلی‌آکریلونیتریل پایدار شده تخمین زدند و وابستگی این مقدار را به زمان پایداری سازی به دست آوردند (شکل ۹):

$$AI = I_{25}/(I_{17} + I_{25}) \quad (2)$$

که در این معادله I_{17} و I_{25} به ترتیب شدت پیک‌های XRD در 2θ برابر 25° و 17° است. طبق نتایج به دست آمده، با افزایش زمان پایداری سازی به بیش از 20 min ، شاخص حلقوی شدن به سرعت افزایش می‌یابد [۱۰]. Tsai و Lin شاخص حلقوی شدن (AI) را به عنوان مقیاسی برای اندازه‌گیری درجه پایداری سازی، از مقادیر گرمای آزاد شده در نمودارهای DSC محاسبه کرده‌اند (معادله ۳):

$$AI = \frac{(H_V - H_0) \times 100}{H_V} \% \quad (3)$$

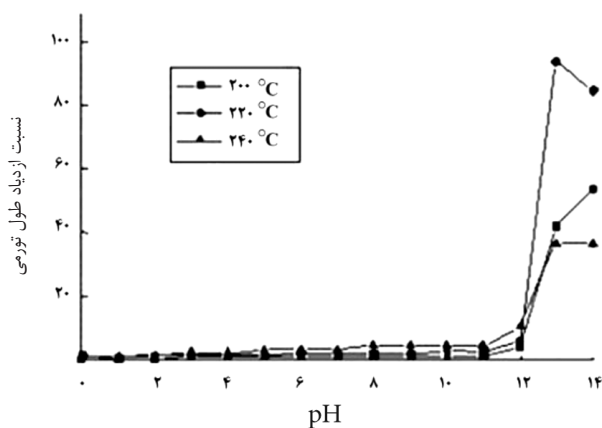
جایی که H_V گرمای آزاد شده در الیاف خام، H_0 گرمای آزاد شده در الیاف اکسید شده و مقدار AI مطلوب، ۵۸٪ است [۵۷]. مطالعات انجام شده و روابط پیشنهاد شده برای فهم مقدار مناسب پیشرفت واکنش‌های پایداری سازی و حصول فعال سازی موفق لیف پلی‌آکریلونیتریل به منظور تهیه الیاف ژلی پایدار شده است.

مرحله دوم فعال سازی الیاف پلی‌آکریلونیتریل - آبکافت قلبایی

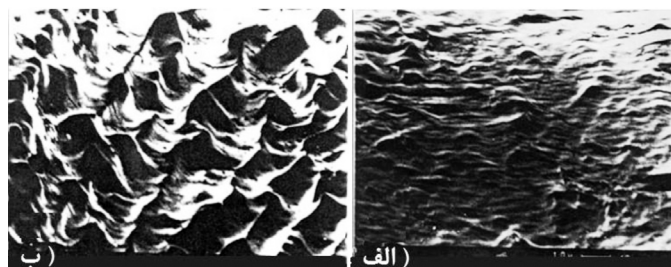
علاوه بر مرحله پایداری گرمایی، عملیات آبکافت قلبایی نیز یکی از مراحل تبدیل الیاف پلی‌آکریلونیتریل به الیاف ژلی تحریک پذیر نسبت به تغییر pH است. شبکه الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل پایدار و آبکافت شده شامل گروه‌های کاتیونی مثل حلقه‌های پیریدین و گروه‌های آنیونی مانند گروه‌های کربوکسیل است. بنابراین این الیاف، نوعی از الیاف ژلی الکترولیت دوخصلتی به شمار می‌روند.

طیف‌های ^{13}C NMR الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل، تضعیف پیک مربوط به گروه‌های سیانو و به وجود آمدن پیک قوی مربوط به گروه‌های کربوکسیل را نشان می‌دهد [۱۰]. طیف‌های FTIR الیاف پلی‌آکریلونیتریل پایدار و آبکافت شده، کاهش شدت پیک مشخصه سیانو را در الیاف ژلی نشان می‌دهد، در حالی که پیوند $\text{N}=\text{C}$ در لیف آبکافت شده همچنان باقی می‌ماند. پیک‌های جدید مربوط به گروه‌های CO و OH ، پس از آبکافت به وجود می‌آید. این نتایج نشان‌دهنده حفظ گروه‌های پیریدین طی عملیات قلبایی و تشکیل گروه هیدروکسیل به دلیل آبکافت گروه‌های سیانو باقی‌مانده در الیاف است. بخش حلقوی آکریلونیتریل در طول آبکافت بدون تغییر می‌ماند و به عنوان بدنه استحکام بخش به الیاف عمل می‌کند. در حالی که گروه‌های آبکافت شده، به الیاف قابلیت حساسیت به pH می‌بخشند. افزایش زمان عملیات قلبایی باعث تضعیف شدت پیوند $\text{N}=\text{C}$ و افزایش شدت پیوند CO و OH می‌شود که نشانه افزایش درجه آبکافت و کاهش چگالی اتصالات جانبی گروه‌های سیانو و پیریدین با افزایش زمان است [۱۷، ۲۶].

بررسی تغییرات ساختار بلوری الیاف پلی‌آکریلونیتریل از حالت



شکل ۱۲- اثر دمای پایداری بر رفتار حساس به pH [۲۶].



شکل ۱۱- تصاویر SEM از سطح الیاف پلی آکریلونیتریل: (الف) پایداری شده و (ب) آبکافت شده (دمای پایداری ۲۲°C، زمان پایداری ۳۰ min، غلظت قلیایی ۰/۵ مولار و زمان عملیات قلیایی ۲۰ min) [۲۶].

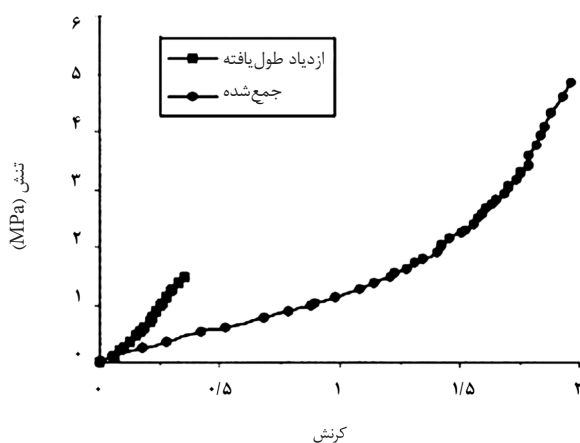
ازدیاد طول تا پارگی، به دلیل کاهش چگالی اتصالات جانبی سیانو و پیریدین می‌شود. زمان طولانی‌تر عملیات قلیایی باعث شکست زنجیرهای درشت مولکولی بیشتری شده و در نتیجه حرکت نسبی مولکول‌ها در حالت کشش راحت‌تر می‌شود. افزایش غلظت محلول قلیایی هنگام آبکافت باعث کاهش چگالی اتصالات جانبی بین گروه‌های سیانو و پیریدین می‌شود [۲۶]. اتصالات جانبی بین زنجیرهای پلیمری ساختار ژل را در طول تورم سالم نگه می‌دارد [۶]. تصاویر میکروسکوپی (SEM) از سطح الیاف پایداری شده و آبکافت شده در شکل ۱۱ نشان می‌دهد، آبکافت باعث تغییر چشمگیر در شکل‌شناسی الیاف پلی آکریلونیتریل شده و شیارهای بی‌شماری به دلیل خاصیت خوردگی محلول قلیایی روی سطح الیاف ایجاد می‌شود [۲۶].

رفتار تحریک‌پذیر الیاف ژلی پلی آکریلونیتریل

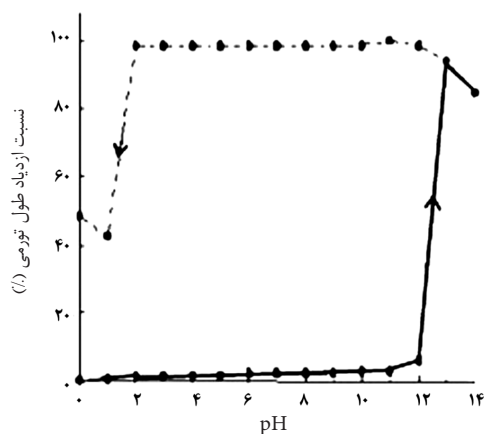
الیاف ژلی پلی آکریلونیتریل وقتی در محلول اسیدی و قلیایی قرار می‌گیرند به ترتیب منقبض و منبسط می‌شوند. استحکام این الیاف قابل مقایسه با ماهیچه انسان است. بررسی اثر دمای پایداری بر رفتار تحریک‌پذیر الیاف ژلی پلی آکریلونیتریل نشان داد، با افزایش

به ۲۲°C باعث کاهش استحکام پارگی، مدول و در عین حال افزایش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. دو عامل اثرگذار بر خواص مکانیکی الیاف ژلی پلی آکریلونیتریل، نیروی جاذبه بین گروه‌های قطبی سیانو و چگالی اتصالات جانبی سیانو و پیریدین است. وقتی چگالی اتصالات جانبی کم باشد، نیروی جاذبه مهم‌ترین عامل اثرگذار بر خواص مکانیکی است. اگر چگالی اتصالات جانبی زیاد باشد عامل مؤثر، چگالی اتصالات جانبی سیانو و پیریدین است.

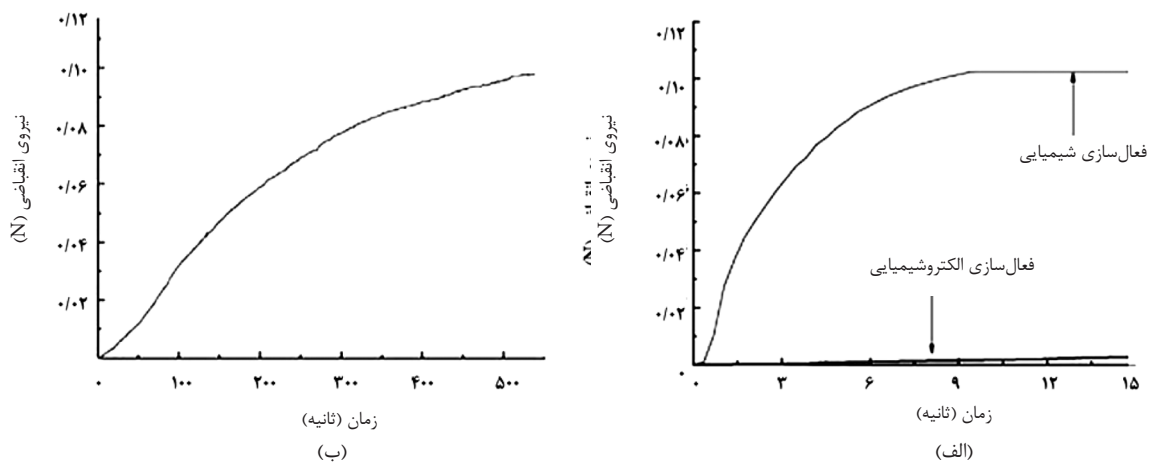
با افزایش دمای پایداری، درجه حلقوی شدن الیاف پلی آکریلونیتریل افزایش می‌یابد. بنابراین، چگالی اتصالات جانبی سیانو و پیریدین زیاد شده و تعداد گروه‌های جانبی سیانو آزاد کم می‌شود. پس از عملیات قلیایی انرژی چسبندگی بین زنجیرهای درشت مولکولی کاهش می‌یابد که باعث کاهش استحکام پارگی و افزایش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. در دمای پایداری ۲۳°C، الیاف ژلی مدول و استحکام پارگی زیاد و ازدیاد طول تا پارگی کم نشان می‌دهند. علت این پدیده محدودیت انعطاف‌پذیری زنجیر با ساختار شبکه‌ای، متشکل از گروه‌های سیانو و پیریدین با چگالی اتصالات جانبی زیاد است. افزایش زمان عملیات قلیایی، باعث کاهش استحکام پارگی و افزایش



شکل ۱۴- منحنی تنش-کرنش ماهیچه‌های ژلی پلی آکریلونیتریل شامل ۲۵ لیف در هر ماهیچه [۱۹].



شکل ۱۳- ازدیاد طول تورمی الیاف ژلی توخالی پلی آکریلونیتریل به عنوان تابعی از pH [۲۶].

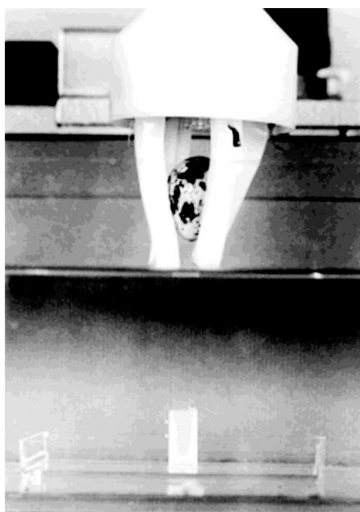


شکل ۱۵- نیروی تولیدی در واحد زمان: (الف) فعال‌سازی شیمیایی و (ب) فعال‌سازی الکتروشیمیایی [۵۹] (در نمودار الف فعال‌سازی الکتروشیمیایی برای مقایسه آورده شده است).

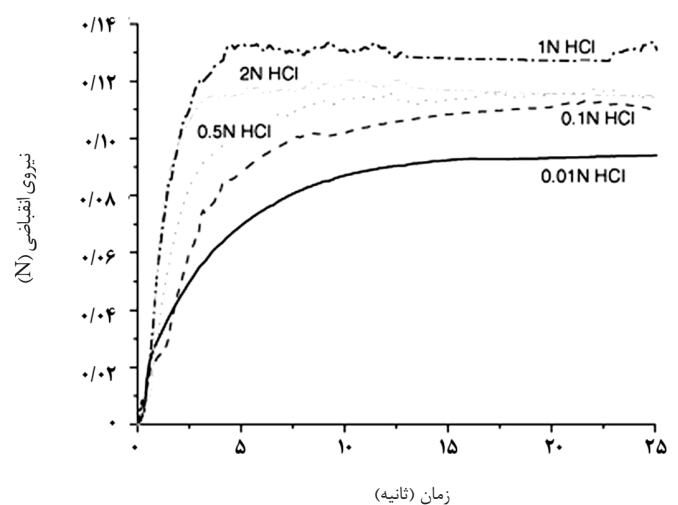
الیاف در حالت جمع‌شده هستند. افزایش pH محیط، باعث افزایش غلظت تفاضلی یون‌های H^+ درون و بیرون ژل و بنابراین افزایش اندکی در فشار اسمزی و نسبت تورم می‌شود. منطقه دوم به pH بین ۲ تا ۱۲ اختصاص می‌یابد که در این منطقه، پسماند (hysteresis) بزرگی در نمودار تغییر طول نسبت به pH مشاهده می‌شود. با افزایش pH، یون‌های Na^+ به داخل الیاف پخش شده و با یون‌های H^+ تعویض می‌شوند. بنابراین، درجه تفکیک گروه‌های اسیدی شبکه افزایش یافته و زنجیرهای درشت‌مولکولی دارای بار منفی می‌شوند و دافعه الکتروستاتیکی افزایش می‌یابد. کاهش pH محیط از ۱۲ به ۲ باعث تعویض گروه‌های Na^+ با H^+ ، خنثی شدن بار منفی زنجیرها و در نتیجه کاهش دافعه الکتروستاتیکی بین زنجیرها شده و در نتیجه الیاف جمع می‌شوند. پسماند به‌وجود آمده در نمودار از دیاد طول - جمع‌شدگی به دوخصلتی بودن الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل نسبت داده می‌شود.

دمای پایدارسازی از $200^\circ C$ به $220^\circ C$ ، درجه تورم الیاف به دلیل چگالی بیشتر اتصالات جانبی گروه‌های سیانو و پیریدین، افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر دما به $240^\circ C$ ، باعث افزایش تعداد گروه‌های پیریدین و کاهش تعداد گروه‌های سیانو می‌شود و در نتیجه چگالی اتصالات جانبی کاهش می‌یابد. همچنین تعداد گروه‌های کربوکسیل تشکیل شده پس از آبکافت، به دلیل کاهش تعداد گروه‌های سیانو آزاد، کاهش می‌یابد و باعث کاهش تورم در الیاف می‌شود (شکل ۱۲) [۲۶].

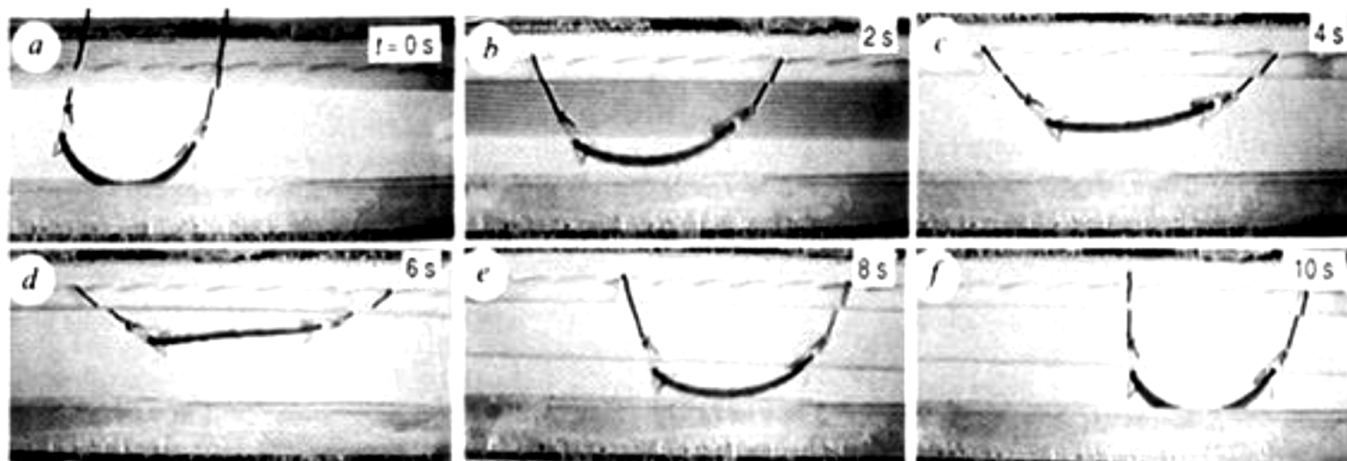
الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل زمان پاسخگویی سریع و نیروی انقباضی قوی نشان می‌دهند و در حالت تعادل، پس از ۲۰s نیروی انقباضی تولید می‌کنند. نیروی انقباضی تابعی از حاصل ضرب مدول و تغییرات حجمی الیاف ژلی است [۱۰]. پژوهشگران رفتار انبساط-انقباض الیاف ژلی توخالی پلی‌آکریلونیتریل را از راه تحریک با pH محلول‌های HCl و NaOH بررسی کرده‌اند. رفتار از دیاد طول - جمع‌شدگی به سه منطقه تقسیم‌بندی می‌شود. در منطقه اول که pH کمتر از ۲ است،



شکل ۱۷- دست روبات با چهار انگشت ژلی هوشمند [۶۱].



شکل ۱۶- منحنی تولید نیرو برای غلظت‌های مختلف محلول اسیدی HCl [۵۹].



شکل ۱۸- حرکت حلقه‌وار ژل روی چرخ دنده پلاستیکی با گذشت زمان [۱۲].

کمی دارند و پس از ۲ تا ۳ چرخه دیگر قادر به پاسخگویی نیستند. در حالی که ماهیچه‌های پلی‌آکریلونیتریل ترکیب شده با الیاف گرافیت پایداری بیشتری دارند. به دلیل وجود الیاف گرافیت، این الیاف استحکام و تنش پارگی بیشتری دارند. روش دیگری که برای فعال‌سازی الکتریکی پلی‌آکریلونیتریل استفاده می‌شود، قراردادن الیاف کنار الکترودهای پلاتینی است. مقایسه مقادیر جمع‌شدگی در دو حالت شیمیایی و الکتریکی نشان داد، در هر دو حالت الیاف به حدود نیمی از طول اولیه جمع می‌شوند، اما جمع‌شدگی الکتریکی به مراتب آهسته‌تر از جمع‌شدگی شیمیایی است [۵۹، ۱۹].

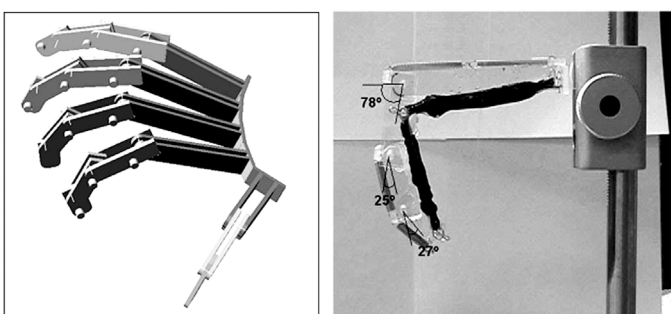
الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل دو خاصیت مهم دارند که بین آن‌ها و سایر مواد ماهیچه‌ای تمایز قائل می‌شود:

۱- قابلیت الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل برای تولید تغییرات طولی بزرگ در زمان‌های کوتاه

۲- قوی‌تر بودن ماهیچه پلی‌آکریلونیتریل نسبت به سایر ماهیچه‌ها [۱۹].

خواص مکانیکی الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل

منحنی تنش- کرنش الیاف جمع‌شده و ازدیاد طول یافته پلی‌آکریلونیتریل در شکل ۱۴ نشان داده شده است. این ماهیچه‌ها مدول کشسانی مشابه و حتی بیشتر از بافت انسان دارند. ماهیچه‌های جمع‌شده، کشسانی بیشتری دارند و نیرویی سه برابر حالت ازدیاد طول یافته را پیش از پارگی تحمل می‌کنند [۵۹، ۱۹].



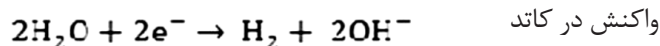
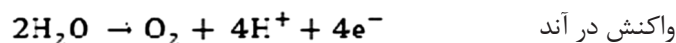
شکل ۱۹- تصویری از انگشت رباتیک تولید شده به وسیله ماهیچه پلی‌آکریلونیتریل [۶۰].

منطقه سوم به pH بیش از ۱۲ نسبت داده می‌شود. مقدار زیاد یون‌ها در pH بیش از ۱۲، باعث کاهش دافعه الکتروستاتیکی می‌شود. همچنین، کشش زیاد زنجیرها باعث کاهش آنتروپی می‌شود، بنابراین شبکه تمایل به جمع‌شدگی نشان می‌دهد. در این حالت تفکیک شبکه به حداکثر رسیده و فشار اسمزی یون‌های درون و بیرون ژل به صفر می‌رسد و الیاف کمی جمع می‌شوند.

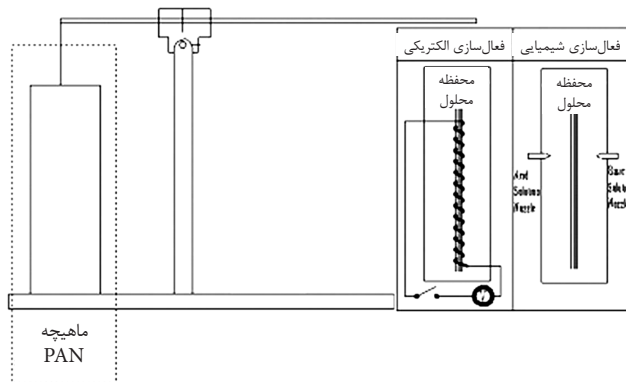
افزایش pH محلول، باعث افزایش سریع طول به اندازه دو برابر یا بیشتر می‌شود. سرعت جمع‌شدگی الیاف در محلول‌های اسیدی به قدرت محلول وابسته است و محلول‌های با غلظت بیشتر، سرعت جمع‌شدگی بیشتر (شکل ۱۳) را حاصل می‌کنند [۵۹-۵۷، ۲۶، ۱۹، ۱۰، ۶].

تکرار چرخه ازدیاد طول جمع‌شدگی با تغییر pH بیشتر از ۳۰ مرتبه، باعث فرسایش اندکی در کارایی و عملکرد می‌شود [۱۹]. الیاف ژلی از هموپلیمر پلی‌آکریلونیتریل، در اثر تغییر pH رفتاری مشابه با الیاف کوپلیمر نشان می‌دهند و پسماند در نمودار تغییر طول بر حسب pH مشاهده می‌شود. اما، تغییرات طول و حجم مشاهده شده در الیاف ژلی از هموپلیمر بسیار کمتر از الیاف کوپلیمر است [۶].

برای مقایسه با فعال‌سازی شیمیایی، فعال‌سازی الکتریکی ماهیچه‌های ژلی پلی‌آکریلونیتریل، به روش‌های افزایش رسانایی الیاف به کمک رسوب پلاتین و نیز ترکیب با الیاف گرافیت، توسط پژوهشگران بررسی شده است [۵۹، ۱۹]. برای تحریک جمع‌شدگی، ماهیچه به عنوان آند و برای تحریک ازدیاد طول، به عنوان کاتد در سل قرار می‌گیرد و با تولید H^+ در آند و OH^- در کاتد، به ترتیب جمع می‌شود و ازدیاد طول می‌یابد.



ماهیچه‌های پلی‌آکریلونیتریل رسوب داده شده با پلاتین پایداری



شکل ۲۱- طرز کار بالابر ماهیچه‌ای پلی‌آکریلونیتریل فعال شده به روش الکتروشیمیایی [۶۰].

کاربرد ماهیچه‌های ژلی

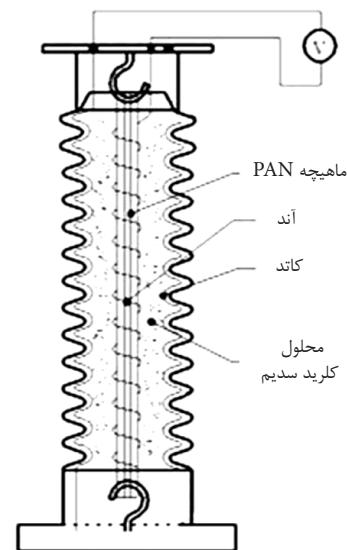
کاربرد ماهیچه‌های ژلی در سامانه‌های رباتیک مختلف بررسی شده است. در شکل ۱۷ دست مکانیکی با چهار انگشت ژلی نشان داده شده است. انگشت‌ها به سمت داخل خم شده و می‌توانند تخم بلدرچین ۹ گرمی را از درون محلول برداشته و نگه دارند [۶۱]. ماهی مصنوعی با دم از جنس فیلم ژلی طراحی شده است که خم شدن دم به حرکت تک‌بعدی تبدیل شده و می‌تواند با سرعت 2 cm/s در میدان الکتریکی 0.5 Hz حرکت کند. ژل پلیمری که به وسیله حلقه‌هایی روی چرخ دنده پلاستیکی با سرعت 25 cm/min درون محلول حرکت می‌کند، نیز تولید شده است (شکل ۱۸). حرکت خمشی در اثر برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های سطح فعال در محلول و شبکه ژلی ایجاد می‌شود [۱۲].

Shiga و همکاران دست مکانیکی با دو انگشت ژلی هوشمند طراحی کرده‌اند که می‌تواند در میدان الکتریکی، در هوا و بدون نیاز به محلول، به‌طور هم‌زمان به سمت داخل خم شود و تکه کاغذی با وزن 0.2 g را بگیرد [۶۱]. برای شبیه‌سازی حرکت ماهیچه‌های انسان، دست رباتیک با انگشتانی از جنس الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل، توسط Choe و Kim [۵۹] طراحی و ساخته شد (شکل ۱۹). هر انگشت به غیر از انگشت شست شامل سه بند انگشت، چهار ماهیچه لیفی، دو فنر بازگرداننده و دو لوله برای رساندن محلول‌های اسید و باز به انگشتان است.

شکل ۲۰ خرطومی پلاستیکی تولید شده با ماهیچه پلی‌آکریلونیتریل را نشان می‌دهد. کاتد، متصل به سطح درونی خرطومی است. بالابری از ماهیچه‌های لیفی پلی‌آکریلونیتریل ساخته شده است که می‌تواند به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی فعال شود. شکل ۲۱ نحوه طراحی این بالابر ماهیچه‌ای را نشان می‌دهد. با این بالابر می‌توان در حالت الکتروشیمیایی وزنه $5/5$ گرمی را پس از 20 min به اندازه 20 mm و در حالت شیمیایی وزنه 20 گرمی را به اندازه 50 mm بالا برد [۶۰].

نتیجه‌گیری

ماهیچه‌های زیستی طبیعی، حرکت نرم و بی‌صدا تولید کرده و انرژی شیمیایی را به‌طور مستقیم به انرژی مکانیکی تبدیل می‌کنند.



شکل ۲۰- طراحی سامانه ماهیچه‌ای پلی‌آکریلونیتریل به همراه لوله خرطومی [۶۰].

مقدار نیروی تولیدی به وسیله الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل در هر دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی یکسان است (شکل ۱۵). تولید نیرو در روش شیمیایی پس از چند ثانیه به حالت پایدار می‌رسد، در حالی که در روش الکتروشیمیایی، رسیدن به حالت پایدار حدود 10 min به طول می‌انجامد [۵۹]. نیروی تولیدی الیاف ژلی از هموپلیمر پلی‌آکریلونیتریل کمتر از الیاف کوپلیمری است، در حالی که زمان پاسخگویی برای رسیدن به حالت پایدار، دو برابر سریع‌تر از کوپلیمر است [۶].

اثر اسید مصرفی برای تحریک جمع‌شدگی، با رسم الگوی تولید نیروی الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل در سه اسید مختلف HCl ، HNO_3 و H_2SO_4 با غلظت 1 M بررسی شد. الگوها مسیر تقریباً یکسانی دارد و نیروی تولیدی با محلول HCl به مقدار خیلی ناچیزی کمتر از دو اسید دیگر است. یون هیدروژن باعث آب‌گریزی ساختار ژلی پلیمر و تحریک جمع‌شدگی در الیاف می‌شود.

برای تعیین اثر مقدار یون هیدروژن در تولید نیروی جمع‌شدگی، از محلول‌های HCl با غلظت‌های مختلف استفاده شد. با افزایش غلظت محلول اسیدی، مقدار نیروی تولید شده افزایش می‌یابد، اما در غلظت بیش از 1 M ، کاهش در نیروی تولیدی مشاهده می‌شود.

در غلظت‌های کم محیط اسیدی، تأخیر زمانی برای رسیدن به پیک منحنی وجود دارد، در حالی که در غلظت‌های زیاد، نیرو به‌سرعت به نقطه حداکثر می‌رسد.

در غلظت 0.1 M مولار اسیدی، حداکثر نیروی تولیدی 70% نیروی تولیدی در محلول 1 M مولار است که غلظت اسید در آن 100 برابر بیشتر است (شکل ۱۶). مقدار یون‌های هیدروژن تعیین‌کننده زمان پاسخگویی جمع‌شدن است، اما نتایج نشان داد که فراوانی یون‌های هیدروژن در بالاتر از مقدار بحرانی، اثر چشمگیری بر مقدار نیروی تولید شده ندارد [۵۹، ۶۰].

الیاف ژلی پلی‌آکریلونیتریل طی چند ثانیه، تغییرات ابعادی بزرگ نشان می‌دهند، همچنین الیاف اولیه به واسطه گستردگی تولید در صنایع نساجی، به آسانی از منابع تجاری قابل تأمین هستند. این الیاف وقتی در محلول اسیدی و قلیایی قرار می‌گیرند به ترتیب منقبض و منبسط می‌شوند، استحکام آن‌ها قابل مقایسه با ماهیچه انسان است و مدول کشسانی مشابه و حتی بیشتر از بافت انسان دارند. ماهیچه‌های جمع‌شده کشسانی بیشتری دارند و نیرویی سه برابر حالت ازدیاد طول یافته را پیش از پارگی تحمل می‌کنند.

مراجع

- Hirai T., Zheng J., Watanabe M., and Shirai H., *Smart Fibers, Fabrics and Clothing*, CRC, Cambridge, 2001.
- Morgan P., *Carbon Fibers and their Composites*, Taylor and Francis, New York, 2005.
- Caldwell D.G., Tsagarakis N., and Medrano-Cerda G.A., Bio-mimetic actuators: Polymeric pseudo muscular actuators and pneumatic muscle actuators for biological emulation, *Mechatronics*, 10, 499-530, 2000.
- Roy D., Cambre J.N., and Sumerlin B.S, Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 278-301, 2010.
- Tanaka T., Fillmore D., Sun S.T., Nishio I., Swislow G., and Shah A., Phase transition in ionic gels, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1636-1639, 1980.
- Lee D.Y., Kim Y., Lee S.J., Lee M.H., Lee J.Y., Kim B.Y., and Cho N.I., Characteristics of chemo-mechanically driven polyacrylonitrile fiber gel actuators, *Mater. Sci. Eng. C*, 28, 294-298, 2008.
- حدادی اصل، و.، تکنولوژی پلیمرها، تهران: دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۷.
- Tanaka T., Sun Sh.T., Hirokawa Y., Katayama S., Kucera J., Hirose Y., and Amiya T., Mechanical instability of gels at the phase transition, *Letters to Nature*, 325, 796-798, 1987.
- Kuhn W., Hargitay B., Katchalsky A., and Eisenberg H., Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high polymer acid networks, *Nature*, 165, 514-516, 1950.
- Umemoto S., Matsumura T., Sakai T., and Okui N., Elongation/contraction properties for poly(acrylonitrile) gel fibers stimulated by pH, *Polym. Gels Netw.*, 1, 115-126, 1993.
- Ricka J. and Tanaka T., Swelling of ionic gels: quantitative performance of the donnan theory, *Macromolecules*, 17, 2916-2921, 1984.
- Osada Y., Okuzaki H., and Hori H., A polymer gel with electrically driven motility, *Letters to Nature*, 335, 242-244, 1992.
- Yoshida R., Kanekob Y., Sakaib K., Okano T., Sakurai Y., Bae Y.H., and Kim S.W., Positive thermosensitive pulsatile drug release using negative thermosensitive hydrogels, *J. Control. Rel.*, 32, 97-102, 1994.
- Aoki T., Kawashima M., Katono H., Sanui K., Ogata N., Okano T., and Sakurai Y., Temperature-responsive interpenetrating polymer networks constructed with poly(acrylic acid) and poly(N,N-dimethyl acrylamide), *Macromolecules*, 27, 947-952, 1994.
- Irie M. and Kunwatchakun D., Photoresponsive polymers, 8. Reversible photostimulated dilation of polyacrylamide gels having triphenylmethane leuco derivatives, *Macromolecules*, 19, 2476-2480, 1986.
- Yoshida R., Yamaguchi T., and Ichijo H., Novel oscillating swelling-deswelling dynamic behavior for pH-sensitive polymer gels, *Mater. Sci. Eng. C*, 4, 107-113, 1996.
- Sahoo A., Ramasubramani K.R.T., Jassal M., and Agrawal A.K., Effect of copolymer architecture on the response of pH sensitive fibers based on acrylonitrile and acrylic acid, *Eur. Polym. J.*, 43, 1065-1076, 2007.
- Bar-Cohen Y., *Handbook of Biomimetics: Electroactive Polymers as Artificial Muscles- Capabilities, Potentials and Challenges*, NTS, California, 2000.
- Schreyer H.B., Gebhart N., Kim K.J., and Shahinpoor M., Electrical activation of artificial muscles containing polyacrylonitrile gel fibers, *Biomacromolecules*, 1, 642-647, 2000.

20. Doi M., Matsumoto M., and Hirose Y., Deformation of ionic polymer gels by electric fields, *Macromolecules*, 25, 5504-5511, 1992.
21. Grimshaw P.E., Nussbaum J.H., Grodzinsky A.J., and Yarmush M.L., Kinetics of electrically and chemically induced swelling in polyelectrolyte gels, *J. Chem. Phys.*, 93, 4462-4472, 1990.
22. Shiga T. and Kurauchi T., Deformation of polyelectrolyte gels under the influence of electric field, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 2305-2320, 1990.
23. Tanaka T. and Fillmore D.J., Kinetics of swelling of gels, *J. Chem. Phys.*, 70, 1214-1218, 1979.
24. Tanaka T., Nishio I., Sun S.T., and Uneo-Nishio S., Collapse in gels in an electric field, *Science*, 218, 467-469, 1982.
25. Suzuki M., An artificial muscle by polyvinyl alcohol hydrogel composites, *The Proceedings of IUPAC-CHEMRAWN VI*, Tokyo, 1987.
26. Shen X., Ji Y., and Wang J., Preparation and pH-sensitivity of polyacrylonitrile (PAN) based porous hollow gel fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 313-320, 2008.
27. Yusof N. and Ismail A.F., Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 93, 1-13, 2012.
28. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., and Mustafa A., A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polym. Degrad. Stab.*, 92, 1421-1432, 2007.
29. Bashir Z., A critical review of the stabilization of polyacrylonitrile, *Carbon*, 29, 1081-1090, 1991.
30. He D., Wang C., Bai Y., and Zhu B., Comparison of structure and properties among various PAN fibers for carbon fibers, *J. Mater. Sci. Technol.*, 21, 376-380, 2005.
31. Bajaj P., Sreekumar T., and Sen K., Thermal behaviour of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers, *Polymer*, 42, 1707-1718, 2001.
32. Wang P.H., Aspects on prestretching of PAN precursor: Shrinkage and thermal behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1185-1190, 1998.
33. Rangarajan P., Yang J., Bhanu V., Godshall D., Mcgrath J., Wilkes G., and Baird D., Effect of comonomers on melt processability of polyacrylonitrile, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 69-83, 2002.
۳۴. نوریناه، پ. و ارباب، ش.، مقدمه‌ای بر ایفای کرین، تهران: دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۹.
35. Mathur R.B., Bahl O.P., and Sivaram P., Thermal degradation of polyacrylonitrile fibers, *Curr. Sci. India*, 62, 662-669, 1992.
36. Coleman M.M. and Sivy G.T., Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers (I), *Carbon*, 19, 123-126, 1981.
37. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., and Li K., Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile, *Polym. Degrad. Stab.*, 93, 1415-1421, 2008.
38. Usami T., Itoh T., Ohtani H., and Tsuge S., Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal degradation by pyrolysis-gas chromatography, solid-state ¹³C-nuclear magnetic resonance, and Fourier transform infrared spectroscopy, *Macromolecules*, 23, 2460-2465, 1990.
39. Wang Y., Wang C., Wu J., and Jing M., High-temperature DSC study of polyacrylonitrile precursors during their conversion to carbon fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 1787-1792, 2007.
40. Sen K., Bajaj P., and Sreekumar T.V., Thermal behavior of drawn acrylic fibers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 41, 2949-2958, 2003.
41. Zhao Y., Wang C., Baib Y., Chen G., Jing M., and Zhua B., Property changes of powdery polyacrylonitrile synthesized by aqueous suspension polymerization during heat-treatment process under air atmosphere, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 329, 48-53, 2009.
42. Shimada I., Takahagi T., Fukuhara M., Morita K., and Ishitani A., FT-IR Study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 24, 1989-1995, 1986.
43. Gupta A.K., Paliwal D.K., and Bajaj P., Effect of an acidic comonomer on thermooxidative stabilization of polyacrylonitrile, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1161-1174, 1995.
44. Yu M., Wang Ch., Bai Y., Zhu B., Ji M., and Xu Y., Microstructural evolution in polyacrylonitrile fibers during oxidative stabilization, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 46, 759-765, 2008.
45. Yu M., Wang C., Bai Y., Xu Y., and Zhu B., Effect of oxygen uptake and aromatization on the skin-core morphology during the oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 1939-1945, 2008.
46. He D.X., Wang Ch.G., Bai Y.J., Lun N., Zhu B., and Wang Y.X., Microstructural evolution during thermal stabilization of PAN fibers, *J. Mater. Sci.*, 42, 7402-7407, 2007.
47. Suresh K.I., Thomas K.S., Rao B.S., and Reghunadhan Nair C.P., Viscoelastic properties of polyacrylonitrile ter-

- polymers during thermo-oxidative stabilization (cyclization), *Polym. Adv. Technol.* 19, 831-837, 2008.
48. Devasia R., Reghunadhan Nair C.P., Sadhana R., Babu N.S., and Ninan K.N., Fourier transform infrared and wide-angle X-ray diffraction studies of the thermal cyclization reactions of high-molar-mass poly(acrylonitrile-co-itaconic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 3055-3062, 2006.
 49. Liu J., Zhou P., Zhang L., Ma Z., Liang J., and Fong H., Thermo-chemical reactions occurring during the oxidative stabilization of electrospun polyacrylonitrile precursor nanofibers and the resulting structural conversions, *Carbon*, 47, 1087-1095, 2009.
 50. Wangxi Zh., Jie L., and Gang W., Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers, *Carbon*, 41, 2805-2812, 2003.
 51. Fanjul F., Granda M., Santamaria R., and Menendez R., On the chemistry of the oxidative stabilization and carbonization of carbonaceous mesophase, *Fuel*, 81, 2061-2070, 2002.
 52. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., and Li K., FTIR study of the retardation effect of boric acid on the cyclization of polyacrylonitrile, *ePolymers*, 15, 1-8, 2009.
 53. Kakida H. and Tashiro K., Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers, II. Relationships between isothermal DSC thermograms and FTIR spectra changes of polyacrylonitrile in comparison with the case of acrylonitrile/methacrylic acid copolymer, *Polym. J.*, 29, 353-357, 1997.
 54. Ogawa H. and Saito K., Oxidation behavior of polyacrylonitrile fibers evaluated by new stabilization index, *Carbon*, 33, 783- 788, 1995.
 55. Pandey G.C. and Kumar A., Determination of density of oxidized fiber by IR spectroscopy, *Polym. Test.*, 21, 397-401, 2002.
 56. Yu M.J., Bai Y.J., Wang Ch.G., Xu Y., and Guo P.Z., A new method for the evaluation of stabilization index of polyacrylonitrile fibers, *Mater. Lett.*, 61, 2292-2294, 2007.
 57. Tsai J.S. and Lin C.H., The change of crystal orientation from polyacrylonitrile precursor to its resulting carbon fibre, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 921-922, 1990.
 58. Mirbaha H., Arbab Sh., Zeinolebadi A., and Nourpanah P., Structure-property relationship of oxidized polyacrylonitrile gel-fibers as potential artificial muscles, *The Proceedings of PAT2011*, Lodz, 2011.
 59. Choe K. and Kim K.J., Polyacrylonitrile linear actuators: Chemomechanical and electro-chemomechanical properties, *Sensor. Actuat. A- Phys.*, 126, 165-172, 2006.
 60. Choe K., *Polyacrylonitrile as an Actuator Material: Properties, Characterizations and Applications*, MSc Thesis, University of Nevada, 2004.
 61. Shiga T., *Encyclopedia of Materials, Science and Technology: Synthetic Muscle*, Pergamon, Amsterdam, 2001.

Stimuli Responsive Hydrogels and Polyacrylonitrile Gel Fibers

H. Mirbaha¹, Sh. Arbab^{1,*} and P. Nourpanah²

1. Faculty of Engineering, Guilan University, P.O. Box: 3756-41635, Rasht, Iran

2. Faculty of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Revised 15 November 2011; Accepted 5 April 2011

Abstract

Actuator is a device that converts a chemical or electrical stimulus to a mechanical movement (response). Polymer gels are the best choice to simulate the behavior and characteristics of natural actuators. This paper reviews the different routes of stimulating polymer gels and the advantages and disadvantages of polymer gel for application as artificial muscles. Due to their low response-time, large expansion, good mechanical properties and availability, chemically activated polyacrylonitrile fibers are advantageous over other gel-fibers for applications concerning actuators or artificial muscles. Therefore, the behavior of polyacrylonitrile fibers under chemical stimulation is investigated in this work. Moreover, possible applications are discussed.

Keywords

hydrogel,
artificial muscle,
stimuli,
hydrolysis,
stabilization

(*) Address Correspondence to Sh. Arbab, Email: Shahram.arbab@aut.ac.ir