

ساخت و بررسی خواص مکانیکی و خون سازگاری واشر حلقه ای سیلیکونی بکار رفته در دیالیزگرهای خون

Manufacture and Investigation of Mechanical Properties and Blood Compatibility of Silicone O-Ring Used in Dialyzers

غلامرضا بخشنده*، حمید میرزاده، محمدتقی خراسانی، فرود عباسی سورکی، فاطمه شکرالهی، علی پروین

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۱/۷/۲۴، پذیرش: ۸۱/۱۲/۱۱

چکیده

از میان پلیمرهای زیست سازگار، الاستومر پلی دی متیل سیلوکسان، به دلیل خواص برجسته کاربردهای فراوان دارد. در این پژوهش، برای ساخت واشر حلقه ای سیلیکونی بکار رفته در دیالیزگر خون از آلیاژ دو نوع لاستیک سیلیکون با سختی ۴۰ و ۷۰ شور A و به نسبت ۳۵ و ۶۵ phr و عامل پخت دی کومیل پروکسید با مقادیر ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱/۰ phr استفاده شد. اثر مقدار عامل پخت و در نتیجه مقدار چگالی پیوندهای عرضی بر استحکام کششی، سختی، مانایی فشاری و ازدیاد طول تا پارگی نمونه ها پس از پخت اولیه و پس پخت بررسی شد. همچنین، روی نمونه ها قبل و بعد از پخت آزمونهای گرما وزنی و تجزیه گرمایی دینامیکی- مکانیکی بعمل آمد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که با افزایش مقدار عامل پخت، خواص فیزیکی و مکانیکی از یک نقطه بهینه مربوط به نمونه پخت شده با ۰/۸ phr عامل پخت می گذرد. در ضمن، پس پخت در تمام نمونه ها موجب بهبود خواص می گردد. در نهایت، بعد از پس پخت چسبندگی پلاکت روی نمونه ها مورد مطالعه قرار گرفت و تعداد پلاکتهای چسبیده به سطح نمونه ها به روش لاکتات دی هیدروژناز اندازه گیری شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش بیش از ۰/۸ phr عامل پخت، چسبندگی پلاکت به میزان قابل توجهی افزایش می یابد.

واژه های کلیدی

واشر حلقه ای، لاستیک سیلیکون، آب بندی،
دیالیزگر، زیست سازگار

مقدمه

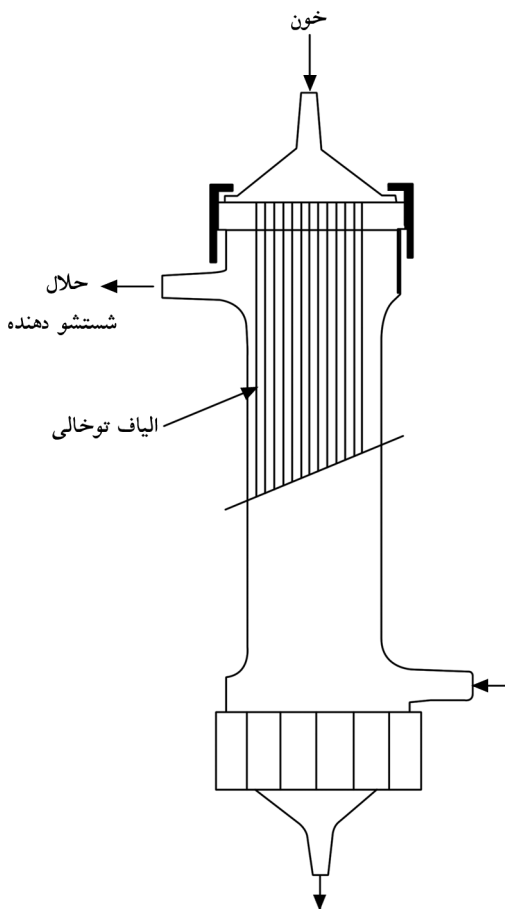
واشرهای حلقه ای با توجه به کاربرد خاص و ویژگیهای مورد نیاز می توان از الاستومرهای مختلف استفاده کرد. در تهیه قطعات پلیمری با کاربرد پزشکی، علاوه بر خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، واکنش سیستم زنده نسبت به ماده مصرفی از مهمترین مسائل است. در این

واشرهای حلقه ای یکی از ساده ترین و کاربردی ترین قطعاتی هستند که در آب بندی بکار می روند و مانع از نشت سیال می گردند[۱]. این نوع واشر، حلقه ای با سطح مقطع دایره ای شکل است که اندازه آن با قطر سطح مقطع و قطر داخلی ظاهری معین می شود[۲]. در تهیه

Key Words

o-ring, silicone rubber,
sealing, dialyzer, biocompatible

توخالی (لوله‌ای) نیمه تراوا از جنس مواد زیست سازگار مانند سلولوز استات، پلی سولفون یا اتیلن-وینیل الکل است. هر صافی شامل هزاران عدد لیف توخالی است که با چسب غیر قابل نفوذی در دو انتها درون پوسته محکم شده‌اند. دو عدد سرپوش از جنس پلی کربنات یا پلی استیرن به دو انتهای پوسته بسته می‌شوند [۱۰]. خون به کمک پمپ از بدن وارد یکی از سرپوشها شده و با عبور از داخل لیاف از طریق سرپوش خروجی به بدن برمی‌گردد. همچنین، حلال شستشو دهنده در خلاف جهت جریان خون و در بیرون از لیاف در جریان است (شکل ۱). سلولهای خون، پروتئینها و سایر مواد مهم به دلیل وزن مولکولی زیاد نمی‌توانند از غشا عبور کنند. اما مواد سمی با وزن مولکولی کم مانند اوره، سدیم و پتاسیم از طریق غشای نیمه تراوا به علت اختلاف غلظت به داخل مایع شستشو دهنده نفوذ کرده و خارج می‌شوند. واشر حلقه‌ای الاستومری بین سرپوشها و پوسته قرار می‌گیرد که با بسته شدن سرپوش، واشر حلقه‌ای الاستومری در فشار بوده و مانع نشت خون از بین سرپوش و پوسته پلاستیکی می‌گردد [۱۱، ۱۰].



شکل ۱- نمایی از دیالیزگر خون با لیاف توخالی.

پژوهش، برای ساخت واشر حلقه‌ای دیالیزگر خون از الاستومر سیلیکون استفاده شده است. از مزایای مصرف این الاستومر در کاربردهای پزشکی می‌توان به شکل پذیری خوب و سهولت ساخت، مناسب بودن آن برای اتوکلاو، تضعیف اندک خواص با زمان، چسبندگی با چسبهای سیلیکونی، عدم ایجاد واکنشهای نامطلوب با بافتهای بدن و خون، مقاومت در برابر حمله موجودات ذره بینی، عدم ایجاد مواد سمی در اثر فرایندهای فرسایش زیستی و حداقل واکنش با سیستم زنده اشاره کرد [۳]. الاستومر سیلیکون به دلیل خون سازگاری خوب در رگهای مصنوعی هیدروسفالوس [۳، ۴]، سیستمهای تنفسی و کاردیوویسکولار (قلب و رگهای خونی)، تهیه غشا و شش، پروتز مثانه، مجرای مثانه و پیوند روده، کاربردهای ارتوپدی، عدسیهای چشمی [۵]، سیستمهای رهاسازی کنترل شده، جراحیهای ترمیمی و پلاستیک، پروتزهای آرواره برای ترمیم و جایگزینی غضروف و پوست مصنوعی به منظور پوشش نواحی سوخته مصرف می‌شود. از دیگر کاربردهای الاستومر سیلیکون استفاده از آن در دستگاه دیالیزگر خون به عنوان درزگیر است [۶، ۷]. الاستومرهای سیلیکونی به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- الاستومرهایی که دردمای بالا وولکانیده می‌شوند (HTV).
- الاستومرهایی که در دمای محیط وولکانیده می‌شوند (RTV) و
- الاستومرهای سیلیکون مایع (LSR) که دردمای بالا پخت می‌شوند [۷].

امروزه، واشرهای حلقه‌ای بیشتر با استفاده از دسته سوم و به روش تزریق تولید می‌شوند. در این پژوهش، به دلیل عدم دسترسی به دستگاه تزریق، از الاستومر سیلیکون HTV نوع پزشکی مخصوص قالبگیری فشاری و اکستروژن استفاده شده است. این الاستومر در محدوده دمایی ۸۵- تا ۲۶۰°C کارایی مناسبی در عمل آب بندی دارد. یادآور می‌شود که در این محدوده الاستومر مناسب دیگری وجود ندارد. الاستومر مورد استفاده در واشر حلقه‌ای آب بندی باید مانایی فشاری کمی داشته باشد. در واقع، این ویژگی یکی از موارد ضروری در واشرهای حلقه‌ای و درزگیرهاست [۸]. با وجود مزایای زیاد، یک عامل محدوده کننده طبیعی در الاستومرهای سیلیکون وجود دارد که تورم قالبی نامیده می‌شود و مقدار آن گاهی برای این الاستومر تا دو برابر سایر الاستومرهاست. کمترین تورم قالبی در محصولات سیلیکونی هنگامی بوجود می‌آید که از یک الاستومر دارای مقادیر کم مواد تبخیر شونده، یک عامل پخت در دمای پایین و ترکیب مناسب پرکننده‌ها استفاده شود [۹].

دیالیزگر خون از یک پوسته پلاستیکی سخت از جنس پلی کربنات، کوپلیمر آکریلونیتریل - استیرن، پلی استیرن یا کوپلیمر استیرن - بوتادی ان حاوی غشا ساخته شده است. جدیدترین ترکیب غشا از لیاف

تجربی

سختی انجام شد [۱۵].

- آزمون TGA: روی نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف DCP بعد از پس پخت آزمون TG انجام شد.

- آزمون DMTA: روی نمونه‌های قبل از پس پخت و بعد از آن آزمون DMTA بعمل آمد.

- آزمون چسبندگی پلاکت: مطالعه لخته‌زایی سطح الاستومر سیلیکون، با استفاده از روش لاکتات دی هیدروژناز (LDH) و پلاسمای غنی از پلاکت (platelet riched plasma, PRP) انجام گرفت [۱۶]. در این روش، تعداد پلاکتهایی که به سطح پلیمر می‌چسبند شمارش می‌شوند. برای ایجاد لخته روی سطح پلیمر، اول پلاکتها روی آن می‌چسبند و پس از فعال شدن و تشکیل شبکه فیبرینی لخته تشکیل می‌شود، بنابراین شمارش پلاکتهایی که به سطح چسبیده‌اند پارامتر مهمی در بررسی لخته‌زایی پلیمرهاست. در این آزمایش، خون انسان (تهیه شده از سازمان انتقال خون ایران) با بکار بردن سرنگ خلاء که حاوی محلول ضدانعقاد است، جمع‌آوری شده و پس از سانتریفوژ به پلاسمای غنی شده از پلاکت تبدیل می‌شود. سپس، غلظت پلاکتها به کمک دستگاه شمارنده سلولهای خون اندازه‌گیری و با افزایش بافر فسفات (PBS) غلظت آن در حدود ۳۰۰/۰۰۰ پلاکت در میلی‌متر مکعب تنظیم می‌گردد. PRP تهیه شده روی سطح پلیمر ریخته شده و به مدت یک ساعت در آن با دمای ۳۷°C قرار داده می‌شود. پس از یک ساعت، نمونه‌ها از محلول دارای پلاکت خارج شده و با PBS دو مرتبه شستشو داده می‌شود تا پلاکتهایی که روی فیلم رسوب کرده، ولی نجسبیده‌اند شسته شوند.

برای تثبیت پلاکتها روی سطح پلیمر و انجام مطالعات به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول گلو تار آلدهید با درجه ۲/۵ درصد قرار می‌گیرد. گلو تار آلدهید یکی از عوامل شبکه‌ای کننده پروتئینها بوده و به منظور تثبیت پلاکتها روی سطح نمونه از این ماده استفاده شده است. نمونه‌ها سپس با محلول آبی اتانول با درجه‌های ۷۰، ۸۰ و ۹۶ درصد آبگیری و در دمای معمولی خشک شدند.

در روش LDH پس از خارج کردن فیلمهای نمونه از محلول پلاکت، آنها را در ۲ میلی لیتر محلول PBS حاوی تریتون ۱۰۰-X با درجه ۱ درصد به مدت یک ساعت قرار می‌دهند تا پلاکتهایی که به سطح فیلم چسبیده‌اند تجزیه شوند. در اثر تجزیه پلاکتها، آنزیم لاکتات دی هیدروژناز آزاد می‌شود و با اندازه‌گیری فعالیت این آنزیم و رسم منحنی درجه‌بندی، تعداد پلاکتهایی که به سطح پلیمر چسبیده‌اند شمارش می‌شوند. اندازه‌گیری فعالیت آنزیم LDH با

مواد

مواد مصرفی عبارتند از: الاستومر سیلیکون نوع پزشکی با مشخصات Siloprene HV ساخت شرکت GE Bayer با دو سختی ۴۰ و ۷۰ شور A و عامل پخت دی کومیل پروکسید (DCP) با درجه خلوص ۹۸ درصد ساخت کشور تایوان.

دستگاهها

در این پژوهش، دستگاههای غلتک Schwabenthan Polymix 200L، پرس ۱۰۰ تنی Bucher-Guyer AG، پرس ۲۵ تنی Daven Port 25، رئومتر Zwick/Material Prufung 4308، سختی سنج شور A Zwick/Material Prufung، دستگاه اندازه‌گیری کشش با مشخصات MTS۱۰/M، آن Ehret=۱۹۰۰۱، Nr=۱۰، TYPE: tkL 10 و میکروسکوپ الکترون پویشی Cambridge مدل S 360 برای بررسی شکل شناسی پلاکتها مورد استفاده قرار گرفتند.

روشها

آمیزه کاری

در تهیه آمیزه‌ها از الاستومر با سختی ۴۰ شور A به مقدار ۳۵ phr و از الاستومر با سختی ۷۰ شور A به مقدار ۶۵ phr استفاده شد. ابتدا این دو نوع الاستومر به مدت ۳ دقیقه به کمک غلتک مخلوط و سپس عامل پخت به آمیزه اضافه شد. کل زمان اختلاط و تهیه هر آمیزه ۷-۶ دقیقه و دمای غلتک حدود ۵۰-۶۰°C بود. بر پایه ترکیب درصد یاد شده، آمیزه‌هایی با مقادیر مختلف ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ و ۱/۲ phr از DCP تهیه شد.

آزمونها

- آزمون رئومتری یا بررسی رفتار پخت: روی آمیزه‌های تهیه شده آزمون رئومتری [۱۲] در دمای ۱۷۰°C و زمان ۲۰ دقیقه انجام شد.

- آزمون مانایی فشاری: با استفاده از پرس ۲۵ تنی در دمای ۱۷۰°C، زمان پخت ۱۵ دقیقه و فشار ۱۵۰ بار از آمیزه‌ها نمونه‌هایی با ابعاد استاندارد تهیه شد. روی این نمونه‌ها قبل و بعد از پس پخت آزمون مانایی فشاری بعمل آمد [۱۳]. پس پخت در دمای ۱۸۰°C و زمان ۶ ساعت انجام گرفت.

- آزمون استحکام کششی: با استفاده از پرس ۱۰۰ تنی در شرایط آزمون قبلی، از آمیزه‌ها صفحاتی با ابعاد ۱۸cm x ۱۸cm x ۰/۲cm تهیه گردید. از صفحات پخت شده مطابق با استاندارد نمونه‌های دمبلی شکل تهیه و روی آنها قبل و بعد از پس پخت آزمون کشش انجام شد [۱۴].

- آزمون سختی: روی نمونه‌ها قبل از پس پخت و بعد از آن آزمون

جدول ۱- اطلاعات حاصل از آزمون رئومتر روی آمیزه‌های دارای درصدهای مختلف DCP.

درصد DCP	t_{Δ} (min)	t_{95} (min)	t_{100} (min)	M_{max} (lb _f in)	V_{max} (%/min)
۰/۴	۰/۷۶	۷/۳۳	۱۰/۰۰	۴۸/۱	۳۷/۴۹
۰/۶	۰/۶۵	۶/۸۰	۹/۹۷	۵۹/۱	۴۵/۰۵
۰/۸	۰/۵۹	۶/۶۲	۹/۹۸	۶۶/۰	۵۱/۷۰
۱/۰	۰/۵۶	۶/۴۱	۹/۹۹	۶۸/۹	۵۵/۹۰
۱/۲	۰/۴۹	۶/۱۶	۹/۹۷	۷۲/۷	۶۰/۷۶

(۱) زمان برشتگی، (۲) زمان ۹۵٪ پخت، (۳) زمان ۱۰۰٪ پخت، (۴) ماکسیمم گشتاور و (۵) ماکسیمم سرعت پخت.

استفاده از کیت MPR تهیه شده از شرکت روش (Roche) انجام گرفت. فعالیت آنزیم با تبدیل پیرووات به لاکتات و اندازه‌گیری تغییر جذب محلول پیرووات در طول موج ۳۴۰ نانومتر در دمای ۳۷ °C مطابق با واکنش (۱) انجام می‌شود:



نتایج و بحث

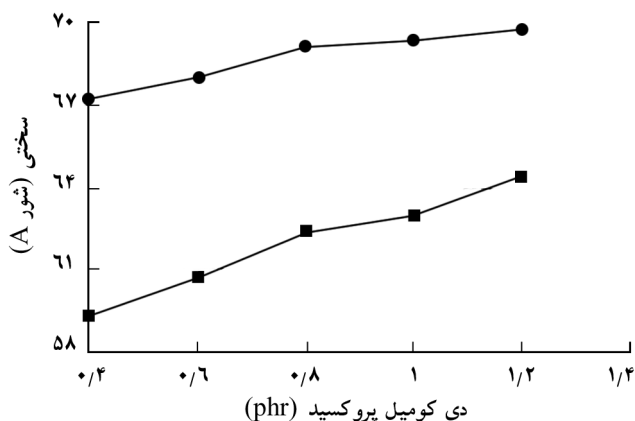
روی آمیزه‌های تهیه شده آزمون رئومتري در دمای ۱۷۰ °C و زمان ۲۰ دقیقه انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است. نتایج مربوط به آزمون سختی در شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل ملاحظه می‌شود که با افزایش درصد پروکسید، سختی نمونه قبل و بعد از پس پخت افزایش یافته است. سختی در واحد شور A، میزان مقاومت در برابر نفوذ عمقی عامل نفوذ مخروطی شکل (مخروط ناقص) است. نفوذ این عامل به سطح پلیمر و ورود به توده آن نیازمند تحرک و جابه‌جایی زنجیرهای پلیمری است. هرگونه ممانعت از تحرک این زنجیرها در واقع ممانعت از ورود آن عامل نفوذ کننده و بنابراین افزایش سختی پلیمر است [۱۷-۱۹].

افزایش پروکسید باعث افزایش چگالی پیوندهای عرضی و کاهش تحرک زنجیرها می‌گردد و مقاومت در مقابل نفوذ عمقی که نشان دهنده افزایش سختی است بیشتر می‌شود. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که پس پخت باعث افزایش سختی نسبت به قبل از آن می‌شود و به تدریج سختی به مقداری مستقل از مقدار پروکسید می‌رسد. در پلیمرهای شبکه‌ای ممکن است، به دلیل زمان محدود پخت، واکنش پخت کامل نشده باشد. در این حالت ادامه واکنش با گرما امکان‌پذیر است [۱۷] و پروکسید باقیمانده در پلیمر وارد واکنش شده و باعث افزایش تعداد

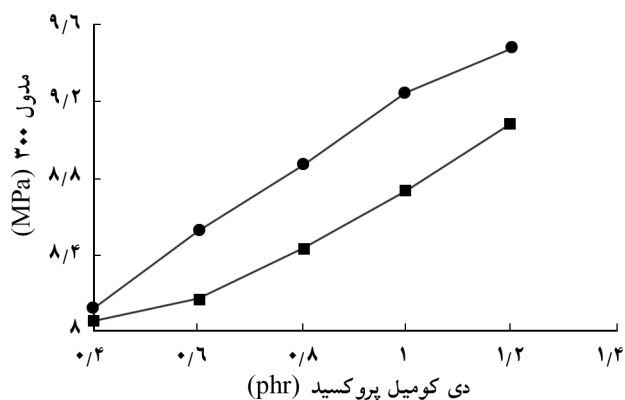
پیوندهای عرضی و در نهایت افزایش سختی می‌گردد. بررسی منحنیهای مدول (M_{100} ، M_{95} و M_{300}) در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان دهنده افزایش مدول با افزایش درصد پروکسید است. مدول و سختی به هم مرتبط‌اند و با افزایش سختی، مدول نیز افزایش می‌یابد [۱۸، ۱۹]. مدول در ناحیه لاستیکی، با افزایش تعداد گره‌های شیمیایی یا کاهش وزن مولکولی متوسط بین گره‌ها (\bar{M}_c) افزایش می‌یابد. طبق نظریه کشسانی لاستیک، مدول با \bar{M}_c مطابق معادله زیر نسبت عکس دارد:

$$E = \frac{3\rho RT}{\bar{M}_c} \quad (2)$$

چون با افزایش پروکسید تعداد گره‌ها افزایش و \bar{M}_c کاهش می‌یابد، مدول افزایش خواهد یافت. با افزایش چگالی پیوندهای عرضی، حرکت‌های مولکولی محدودتر شده و در نتیجه مدول افزایش پیدا می‌کند [۱۷]. در معادله بالا ρ چگالی پلیمر، R ثابت گازها، T دما و E مدول است. بررسی دقیق‌تر منحنیهای مدول نشان می‌دهد که شیب منحنی مدول M_{300} بیشتر از M_{95} و شیب منحنی M_{95} بیشتر از M_{100} است.

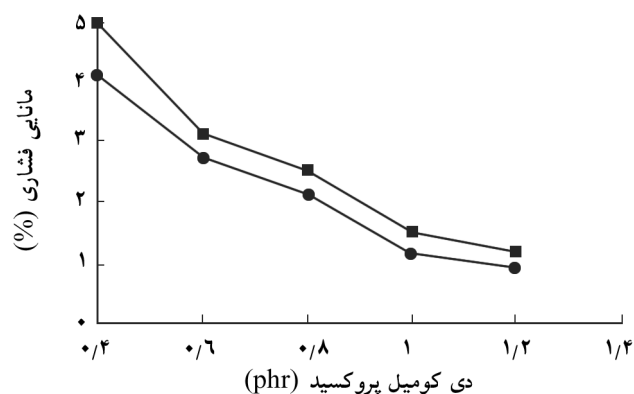


شکل ۲- اثر دی کومیل پروکسید بر سختی نمونه‌های پخت شده: (■) قبل و (●) بعد از پس پخت.

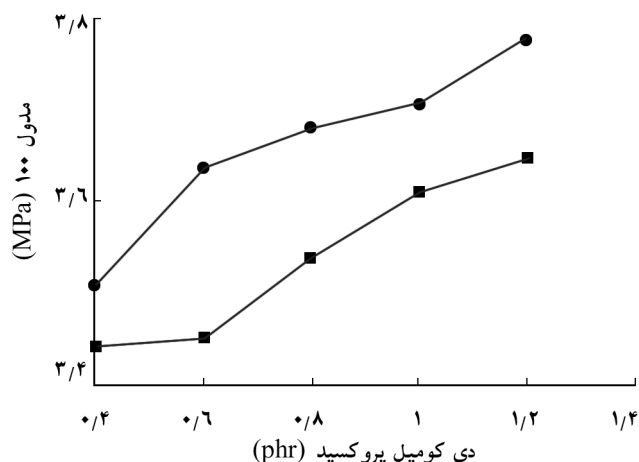


شکل ۵- اثر دی کومیل پروکسید بر مدول در ۳۰۰ درصد ازدیاد طول: (■) قبل و (●) بعد از پس پخت.

تنش اعمالی مستهلک می‌شود. با توجه به ویژگی روان کشسانی پلیمرها، چنانچه مدت زمان کرنش کوتاه باشد، استهلاک تنش کمتر بوده و تنش بیشتر به شکل انرژی ذخیره‌ای در پلیمرها انباشته می‌گردد. با افزایش مدت زمان کرنش پلیمر میزان استهلاک تنش بیشتر می‌شود. در لاستیکها کشسانی بیشتر که به دلیل Tg پایین و ایجاد پیوندهای عرضی است، باعث می‌شود که کرنش اعمال شده در زمانهای طولانی نیز به شکل ذخیره در لاستیک انباشته شود. هر چه تعداد پیوندهای عرضی بیشتر باشد، لغزشهای اتلافی زنجیرها کاهش می‌یابد و بنابراین میزان مانایی پس از برداشتن کرنش کمتر خواهد شد. منحنی بعد از پس پخت در شکل ۶ نشان می‌دهد که پس پخت باعث کاملتر شدن واکنش پخت و افزایش چگالی پیوندهای عرضی می‌شود و در نتیجه مانایی فشاری نسبت به قبل از پس پخت کاهش بیشتری داشته است.

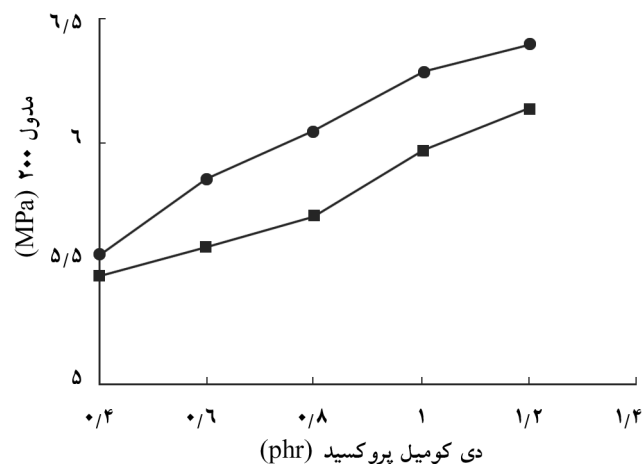


شکل ۶- اثر دی کومیل پروکسید بر مانایی فشاری: (■) قبل و (●) بعد از پس پخت.

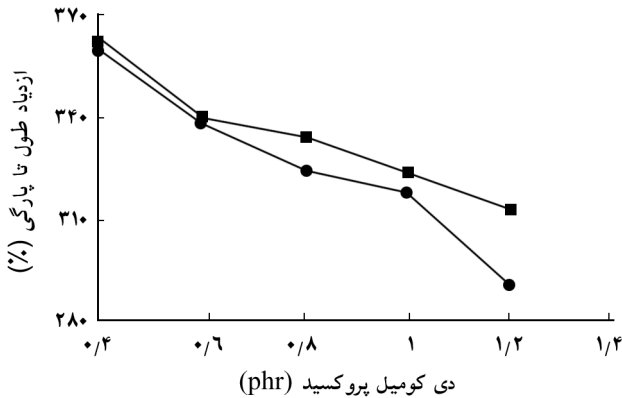


شکل ۳- اثر دی کومیل پروکسید بر مدول در ۱۰۰ درصد ازدیاد طول: (■) قبل و (●) بعد از پس پخت.

بدیهی است که در کرنشهای بیشتر زنجیرها با شدت بیشتری تحت تنش قرار می‌گیرند. هر چه تعداد پیوندهای عرضی بیشتر باشد، مقاومت زنجیرها در برابر تنش اعمال شده و در نتیجه تحرک بیشتر می‌شود. بنابراین، در درصد معینی از پروکسید هر چه میزان کرنش بالاتر باشد مدول مربوط بیشتر می‌شود. پس پخت باعث کامل شدن واکنش پخت و افزایش چگالی پیوندهای عرضی شده و بنابراین در درصد معینی از پروکسید، مدول نمونه پس پخت شده بیشتر از نمونه‌های پیش از آن است. بررسی منحنی مانایی فشاری در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش درصد پروکسید، مانایی فشاری قبل و بعد از پس پخت کاهش یافته است. مانایی فشاری در واقع استهلاک تنش فشاری است. در این فرایند در کرنش معینی، زنجیرها تحت تنش قرار می‌گیرند. در اثر تنش زنجیرها شروع به حرکت و لغزش روی یکدیگر می‌کنند، بطوری که



شکل ۴- اثر دی کومیل پروکسید بر مدول در ۲۰۰ درصد ازدیاد طول: (■) قبل و (●) بعد از پس پخت.



شکل ۸- اثر دی کومیل پروکسید بر ازدیاد طول تا پارگی: (■) قبل و (●) بعد از پس پخت.

چگالی پیوندهای مؤثر متناسب باشد:

$$\lambda_B = \frac{1}{V_e^{1/2}} \quad (3)$$

تعداد زنجیرهای شبکه‌ای شده مؤثر در واحد حجم، V_e ، تقریباً وابسته به وزن مولکولی بین پیوندهای عرضی به شکل زیر است:

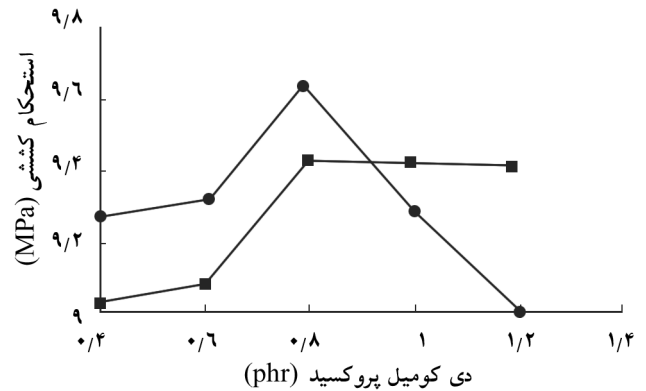
$$v_e = \frac{\rho N_0}{M_c} \quad (4)$$

که در آن N_0 عدد آووگادرو است [۱۳]. معادلات یاد شده نشان می‌دهند که با افزایش پروکسید، M_c کاهش و V_e افزایش می‌یابد و در نتیجه λ_B کاهش خواهد یافت. کاهش نسبت کشش در شکست یا λ_B نشان دهنده کاهش ازدیاد طول تا پارگی است. در مقادیر پروکسید ۰/۸، ۱، ۱/۲ phr، افت استحکام کششی و کرنش نمونه بعد از پس پخت بیشتر از نمونه‌های قبل از آن است. بنظر می‌رسد که فرایند پس پخت اثر زیادی در ادامه واکنش و در نتیجه افزایش چگالی پیوندهای عرضی دارد.

جدول ۲ - T_{10} در آمیزه‌های دارای درصد‌های مختلف DCP.

T_{10} (°C)	درصد DCP
۵۱۹/۵*	۰/۴
۴۴۷/۶	۰/۶
۵۱۹/۲	۰/۸
۵۱۹/۰	۱/۰
۴۵۴/۷	۱/۲

(* نتیجه مشکوک است.)



شکل ۷- اثر دی کومیل پروکسید بر استحکام کششی: (■) قبل و (●) بعد از پس پخت.

بررسی منحنی استحکام کششی در شکل ۷ نشان می‌دهد که در منحنی مربوط به نمونه‌های قبل از پس پخت با افزایش درصد پروکسید، استحکام کششی تا ۰/۸ phr سیر صعودی دارد و سپس کاهش می‌یابد. در منحنی مربوط به بعد از پس پخت نیز استحکام کششی تا ۰/۸ phr سیر صعودی دارد و با گذشتن از یک ماکسیمم با شدت بیشتری افت می‌کند. استحکام کششی در درصد‌های کم شبکه‌ای شدن نسبت به درصد‌های زیاد آن، که منجر به ایجاد لاستیک سختی مانند ابونیت می‌شود و خاصیت کشسانی لاستیک کاملاً از بین می‌رود، از یک ماکسیمم عبور می‌کند و سپس با افزایش درصد شبکه‌ای شدن، استحکام کششی بسرعت کاهش می‌یابد. بخشی از اثر نامطلوب ایجاد شده با افزایش درصد شبکه‌ای شدن، به دلیل ناهمگنی در M_c (وزن مولکولی بین نقاط شبکه‌ای) یا فضای بین پیوندهای عرضی است که بیشترین مقدار تنش را روی تعداد نسبتاً کمی از زنجیرهای شبکه‌ای اعمال می‌کند. با اعمال تنش، ابتدا زنجیرهای دارای تنش زیاد می‌شکنند و در نتیجه تنش خود را به زنجیرهای دیگر وارد می‌کنند. تنش وارد شده به این زنجیرها می‌تواند باعث شکست یا لغزش زنجیرها برای رهایی از آن شود [۱۷].

بررسی منحنی ازدیاد طول تا پارگی در شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزایش درصد پروکسید، این ازدیاد طول تا پارگی قبل و بعد از پس پخت سیر نزولی دارد. ازدیاد طول تا پارگی یک الاستومر با افزایش درصد شبکه‌ای شدن، کاهش می‌یابد. با افزایش درصد پروکسید، چگالی پیوندهای عرضی زیاد شده و نظم شبکه لاستیک کم می‌شود. کیس (Case) با محاسبات نظری نشان داد که لاستیک شبکه‌ای شده منظم نسبت به شبکه‌ای که فضای بین پیوندهای عرضی آن بطور اتفاقی ایجاد شده است، باید دارای ازدیاد طول تا پارگی بیشتری باشد [۱۷].

نسبت کشش L/L_0 در شکست، λ_B ، باید با عکس ریشه دوم

جدول ۳ - نتایج حاصل از آزمون DMTA.

T_{c_A} در $Tan\delta$	T_{c_B} در $Tan\delta$	T_{g_A} در $Tan\delta$	T_{g_B} در $Tan\delta$	انتقالها
				درصد DCP
۰/۱۶۷۸	۰/۲۰۲	۰/۰۸۰۰	۰/۰۷۳۱	۰/۴
۰/۱۶۰۵	۰/۱۸۹	۰/۰۶۷۰	۰/۰۵۰۴	۰/۶
۰/۱۷۵۰	۰/۲۰۰	۰/۰۷۹۰	۰/۰۷۱۰	۰/۸
۰/۱۹۸۱	۰/۲۰۴	۰/۰۸۷۰	۰/۰۷۹۰	۷۰
۰/۱۵۴۴	۰/۱۷۹	۰/۰۶۷۲	۰/۰۶۳۰	۷۲

(۱) دمای انتقال شیشه‌ای قبل از پس پخت و (۲) بعد از آن؛ (۳) دمای ذوب بلورها قبل از پس پخت و (۴) بعد از آن.

Tc بلورها تغییر می‌کند، به گونه‌ای که Tg به دماهای بالاتر انتقال یافته و Tc بلورها نیز کاهش می‌یابد [۲۱]. بررسی جدول ۳ نشان می‌دهد که عمل پس پخت اثر قابل توجهی بر میزان اتلاف انرژی در دمای ذوب دارد. همچنین، عمل پس پخت بر دمای ذوب اثر مشخصی ندارد. با انجام عمل پس پخت میزان پیوندهای عرضی به مقدار قابل توجهی بهبود پیدا می‌کند.

پیوندهای عرضی باعث ایجاد نقص در شبکه بلوری می‌گردد، در نتیجه مقدار بلورهای لاستیک کاهش می‌یابد. کاهش میزان بلورها که به عنوان پیوندهای عرضی فیزیکی عمل می‌کنند، موجب افزایش بخش گرانو پلیمر نسبت به بخش کشسان آن می‌گردد. مقایسه اطلاعات مربوط به هر کدام از نمونه‌ها قبل و بعد از پس پخت نشان می‌دهد که این عمل باعث افزایش میزان اتلاف انرژی در Tg و کاهش اتلاف انرژی در دمای ذوب بلورها شده است. مقایسه دمای ذوب نمونه‌ها و همچنین Tg نمونه‌های پخت شده با درصد‌های مختلف پروکسید هیچ‌گونه نتیجه مشخصی را ارائه نمی‌دهد.

سطح نمونه‌های لاستیک سیلیکون با مقادیر مختلف عامل پخت بعد از پس پخت در برابر پلاسمای غنی شده از پلاکت قرار گرفت و پس از تجزیه پلاکتهای چسبیده به سطح به روش یاده شده، تعداد پلاکتهای چسبیده به سطوح مختلف اندازه‌گیری شد. این کار با اندازه‌گیری فعالیت آنزیم LDH و رسم منحنی استاندارد برحسب تعداد پلاکت انجام شد. این آزمون دو بار تکرار و هر بار از نمونه‌های زوج استفاده شد. نتایج حاصل از چسبندگی پلاکت در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تعداد پلاکتهای چسبیده به سطوح نمونه‌های ۱ تا ۴ کم و برای خون سازگاری مورد نیاز قابل قبول است. اما، تعداد پلاکتهای چسبیده به سطح نمونه ۵ افزایش زیادی را نشان می‌دهد. کمترین تعداد پلاکت، مربوط به نمونه ۳ یعنی نمونه پخت شده با ۰/۸ phr دی کومیل پروکسید است. شاید بتوان گفت که

بنابراین، در درصد‌های پروکسید یاد شده افت استحکام کششی و کرنش بیشتر از نمونه‌های قبل از پس پخت است.

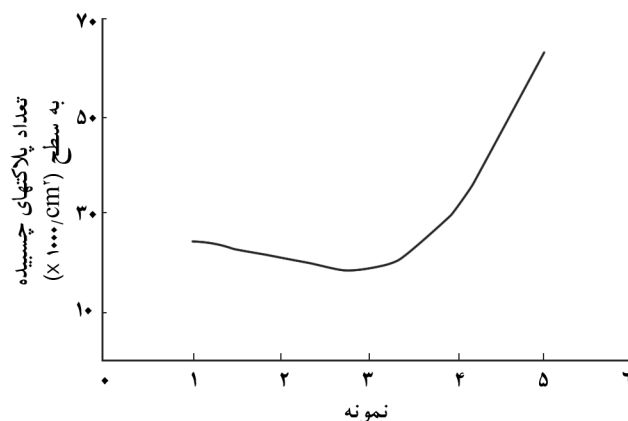
نتایج آزمایش TG در جدول ۲ آورده شده است. دمایی که در آن نمونه به ۹۰ درصد وزن اولیه یا ۱۰ درصد افت وزنی (T_{10}) خود رسیده است با استفاده از تجزیه گرماوزنی معین می‌شود.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد پروکسید، T_{10} افزایش می‌یابد و سپس به یک ماکسیمم در ۰/۸ phr از پروکسید می‌رسد و پس از آن افت پیدا می‌کند. با افزایش درصد پروکسید، میزان پیوندهای عرضی در پلیمر زیاد می‌شود. در واقع، افزون بر پیوندهای موجود در زنجیر پلیمر، پیوندهای اضافی دیگر از نوع کربن-کربن بین این زنجیرها ایجاد می‌شود. با ایجاد این پیوندهای عرضی، برای تخریب پلیمر انرژی بیشتری لازم است و بنابراین پلیمر در دماهای بالاتر تخریب می‌شود. با توجه به اینکه انرژی پیوند C-C (۸۵-۸۳ kcal/mol) کمتر از انرژی پیوند Si-O (۱۱۷-۸۸ kcal/mol) است [۸]، بنظر می‌رسد که انرژی گرمایی بکار برده شده باعث تخریب پیوندهای عرضی و سپس شکست زنجیرهای اصلی پلیمر می‌شود. همچنین، با افزایش درصد پروکسید مقدار محصولات جانبی ناشی از تجزیه پروکسید نیز زیاد می‌شود. افزایش این محصولات جانبی باعث شکست زنجیرهای اصلی پلیمر و بنابراین پایین آمدن T_{10} در درصد‌های پروکسید بیشتر می‌گردد [۲۱-۱۷].

نتایج حاصل از آزمایش DMTA روی نمونه‌های با درصد‌های مختلف DCP در جدول ۳ آمده است. بطور کلی نمودار حاصل از DMTA برای پلیمرهای مختلف، انتقال‌های متفاوتی را نشان می‌دهد. برای الاستومر سیلیکون این انتقال شامل انتقال مربوط به Tg (دمای انتقال شیشه‌ای) و Tc (دمای ذوب) بلورهاست که Tg برای پلی دی متیل سیلوکسان خالص ۱۲۳°C - و دمای ذوب بلورها حدود ۶۰°C - بدست می‌آید. با افزودن مونومرهای مختلف مثل فنیل و وینیل در زنجیر، و Tg و

نتیجه‌گیری

پخت نمونه با مقادیر مختلف پروکسید باعث بهبود خواص مختلف فیزیکی و مکانیکی می‌شود. δ_b (استحکام کششی) مقدار ماکسیممی را در ۰/۸ phr نشان می‌دهد. همچنین، برای ϵ_b (ازدیاد طول تا پارگی)، سختی و مانایی فشاری مقادیر مناسبی در ۰/۸ phr بدست آمد. برای تمام نمونه‌های پس پخت شده، خواص بهتری نسبت به نمونه‌های قبل از پس پخت بدست آمد. آزمون TGA نشان می‌دهد که مقاومت گرمایی (T_{10}) مقدار بهینه‌ای در ۰/۸ phr دارد. نتایج آزمون DMTA نشان می‌دهد که نمونه‌های پس پخت شده نسبت به نمونه‌های قبل از آن، میزان اتلاف انرژی کمتری در دمای ذوب بلورها دارد و اتلاف انرژی در T_g پلیمر پس از پس پخت افزایش می‌یابد. همچنین، آزمون چسبندگی پلاکت نشان می‌دهد که نمونه پخت شده با ۰/۸ phr از عامل پخت بهترین خواص خون سازگاری را داراست. از آنجا که تنها متغیر موجود در نمونه‌های مختلف مقدار عامل شبکه‌ای کننده است می‌توان گفت که گیرنده‌های بسیار حساس پلاکتها نسبت به تحرک مولکولی حساسیت نشان می‌دهد و با کاهش درجه شبکه‌ای شدن و در نتیجه افزایش تحرک مولکولی چسبندگی پلاکت بیشتر می‌شود.



شکل ۹- نمودار تعداد پلاکت‌های چسبیده به سطح نمونه‌های ۱ تا ۵ به ترتیب پخت شده با ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ و ۱/۲ phr عامل پخت.

نتیجه نامناسب خون سازگاری مربوط به نمونه ۵ (پخت شده با ۱/۲ phr دی کومیل پروکسید) از تخریب جزئی پلیمر در اثر استفاده از مقادیر اضافی پروکسید یا باقی ماندن جزئی آن در نمونه باشد. دیویس و همکارانش تأکید کردند که مقادیر ناچیز کاتالیزور باقی مانده در نمونه، نتیجه کشت سلولهای فیبروپلاست بوده و چسبندگی پلاکت را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۲].

مراجع

- Brown M.W.; *Seal and Sealing Handbook*; Elsevier, 3rd ed., 1990.
- Shigley J.E. and Mischke C.R.; *Standard Handbook of Machine Design*; McGraw-Hill, 2nd ed., 1996.
- Quinn K.J. and Courtney J.M., Silicones as Biomaterials, *British Polym. J.*; **20**, 25, 1988.
- Abbasi F, Mirzadeh H. and Katbab A.A., Modification of Silicone Rubber for Biomedical Application: A Review, Unpublished Work, Amir Kabir University, Polymer Engineering Department, 1999.
- Contact Lenses, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **4**, 1985.
- کائوچوهای مصنوعی، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، ۱۳۷۵.
- Lewis F.M., The Science and Technology of Silicone Rubber, *Rubber Chem. Technol.*; **35**, 5, 1222-1275, 1962.
- Morton M.; *Rubber Technology*; Van Nostrand Reinhold, 3rd ed., 1987.
- Bhowmick A.K. and Stephens H.L.; *Handbook of Elastomers*; Marcel Dekker, 1988.
- Oshida M. and Deguchi H., Hollow Filament Blood Processing Apparatus, *US Pat. 5,552,047*; Sep.3, 1996.
- Fukumori S., Tomita M. and Matsubara K. Oil Filter Incorporating a Drain Valve, *US Pat. 5,902,479*; May 11, 1999.
- Annual Book of ASTM Standards, D 2084, 2000.
- Annual Book of ASTM Standards, D 395, 2000.
- Annual Book of ASTM Standards, D 412, 2000.
- Annual Book of ASTM Standards, D 2240, 2000.
- Fujimoto K., Takebayashi Y., Inoue H. and Ikada Y., Ozone-Induced Graft Polymerization onto Polymer Surface, *J. Polym. Sci.*; **A 31**, 1035-1043, 1993.
- Nielsen L.E.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; **1**, Marcel Dekker, New York, 1994.

۱۸. مقدمه‌ای بر مبانی آمیزه‌کاری و تکنولوژی لاستیک، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، ۱۳۶۸.
19. Hofmann W.; *Rubber Technology Handbook*; Carl Hanser, 1989.
20. Ohm R.F.; *Vanderbilt Rubber Handbook*; Vanderbilt, 30th ed., 1990.
21. Brydson J. A.; *Rubber Materials and their Compounds*; Elsevier, 1988.
22. Corneillie S., Lan P., Schacht E., Davies M., Shard A. Green R., Denyer S., Wassall M., Whitfield H. and Choong S., Polyethylene Glycol-Containing Polyurethanes for Biomedical Applications , *Polym. Int.*; **46**, 3, 251-259, 1998.

Archive of SID