

Cyclic Olefin Copolymers: Superseding Glass Optical Characteristics with Plastics in Medical Devices

Maryam Babaei¹, Mohammad Imani^{1,2*}, Saeed Ahmadjo^{1*}

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

2. Center for Nanoscience and Nanotechnology, Institute for Convergence Science and Technology, Sharif University of Technology, Postal code: 1458889694, Tehran, Iran

Received: 13 February 2023, accepted: 30 June 2024

ABSTRACT

Cyclic olefinic copolymers (COC) include an important class of polyolefins with special properties as soft or hard materials, depending on the content of norbornene monomer in the final copolymer composition. In common commercial copolymers, the amount of norbornene is more than 20% (by mol), which is randomly distributed in the microstructure of the copolymer and gives the final polymers an amorphous and optically transparent structure. An increase in norbornene content in the copolymer structure leads to a corresponding increase in the glass transition temperature (T_g) of the final copolymer. The remarkable optical properties of this type of COC strongly depend on their amorphous structure, which is not limited to the visible light wavelength range, so COCs can be used as transparent polymers in ultraviolet and visible wavelengths to achieve suitable optically clear products. Due to their higher resistance to chemicals especially polar solvents, COCs are used for producing laboratory equipment in a competitive manner with other polymers. On the other hand, COCs are inert biological materials, making them suitable candidates for packaging applications for medicines, including pre-filled syringes. Water is the main solvent used to produce the injectable products, so low water absorption by these copolymers ensures dimensional stability of the final product under ambient conditions. In a highly humid environment, water absorption capacity for COCs is limited to 4 and 10 times less than that of polycarbonate and polymethyl methacrylate polymers, respectively. In this study, after a brief introduction to COCs, the polymerization methods by different catalysts are discussed, and the optical, mechanical and thermal characteristics of these copolymers are discussed. Finally, the details of COC processing and its applications are mentioned.

Keywords:

cyclic olefin copolymer (COC),
optical polymer,
ethylene-norbornene
copolymer (ENC),
medical equipment,
catalyst

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: M.Imani@ippi.ac.ir

S.Ahmadjo@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Babaei M., Imani I., Ahmadjo S., Cyclic Olefin Copolymers: Superseding Glass Optical Characteristics with Plastics in Medical Devices, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 3-26, 2024.

کوپلیمرهای اولفینی حلقوی: جایگزینی مشخصه‌های نوری شیشه با پلاستیک در تجهیزات پزشکی

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هفتم، شماره ۱،

صفحه ۲۶-۳۰، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3318.2207

مریم بابایی^۱، محمد ایمانی^{۲،*}، سعید احمدجو^{۳*}

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، مرکز علوم و فناوری نانو، پژوهشگاه جامع علوم و فناوری‌های همگرا،

کد پستی ۱۴۵۸۸۱۹۶۹۴

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۳/۴/۱۰

چکیده

کوپلیمرهای اولفینی حلقوی دسته مهمی از پلی‌اولفین‌ها با خواص منحصربه‌فرد هستند که خواص مکانیکی آن‌ها بسته به مقدار مونومر نوربورن در کوپلیمرهای نهایی تولید شده متغیر است و بدین ترتیب گستره‌ای از مواد نرم تا سخت تولید می‌شود. در کوپلیمرهای تجاری معمول، مقدار نوربورن بیش از ۲۰٪ مولی است که به‌طور تصادفی در ریزساختار کوپلیمر توزیع شده و به پلیمرهای نهایی ساختار بی‌شکل و شفاف نوری می‌دهد. افزایش مقدار نوربورن با افزایش دمای گذار شیشه‌ای در کوپلیمر نهایی همراه است. خواص نوری جالب توجه این دسته مواد تابع ساختار بی‌شکل آن‌هاست و محدود به دامنه طول موج نور مرئی نیست. این کوپلیمرها در ناحیه طول موج فرابنفش نیز بسیار شفاف و برای تولید محصولات با الزام‌های نوری، مناسب هستند. کوپلیمرهای اولفینی مقاومت شیمیایی بسیار زیاد در برابر حلال‌های قطبی دارند که با سایر پلیمرهایی که در ساخت قطعه‌های آزمایشگاهی کاربرد دارند، رقابت پذیر هستند. از سوی دیگر، این مواد با سامانه‌های زیستی وارد واکنش نمی‌شوند. بنابراین، برای کاربردهای مرتبط با بسته‌بندی‌های دارویی مانند سرنگ‌های از پیش پر شده مناسب هستند. از آنجا که آب اصلی‌ترین حلال پایه در تولید فراورده‌های تزریقی است، جذب کم آب در این کوپلیمرها سبب می‌شود تا از پایداری ابعادی محصول در شرایط محیطی اطمینان حاصل شود، در حدی که جذب آب این مواد (حتی در محیط‌هایی با رطوبت بسیار زیاد) چهار برابر کمتر از پلی‌کربنات و ده برابر کمتر از پلیمرهایی مانند پلی‌(متیل متاکریلات) است. در این مقاله پس از معرفی اجمالی محصولات کوپلیمرهای اولفینی حلقوی روش‌های سنتز این پلیمرها با کاتالیزگرهای مختلف مطالعه شده، سپس ویژگی‌های این ترکیبات از جمله خواص نوری، مکانیکی و گرمایی و روش‌های فراوری کوپلیمرهای اولفینی حلقوی و در نهایت کاربردهای آن‌ها بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر اولفینی حلقوی،
پلیمر نوری،
کوپلیمر اتیلن-نوربورن،
تجهیزات پزشکی،
کاتالیزگر

* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

M.Imani@ippi.ac.ir

S.Ahmadjo@ippi.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۵
۲- تولیدکنندگان تجاری کوپلیمرهای اولفینی حلقوی.....	۶
۳- شیمی و سنتز کوپلیمرهای اولفینی حلقوی.....	۸
۴- خواص کوپلیمرهای اولفینی حلقوی.....	۱۳
۴-۱ خواص نوری.....	۱۳
۴-۲ خواص گرمایی.....	۱۵
۴-۳ خواص مکانیکی.....	۱۶
۵- افزودنی‌های متداول: خواص اکسایشی و پیرش کوپلیمرهای اولفینی حلقوی.....	۱۷
۶- فراوری کوپلیمرهای اولفینی حلقوی.....	۱۸
۷- کاربردهای کوپلیمرهای اولفینی حلقوی.....	۲۰
۸- نتیجه‌گیری.....	۲۱
۹- مراجع.....	۲۲

۱- مقدمه

امروزه باید اذعان داشت، دانش پلیمر به‌عنوان یکی از شاخه‌های علم نسبت به سایر رشته‌های علمی پیشرفت شایان توجهی کرده است. رشد سریع علم پلیمر به‌دلیل گسترش کاربرد مواد پلیمری در بسیاری از ابعاد زندگی بشری بوده است. سبکی، ارزانی، مقاومت شیمیایی زیاد و خواص فیزیکی و مکانیکی قابل قبول باعث شده است، پلیمرها جایگزین مناسبی برای فلزات و غیرفلزات باشند. دامنه محصولات یک‌بار مصرف در صنعت تجهیزات پزشکی شامل وسایل ساده‌تری مانند سرنگ تا وسایل پیچیده‌تری مانند ابزارهای کاشتنی است. هرچند از نظر تاریخی مواد طبیعی، فلزات، سرامیک‌ها و شیشه اولین موادی بودند که به‌عنوان زیست‌مواد سازنده تجهیزات پزشکی استفاده شدند، اما از ابتدای قرن بیستم میلادی نه‌تنها مواد پلیمری به‌تدریج وارد زمینه‌های این کاربرد شدند، بلکه به‌تدریج کاربرد روزافزونی نیز یافته‌اند، در حدی که می‌توان از مثال‌های متعددی مانند سوندها در پزشکی یاد کرد که پلیمرها جایگزین مواد فلزی و سرامیکی شده یا در ترکیب با سایر مواد و تشکیل کامپوزیت موجب بهبود خواص شده‌اند. روند افزایش کاربردها و جایگزینی مواد پلیمری به‌جای سایر مواد را می‌توان ناشی از نیازهای تحمیل‌شده از جانب الزام‌های فراوانی (مانند عدم خوردگی، رفع نواقص مکانیکی از جمله شکنندگی، سبک‌سازی و مانند آن) دانست که طی زمان و به‌صورت الگویی کاملاً تکاملی، دانش طراحی محصولات پزشکی را تحت تأثیر قرار داده است. گفتنی است، با وجود همه این تغییرات و به‌دلیل الزام‌های طراحی محصول، هنوز در کاربردهای فراوانی از مواد غیرپلیمری استفاده می‌شود. کاربرد شیشه در بدنه سرنگ‌هایی که در تولید محصولات تزریقی از پیش پُر شده کاربرد دارند، یکی از

همین موارد است. دلیل اصرار بر ادامه کاربرد شیشه در ساخت بدنه این سرنگ‌ها ناشی از الزام شفافیت بدنه سرنگ با هدف امکان‌پذیری تشخیص ذرات معلق در محصول دارویی در مراحل کنترل کیفی حین تولید و پس از آن است. نباید فراموش کرد، الزام‌های طراحی و در نتیجه آن، الزام‌های قانونی به‌طور کلی فاقد مصداق هستند و بنابراین اگر در روند توسعه علم و فناوری مواد جدیدی در دسترس قرار گیرند که قابلیت برآورده‌کردن الزام‌های پیش‌گفته را داشته باشند، این امکان را خواهند داشت که کاملاً (یا به‌طور نسبی) جایگزین مواد قبلی شوند. کوپلیمرهای اولفینی حلقوی مثالی رو به رشد از امکان جایگزینی خواص نوری شیشه با موادی از جنس پلیمرهای گرمانرم است. پلی‌اولفین‌ها (پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن)، پلی‌استرها، پلی‌استیرن، پلی‌کربنات، پلی‌(وینیل کلرید)، پلیمرهای آکریلی، پلی‌سولفون، پلی‌اتر سولفون، پلی‌اترکتون، فلئوروپلیمرها و سیلیکون‌ها از جمله پلیمرهای رایج پزشکی هستند [۴-۱].

افزایش سریع رشد مصرف پلی‌اولفین‌ها را می‌توان ناشی از عواملی چون داشتن تنوع زیاد در خواص فیزیکی و مکانیکی، سمی نبودن، ارزانی مواد اولیه و استفاده از فرایندهای اقتصادی و تطبیق‌پذیر برای تولید آن‌ها دانست. دلیل اصلی پیشرفت فرایندهای تولید پلی‌اولفین‌ها مرهون پیشرفت صنعت کاتالیزگرهاست. افزون بر اولفین‌های خطی که پلیمرهای حاصل از آن‌ها کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند، مونومرهای اولفینی حلقوی نیز در سال‌های اخیر توجه زیادی را جلب کرده‌اند. از جمله مونومرهای اولفینی حلقوی می‌توان به سیکلوبوتن، سیکلوپنتن و نوربورنن اشاره کرد که در این میان نوربورنن نسبت به سایر مونومرها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. نوربورنن (نوربورنیل یا نورکامپن)، یک هیدروکربن حلقوی پل‌دار و جامد پودری سفیدرنگ با بوی ترش و تند بوده که ساختار مولکولی آن شامل یک حلقه سیکلوهگزان با یک پل متیلن است. در این ساختار مولکولی پیوند دوگانه‌ای درون حلقه جا گرفته است که موجب واکنش‌پذیری و پلیمرشدن این ماده می‌شود. پل متیلنی کشش الکترونی اضافه‌ای بر پیوند دوگانه ایجاد می‌کند و سبب فعال شدن بیشتر آن می‌شود و بدین ترتیب شانس بیشتری برای پلیمرشدن مونومر نوربورنن یا پیوند آن به مونومرهای بزرگ‌تر مانند کوپلیمرهای حلقوی یا سایر پلیمرها را فراهم می‌کند. مونومر نوربورنن خواصی مشابه اتیلن دارد و در مواردی مانند سنتز داروها، ترکیبات سازنده سموم کشاورزی، عطرهای با بوی ویژه و سایر ترکیبات آلی استفاده می‌شود [۷-۵]. کوپلیمرهای اولفینی حلقوی (به‌ویژه کوپلیمرهای اتیلن با اولفین‌های حلقوی) رفتاری گرمانرم همراه با خواص ویژه‌ای از جمله بی‌شکلی، شفافیت و مقاومت شیمیایی زیاد، مقاومت در برابر نفوذ رطوبت،

جدول ۱- قابلیت سترون کردن پلی‌اولفین‌ها و کوپلیمرهای اولفینی حلقوی [۱۲].

Table 1. Sterilization capability of polyolefins and cycloolefin copolymers (COC) [12].

Polymer	Stream	Dry heat	Ethylene oxide	γ radiation	e-beam
HDPE	-	-	++	++	++
LDPE	-	-	++	++	++
UMHPE	-	-	++	++	++
PP	++	+	++	+	+
PP copolymers	++	+	++	+	+
COC	+	+	++	++	++

(++) Good; (+) Fair; (-) Poor.

ادامه می‌یابد. این مواد با بسیاری از رنگ‌دانه‌ها، روان‌کننده‌ها و سایر مواد افزودنی سازگار هستند. خلوص زیاد پلی‌اولفین‌ها از نظر باقی‌مانده‌ها، مواد استخراج‌پذیر و نشت‌پذیر و عدم ایجاد گازهای سمی طی فرایندهای شکل‌دهی، کاهش خطرهای شغلی را برای کارگران حین تولید قطعه‌ها در پی دارد. در تحلیل چرخه عمر محصول نیز خطرهای زیست‌محیطی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در مقایسه با برخی دیگر از پلیمرها کمتر برآورد می‌شود، هر چند ممکن است، ماندگاری طولانی‌تری در طبیعت داشته باشند و مهم‌تر از همه اینکه می‌توانند شرایط دشوار فراوری را در روش‌های مختلف سترون‌سازی محصول تحمل کنند که به‌خودی‌خود ویژگی مهم و برجسته‌ای در پلیمرهای پزشکی به‌شمار می‌آید (جدول ۱). به همین دلیل انواع پزشکی این پلیمر قابلیت زیادی برای انطباق با الزام‌های USP Class VI یا ایزو ۱۰۹۹۳ دارند. در جدول ۲ مقاومت شیمیایی این پلیمرها با برخی از پلیمرهای پرکاربرد مقایسه شده است [۱۵-۱۲].

۲- تولیدکنندگان تجاری کوپلیمرهای اولفینی حلقوی

پلیمرهای نوربورن در صنعت به دو شکل هوموپلیمر نوربورن و کوپلیمر نوربورن-اتیلن وجود دارد. پلیمرها و کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در مقیاس تجاری با نام‌های تجاری مختلف مانند اپل (Apele)، آرتون (Arton)، تپاس (Topas)، ژئونکس (Zeonex) و زونور (Zeonor) در سطح جهانی در دسترس هستند. از دو روش مختلف پلیمرشدن شامل کوپلیمرشدن زنجیری مونومرهای حلقوی با اتیلن (اپل و تپاس) و پلیمرشدن حلقه‌گشا و سپس هیدروژن‌زدایی (آرتون، زونور و ژئونکس) در تولید صنعتی این محصولات استفاده شده است [۱۵].

زیست‌سازگاری و دمای گذار شیشه‌ای زیاد را نشان می‌دهند. به‌همین دلیل، از کوپلیمرهای اتیلن-نوربورن به‌عنوان گروهی از گرمانرم‌های ویژه در کاربردهای خاص استفاده می‌شود [۸-۵].

در برخی گزارش‌های علمی ادعا شده که از نظر آماری توزیع مونومرها در زنجیر به‌طور متناوب یا حتی یک در میان امکان‌پذیر است. خواص نوین این دسته از کوپلیمرها سبب شده تا توان جایگزینی آن‌ها با پلیمرهایی مانند پلی (متیل متاکریلات)، پلی‌کربنات، آکریلونیتریل-بوتادی‌ان استیرن و شیشه وجود داشته باشند. از نظر شیمیایی، این مواد در برابر اسیدهای آبی و بازها به‌اندازه حلال‌های آلی قطبی مقاوم هستند، اما در برابر هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک ضعیف بوده و نباید در معرض حلال‌هایی مانند هگزان و تولوئن یا روغن‌ها و چربی‌ها قرار گیرند. کوپلیمرهای اولفینی حلقوی خواص نوری مشابه با پلیمرهای اولفینی حلقوی دارند و چون مدول و دمای انحراف گرمایی بیشتری در مقایسه با سایر پلیمرهای بی‌شکل شفاف داشته و از طرف دیگر چگالی کمی دارند، بنابراین برای ساخت قطعه‌های نوری با وزن کم و مقاومت زیاد، مناسب هستند. در مقایسه با سایر مواد مشابه مقاومت گرمایی این مواد باعث رشد ترک کمتر در این مواد می‌شود. مقاومت این کوپلیمرها در برابر خزش در دمای زیاد شایان توجه است. کوپلیمرهای اولفینی حلقوی رسانای الکتریکی نیستند و خواص الکتریکی آن‌ها درگستره وسیعی از دما و بسامد پایدار است. کوپلیمرهای اولفینی حلقوی ضریب اتلاف کم و مقاومت ویژه زیاد دارند، به همین دلیل در فیلم‌های پلیمری مصرفی در ساخت خازن و باتری‌ها کاربرد یافته‌اند [۸-۱۱].

سابقه ورود کوپلیمرهای اولفینی حلقوی به صنعت تجهیزات پزشکی، بسیار کمتر از سایر پلیمرهای گرمانرم بوده، اما کاربرد آن‌ها در همین دوران کوتاه رو به رشد است و این رشد براساس پیش‌بینی‌ها

جدول ۳- تولیدکننده‌های کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در مقیاس تجاری در سطح جهان.

Table 3. Manufactures of cyclopolylefins on a commercial scale worldwide.

Country	Grade	Norbornene content (% mol)	Manufacturers
America	Topas 5013L-10	۴۶	TOPAS Advanced Polymers
	Topas 5013S-04		
	Topas 6013M-07	۴۸	
	Topas 6015S-04	۵۲	
	Topas 6017S-04	۵۷	
	Topas 8007X-04	۳۵	
	Topas 8007X-10		
Japan	ZEONEX 480R	-	Zeon
	ZEONEX E48R	-	
	ZEONEX F52R	-	
	ZEONEX K26R	-	
	ZEONEX 330R	-	
	ZEONEX 350R	-	
	ZEONEX 5000	-	
	ZEONOR 1020R	-	
	ZEONEX 690R	-	
	ZEONEX 790R	-	
Japan	APEL™	-	Mitsui Chemicals

تپاس، پلیمرهای عرضه‌شده در این شرکت در ساخت قالب‌های شفاف برای استفاده در کارت‌های ذخیره نوری اطلاعات و سایر کاربردهای نوری (مانند عدسی‌ها)، حسگرها و محصولات صنعتی (مانند بخش‌های نوری و ساختمان‌سازی) مناسب هستند. از پلیمرهای این شرکت به‌عنوان بسته‌بندی اولیه در داروسازی، تجهیزات پزشکی و وسایل تشخیص پزشکی یک‌بار مصرف نیز استفاده می‌شود. فیلم‌های اکستروژن‌شدنی ساخته‌شده از کوپلیمرهای اولفینی حلقوی تپاس نیز برای بسته‌بندی بدون هوا، آستین‌های جمع‌شونده گرمایی، فیلم جمع‌شونده گرمایی و کیف‌های پارچه‌ای ایستا استفاده می‌شوند. همچنین این شرکت آمیخته پلیمری ویژه‌ای را توسعه داده که ترکیبی از کوپلیمر اولفینی حلقوی با پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن بوده و

جدول ۲- مقاومت شیمیایی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در مقایسه با سایر پلیمرهای پرکاربرد (پلی‌استیرن، پلی‌متیل متاکریلات) و پلی‌کربنات [۱۵].
Table 2. Chemical resistance of COCs compared with other useful polymers (polystyrene (PS), polycarbonate (PC), and polymethyl methacrylate (PMMA)) [15].

Chemical mater	Chemical materials		
	Positive	Negative	Limited
Weak or diluted acids	PS, PC, COCs	-	PMMA
Strong or concentrated acids	COCs	PC, MMA	PS
Aliphatic alcohols	PS, COCs	PMMA	PC
Aldehydes	-	PS	PC, PMMA, COCs
Base	PS, COCs	PC	PMMA
Esters	COCs	PC, PMMA, PS	-
Aliphatic hydrocarbons	-	PS, COCs	PC, COCs
Aromatic hydrocarbons	-	PC, PS, PMMA, COCs	-
Ketones	-	PS, PC, PMMA	COCs

از نظر تاریخی در ۱۹۸۴ میلادی، شرکت ژاپنی Nippon Zeon پلیمرهای اولفینی حلقوی بر پایه نوربورن با نام تجاری زئونکس را با پلیمرشدن حلقه‌گشا و سپس هیدروژن‌دارکردن تولید و به بازار عرضه کرد. در ۱۹۸۹ میلادی، Kaminsky اولین سنتز کوپلیمرهای اولفینی حلقوی بر پایه نوربورن و اتیلن را با پلیمرشدن افزایشی به‌کمک کاتالیزگر متالوسن همگن گزارش کرد که در مقیاس تجاری با نام تپاس به بازار عرضه شد. شرکت Mitsui ژاپن نیز محصولاتی تجاری از همین خانواده با نام اپل را با استفاده از کاتالیزگرهای بر پایه وانادیم روانه بازار کرد. شرکت BF Goodrich نیز پلیمری با کاربرد نوری بر پایه نوربورن تولید کرد که با روش گرمایی شبکه‌ای شده بود. در جدول‌های ۳ و ۴ به ترتیب انواع کوپلیمرهای اولفینی حلقوی تجاری عرضه‌شده به بازار و خواص آن‌ها آمده است [۱۶، ۱۷].

توسعه کوپلیمرهای اولفینی حلقوی فعلی را در ۱۹۹۰ میلادی، Hoechst آغاز کرد [۱۶-۱۹]. بنابر اعلام شرکت پلیمرهای پیشرفته

جدول ۴- خواص مکانیکی و شیمیایی انواع تجاری کوپلیمرهای اولفینی حلقوی تپاس [۱۸].

Table 4. Mechanical and chemical properties of different commercial grade of Topas COCs [18].

Property		Test Standard	8007 X-10	8007 X-04	6017 S-04	6015 S-04	6013 M-07	5013 S-04	5013 L-10
Physical	Density (kg/m ³)	ISO 1183	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020
	MVR; 260°C, 2.16 kg (cm ³ /10min)	ISO 1133	32	32	1.5	4	13	48	48
	MFR; 260°C, 2.16 kg (g/10min)	Calculated	29	29	1.4	3.6	12	43	43
	Water absorption, 23°C (%)	ISO 62	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mechanical	Tensile modulus, 1 mm/min (kpsi)	ISO 527-3	380	380	440	440	420	460	460
	Tensile stress at break, 5 mm/min (psi)	ISO 527-3	9100	9100	8400	870	9100	6700	6700
	Tensile strain at break, 5 mm/min (%)	ISO 527-3	4.5	4.5	2.4	2.5	2.6	1.7	1.7
	Charpy impact strength@ 23°C (ft-lbs/in ²)	ISO 179/1Eu	9.5	9.5	7.1	7.1	6.7	6.2	6.2
	Charpy notched impact strength@ 23°C (ft-lbs/in ²)	ISO 179/1eA	1.2	1.24	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Thermal	Glass transition temperature (F)	ISO 11357 (1-3)	172	172	352	316	288	273	273
	DTUL@ 0.45 MPa (F)	ISO 75-1, -2	167	167	338	302	266	261	261
	Vicat softening temperature B50 (50°C/h 50N))	ISO 306	176	176	352	313	-	271	271
	Flammability @1.6 mmnom. thickn (Class)	UL94	HB	HB	HB	HB	-	HB	HB
Optical	Degree of light transmission (%)	ISO 13468-2	91.0	91.0	91.0	91.0	91.0	91.4	91.4
	Refractive index	ISO 489	1.53	1.53	1.53	1.53	1.5	1.533	1.533

MFR, Melt flow rate; MVR, Melt volume rate.

واسطه منجر شد که برای سایر اولفین‌های حلقوی نیز کاربرد داشتند. Li، Truett و Sartori در همان زمان دریافتند، اولفین‌های حلقوی مانند نوربورن با استفاده از سامانه‌های ناهمگن بر پایه هالیدهای تنگستن (W)، تیتانیم (Ti) و مولیبدن (Mo) در همراهی با کمک کاتالیزگرهای اسید لوئیس قابل پلیمر شدن هستند [۲۰]. واحدهای پلیمری حاصل اشباع‌نشده و با واحدهای تکرار شونده ۳،۱-دی‌سیکلو متیلن‌سیکلوپنتان بودند که حاکی از پلیمر شدن حلقه‌گشاست. این کاتالیزگرها چند سال بعد با یافتن قابلیت‌های مهم کاتالیزگرهای متالوسن از جمله فعالیت بسیار زیاد (در مقایسه با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا) در پلیمر شدن اولفین‌های خطی و حلقوی و نیز تولید پلیمر با ریزساختار ویژه در صنعت تولید پلی‌اولفین مطرح شدند [۲۸-۲۰]. چند دهه بعد نسل جدیدی از آن‌ها موسوم به کاتالیزگرهای فرامتالوسن برای سنتز پلیمرهایی با ساختار شاخه‌ای، پلی‌اولفین‌ها و نیز کوپلیمرهای اولفینی با مونومرهای قطبی به صنعت پلی‌اولفین معرفی شدند. مزیت این دسته از کاتالیزگرها که دارای ساختار ویژه بودند، تولید محصولاتی بود که امکان تولید آن‌ها با

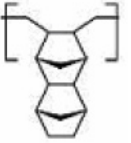
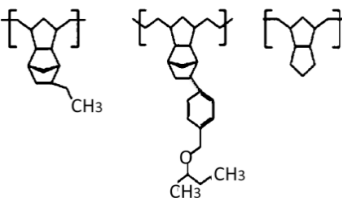
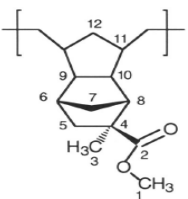
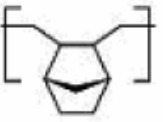
با نام تجاری آمیخته تپاس در حال بازاریابی است [۱۹]. نام تجاری زنوکس به‌طور عمده برای وسایل نوری مانند عدسی‌ها و منشورها در دوربین‌های تلفن همراه، دوربین‌های دیجیتال و دوربین‌های کوچک و در ابزارهای الکترونیکی، عدسی‌ها برای دستگاه‌های پخش CD و DVD و مخازن نگه‌داری و مواد بسته‌بندی برای محصولات پزشکی استفاده می‌شود. نوع استاندارد زنور به‌طور عمده برای کاربردهای پلاستیک شفاف، از قبیل لوح‌های فشرده نوری در رایانه‌های شخصی، تلفن‌های همراه، فیلم‌های نوری در تلویزیون‌های LCD، لوح‌های فشرده نوری و نیز ظروف نگه‌دارنده غذا استفاده می‌شود [۱۹].

۳- شیمی و سنتز کوپلیمرهای اولفینی حلقوی

کشف کاتالیزگرهای مناسب برای پلیمر کردن اولفین‌ها و α -اولفین‌های فضاویژه توسط زیگلر و ناتا در ۱۹۵۳ میلادی به توسعه کاتالیزگرها و کمک کاتالیزگرهای جدیدی از جنس فلزات

جدول ۵- انواع کوپلیمرهای اولفینی حلقوی [۲].

Table 5. The types of cyclic olefin copolymers (COC) [2].

Type of COC	Structure	Properties
A		They are all copolymers of A-series are formed by tetracyclododecane and are produced by vinyl polymerization.
B		They are derived from cyclic and acyclic polyenes are prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP).
C		They have an ester branch group in their chemical structure and are produced by ring-opening metathesis polymerization (ROMP).
D		They are formed by norbornene and ethene and are prepared by vinyl polymerization.

اولین گزارش درباره استفاده از کمپلکس‌های وانادیم در پلیمر کردن وینیلی نوربورنن به صورت ثبت اختراع بود که در ۱۹۸۸ میلادی با نام شرکت Goodrich ارائه شد. در این ثبت اختراع هوموپلیمر کردن چند مونومر (۵-متیل-۲-نوربورنن، ۲-نوربورنن، ۵-اتیل-۲-نوربورنن و ۵-پروپیل-۲-نوربورنن) با استفاده از کاتالیزگرهای بر پایه وانادیم گزارش شد [۱۴].

کاتالیزگرهای زیگلر-ناتای مرسوم با هر دو روش افزایشی و حلقه‌گشا، اولفین‌های حلقوی را پلیمر می‌کنند (شکل ۱). کاتالیزگرهای متالوسنی جدید و سایر کاتالیزگرهای تک‌موقعیتی تقریباً ۱۰ برابر فعال‌تر از انواع کاتالیزگرهای وانادیم و سایر کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا هستند [۱۱]. Sarttori و همکاران هوموپلیمر کردن وینیلی نوربورنن به کمک کاتالیزگر $TiCl_4/AlBu_3$ با نسبت Al/Ti برابر ۱/۲ را گزارش کردند. اگرچه در هر دو مقاله، خواص مشخصی از پلی‌نوربورنن گزارش نشده بود، اما نتایج Sarttori و همکاران نشان داد، در سامانه کاتالیزی مشابه با استفاده از $TiCl_4/AlEt_3$ ، افزایش در نسبت Al/Ti به تهیه مخلوطی از پلیمر اشباع‌نشده و پلیمر وینیلی منجر می‌شود [۶۴، ۶۵]. Kaminsky از اولین افرادی بود که پلیمر شدن نوربورنن با استفاده از

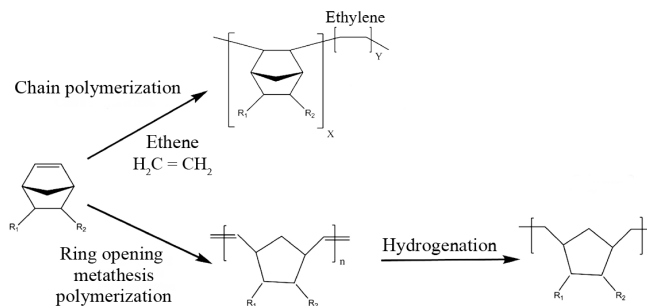
کاتالیزگرهای رایج زیگلر-ناتا و متالوسن امکان‌پذیر نبود. در حال حاضر، پژوهش‌های بسیار زیادی درباره این گروه از کاتالیزگرها در حال انجام است [۲۹-۳۵].

امروزه انواع مختلفی از کوپلیمرهای اولفینی حلقوی با روش پلیمر شدن حلقه‌گشا و افزایشی در نسبت‌های مختلف وزنی از انواع متفاوت مونومرهای حلقوی مانند (نوربورنن، ۳،۱-دی‌سیکلوپنتادی‌ان، ۵-اتیلیدین-۲-نوربورنن، سیکلوتن و سیکلوپنتن) [۳۶-۴۷] و نیز مونومرهای اولفینی خطی مانند (اتیلن، پروپیلن، ۱-بوتن و هگزن) در مجاورت کاتالیزگرهای مناسب مانند متالوسن‌ها و فرامتالوسن‌ها گزارش شده‌اند [۴۸-۵۶]. اما گزارش‌ها نشان می‌دهد، نوربورنن از بین مونومرهای حلقوی بیشترین کاربرد و توجه را به خود جلب کرده است. قابلیت پلیمر کردن این مونومر با روش‌های مختلف و قابلیت ترکیب شدن نوربورنن با سایر مونومرها با هدف تهیه پلیمرهایی با کاربردهای جدید و بهتر از جمله دلایل توجه به نوربورنن است [۶۳-۵۷]. این پلیمرها را با توجه به نوع مونومرهایی که در سنتز آن‌ها به کاررفته می‌توان مطابق جدول ۵ به چهار گروه مختلف دسته‌بندی کرد.

آمد. در غلظت‌های بیشتر از MAO یا دماهای بیشتر، بخشی از اجزای تیتانیم تجزیه گرمایی شده و ترکیب آلکیلیدنی را تشکیل می‌داد و به طور هم‌زمان نوربورن نیز با روش حلقه‌گشا پلیمر می‌شد، یعنی در شرایط واکنش هر دو ساختار حلقه‌گشا و وینیلی سنتز می‌شوند. از خانواده کوپلیمرهای اولفینی حلقوی، کوپلیمر اتیلن-نوربورن بیشتر مورد توجه قرار دارد. این کوپلیمر بی‌شکل بوده و دمای گذار شیشه‌ای آن برحسب ساختار شیمیایی در محدوده دمای محیط تا 220°C متغیر است. تنظیم دقیق لیگاندهای استخلاف‌شده گروه IV در کاتالیزگر متالوسن این امکان را فراهم می‌سازد تا ساختار کوپلیمر از تصادفی تا تناوبی تغییر کرده و در نتیجه خواص کوپلیمرهای اولفینی حلقوی تنظیم پذیر شود. همواره رابطه میان کاتالیزگر و ساختار کوپلیمر اتیلن-نوربورن در منابع مختلف بحث و بررسی شده و بر این اساس ریزساختار و بلورینگی کوپلیمر اتیلن-نوربورن وابسته به ماهیت و هندسه کاتالیزگر به کاررفته در سنتز، محتوای کومونومر و توزیع آن در طول زنجیر، پیکربندی کربن نامتقارن واحدهای کومونومری و شرایط واکنش شناخته می‌شود [۱۱].

گزارش‌های علمی فراوانی در زمینه کوپلیمر کردن اتیلن با مونومرهای اولفینی بلندزنجیر و حلقوی با استفاده از کاتالیزگرهای متفاوت متالوسنی وجود دارند که به‌عنوان نمونه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. کاتالیزگرهای متالوسن متفاوت با گروه‌های تقارن همچنین کاربرد کاتالیزگرهای آلی-فلزی همگن در کوپلیمر کردن اتیلن و نوربورن گزارش شده است. آنسا-متالوسن با تقارن C_1 ، C_2 و C_3 مناسب سنتز کوپلیمرهای تصادفی دارای نوربورن با محتوای نوربورن بیش از ۵۰٪ و دمای گذار شیشه‌ای حدود 220°C است. نوع پل کاتالیزگر در آنسا-متالوسن بر درصد نوربورن و فعالیت پلیمر کردن مؤثر است. کوپلیمرهای تصادفی با مقدار نوربورن ۴۸٪ تا ۶۰٪، دمای گذار شیشه‌ای حدود 200°C نشان می‌دهند [۱۱].

کوپلیمرهای اتیلن-نوربورن تناوبی منظم (تک‌سوآرایش) با استفاده از کاتالیزگر متالوسن پل دار با تقارن C_1 و وجود مقادیر اضافی نوربورن سنتز می‌شوند. اگر مقدار نوربورن بیش از ۳۷٪ باشد، کوپلیمری نیمه‌بلوری با دمای ذوب 270°C – 320°C به دست می‌آید. این ترکیبات هنوز شفاف بوده، زیرا نواحی بلوری آن‌ها بسیار کوچک و با ابعاد شبکه حدود ۵ nm هستند. از سوی دیگر، کوپلیمرهای تناوبی بی‌آرایش با دمای گذار شیشه‌ای بیش از 130°C بی‌شکل هستند. این کوپلیمرها با استفاده از کاتالیزگرهای با هندسه محدود شده (constrained geometry) به دست می‌آیند که می‌توانند اتیلن و نوربورن را با فعالیتی کمتر از آنسا-زیرکونیم کوپلیمر کنند، در حالی



شکل ۱- روش‌های سنتز کوپلیمرهای اولفینی حلقوی [۶۴].

Fig. 1. Pathways of synthesis of cyclic olefin copolymers (COC) [64].

کاتالیزگرهای متالوسن را در ابتدای دهه ۱۹۹۰ میلادی گزارش کرد. در ۱۹۹۱ میلادی پلیمر شدن نوربورن با متالوسن‌های کایرال، مانند $\text{Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ و $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ گزارش شد [۱۴]. هر دو کاتالیزگر متالوسن نام‌برده به دلیل ساختار پل دار عملکرد بهتری در هوموپلیمر کردن نوربورن در مقایسه با کاتالیزگرهای بدون پل نشان دادند. هر چند که کاتالیزگر $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ از نظر فعالیت در هوموپلیمر شدن مونومر حلقوی مناسب‌تر بود، اما ساختار تقارنی کاتالیزگر نقش مهم و بسزایی در فعالیت و پذیرش مونومر حلقوی در ساختار پلیمر نهایی دارد. Kaminsky در پژوهش دیگری این دو کاتالیزگر را در پلیمر شدن نوربورن و اتیلن به کار گرفت و نشان داد، شرایط پلیمر شدن مانند نسبت مونومر و دمای واکنش اثر زیادی بر واکنش دارد. در مقایسه با کاتالیزگر $\text{Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ ، کاتالیزگر $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ حداکثر فعالیت را در نسبت مولی برابر از اتیلن و نوربورن نشان داد، اما با افزایش غلظت مونومر نوربورن، کوپلیمر قطعه‌ای تشکیل شد [۶۶]. مجموعه پژوهش‌های Kaminsky در پلیمر شدن متالوسنی نوربورن-اتیلن سرآغازی بر پیگیری تجاری‌سازی این کوپلیمر بود که در نهایت به تولید کوپلیمر تجاری معروف به تپاس منجر شد [۶۷].

Wu و همکاران [۶۸] در ۲۰۰۲ میلادی نشان دادند، کاتالیزگرهای نیمه‌ساندویچی بر پایه تیتانیم برای پلیمر کردن وینیلی نوربورن کارایی بسیار بیشتری دارند. با استفاده از این گونه کاتالیزگرها بازده فعال‌ترین سامانه که شامل $\text{CpTi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3$ -MAO بود، در 60°C به حدود ۶۵۰ kg پلی‌نوربورن به‌ازای ۱ mol تیتانیم به مدت ۱ h زمان واکنش رسید. این پلیمر با متوسط وزن مولکولی در محدوده $3 \times 10^4 \text{ g/mol}$ و نظم فضایی کم در سیکلوگزان حل‌پذیر بود. با استفاده از این کاتالیزگر در دمای کمتر از 80°C و در غلظت‌های مناسب از متیل‌آلومینوآکسان (MAO) پلیمر وینیلی خالصی به دست

جدول ۶- نتایج کوپلیمر شدن نوربورنن و اولفین‌های مختلف در مجاورت کاتالیزگر متالوسن [۶۹].

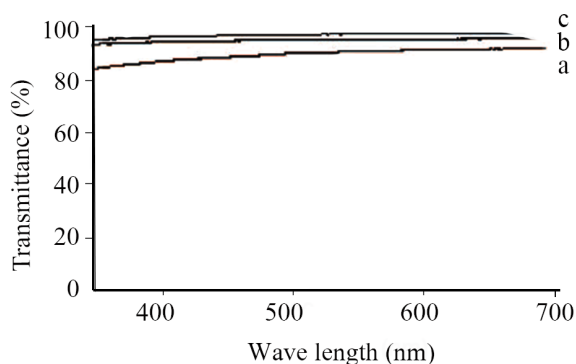
Table 6. Results of α -olefin/norbornene copolymerization in the presence of metallocene catalyst [69].

Sample No.	α -olefin	Copolymer weight (g)	Glass transition temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Molecular weight distribution index	Weight average molecular weight (kg/mol)
1-3	Ethylene	15-55	225-255	1.6-1.75	90-120
4-6	Propylene	7-14	95-240	1.15-1.3	5.5-17.5
7-9	1-Hexane	4.5-15	94-225	1.35-1.7	5.5-16
10-12	1-Octane	4.5-12	85-210	1.45-1.70	8.5-17.5

با محتوای نوربورنن زیاد به دلیل درهم‌تنیدگی کمتر زنجیرها، مدول ذخیره و گرانروی کمتری نشان دادند. از سوی دیگر، مطالعات NMR و آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی (DMTA) نشان داد، مقدار نوربورنن وارد شده در ساختار کوپلیمر و ریزساختار نهایی آن اثر شایان توجهی بر دمای گذار شیشه‌ای حتی در کوپلیمرهایی با محتوای کم نوربورنن دارد.

Tritto و همکاران [۷۲] به کمک روش NMR مطالعات جامعی با هدف سنتز کوپلیمر اتیلن-نوربورنن و مطالعه ریزساختار حاصل با چهار کاتالیزگر متالوسنی با ساختار پل دار شامل (۱) $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ ، (۲) $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzelindenyl})_2\text{ZrCl}_2$ ، (۳) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})$ و (۴) $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{C}_p)\text{ZrCl}_2$ (NtBu)TiCl₂ انجام دادند. آن‌ها گزارش کردند، کاتالیزگر $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ فعال شده با متیل آلومینواکسان

که قابلیت زیادی برای ایجاد کوپلیمر تناوبی دارند [۱۱]. در ۲۰۰۵ میلادی Park و همکاران [۶۹] در شرکت LG، کوپلیمر کردن نوربورنن با اتیلن، پروپیلن، ۱-هگزین و ۱-اکتن را با MAO و کاتالیزگر آنسا-متالوسن دارای پل متیلن $[\text{H}_2\text{C}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_2)_2]\text{ZrCl}_2$ انجام دادند و اثر کومونومر بر فعالیت کاتالیزگر، دمای گذار شیشه‌ای و وزن مولکولی پلیمر حاصل را بررسی کردند که خلاصه یافته‌های آن‌ها در جدول ۶ آمده است. در ۲۰۰۸ میلادی Shiono و همکاران [۳۸] کوپلیمر کردن نوربورنن با ۱-هگزین، ۱-اکتن و ۱-دکن و با کاتالیزگر $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^1\text{-NtBu})(\text{fluorenyl})\text{TiMe}_2$ فعال شده با $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ را در مجاورت تری‌اکتیل آلومینیم گزارش کردند. فعالیت کاتالیزگر و مقدار کومونومر وارد شده با افزایش طول زنجیر ۱-آلکن افزایش نشان داد که تا حدودی به نوع کوئوردیناسیون لیگاند در کاتالیزگر وابسته بود. همچنین با افزایش غلظت ۱-آلکن، فعالیت و بازده کاتالیزگر افزایش یافت، اما دمای گذار شیشه‌ای نمونه‌ها کاهش یافت. از طرف دیگر، با افزایش غلظت نوربورنن در کوپلیمر متوسط وزن مولکولی و دمای شیشه‌ای شدن افزایش نشان داد، اما ارتباط مستقیمی میان تغییرات نوع اولفین بلندزنجیر با تغییر در وزن مولکولی کوپلیمر مشاهده نشد. با افزایش غلظت اولفین بلندزنجیر در کوپلیمر دمای شیشه‌ای شدن کاهش نشان داد. در ادامه، مقدار عبورپذیری نور مرئی از فیلم‌های حاصل از کوپلیمرهای سنتزی بررسی شد و همان طور که در شکل ۲ مشخص است، مقدار عبورپذیری نور رابطه مستقیمی با طول زنجیر ۱-آلکن دارد و مقدار آن برای پلی(نوربورنن-co-۱-دکن) حدود ۹۰٪ و بیش از سایر کوپلیمرهای سنتزی بود [۷۰].



شکل ۲- عبورپذیری نور از فیلم‌های ساخته شده بر پایه کوپلیمرسازی از نوربورنن با: (a) ۱-هگزین (۹۳٪ نوربورنن)، (b) ۱-اکتن (۹۲٪ نوربورنن) و (c) ۱-دکن (۹۲٪ نوربورنن) [۷۰].

Fig. 2. Transparency of poly(norbornene-ran-1-alkene) film: (a) 1-hexene (93% norbornene), (b) 1-octene (92% norbornene), and (c) 1-decene (92% norbornene) [70].

عربی و همکاران [۷۱] کوپلیمر کردن اتیلن و نوربورنن را با کاتالیزگر $\text{Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ و کمک کاتالیزگر متیل آلومینواکسان اصلاح شده با پنتافلوئوروفنون انجام دادند. کوپلیمرهای حاصل از لحاظ رئولوژی بررسی شدند. در اندازه‌گیری‌های رئولوژی نمونه‌های

لیگاند سنتزی $[C_{10}H_8(O)C[HN(naphthyl)CH_3]$ و فلز یکی از آن‌ها نیکل و فلز دیگری پالادیم و کمک کاتالیزگر نیز $B(C_6F_5)_3$ بود. نتایج نشان داد، فعالیت کاتالیزگر نیکلی در هوموپلیمرکردن و کوپلیمرکردن بیش از کاتالیزگر پالادیمی بود. فعالیت کاتالیزگر نیکلی در کوپلیمر $10^5 \times 2/3 - 10^5 \times 1/7$ و برای کاتالیزگر پالادیم $10^5 \times 1/2 - 10^5 \times 1/7$ گرم پلیمر به ازای یک مول کاتالیزگر در واحد زمان گزارش شد. برای هر دو کاتالیزگر فعالیت و وزن مولکولی با افزایش مقدار ۱-آلکن کاهش یافت که به دلیل اختلاف نسبت فعالیت این آلکن با مونومر دیگر بود [۷۵]. مقدار ۱-آلکن وارد شده در کوپلیمر، ۱۴٪ و ۸/۹٪ و ۱۴٪-۸/۸٪ به ترتیب برای کاتالیزگر نیکلی و پالادیمی به دست آمد که تقریباً با نتایج کار قبلی همین گروه یکسان بود. نسبت واکنش‌پذیری برای نوربورن و ۱-آلکن در کاتالیزگر نیکلی به ترتیب، ۸/۴۵ و ۰/۰۵۲ و برای کاتالیزگر پالادیمی، ۷/۱۷ و ۰/۰۲۵ بود. نتایج آزمون‌های گرمایی نشان داد، دمای تخریب کوپلیمرهای حاصل از کاتالیزگر نیکل، بیش از کوپلیمرهای سنتز شده در مجاورت کاتالیزگر پالادیمی است و با افزایش مقدار ۱-آلکن در کوپلیمر، دمای تخریب کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار ۱-آلکن، دمای گذار شیشه‌ای کوپلیمر حاصل نیز کاهش یافت. از طرف دیگر، دمای گذار شیشه‌ای کوپلیمرهای کاتالیزگر نیکلی $261^\circ C - 244^\circ C$ و برای کاتالیزگر پالادیمی $272^\circ C - 262^\circ C$ تعیین شد که حاکی از تشکیل کوپلیمرهای تصادفی یکسان بدون در نظر گرفتن کمپلکس فلزی استفاده شده بود.

He و همکاران [۷۶] در ۲۰۱۶ میلادی سه کاتالیزگر جدید سنتز کردند که لیگاند آن‌ها دارای گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده بود. این کاتالیزگرها با $B(C_6F_5)_3$ فعال شده و در واکنش هوموپلیمرکردن نوربورن و کوپلیمرکردن آن با ۱-آلکن استفاده شدند. اثر ساختار کاتالیزگر بر فعالیت و اثر ۱-آلکن بر خواص کوپلیمر بررسی شد. این پلیمرها که با روش افزایشی سنتز شدند، دارای ساختاری غیربلوری بودند. همچنین با افزایش طول زنجیر از ۱-هگزن به ۱-آلکن، فعالیت و بازدهی برای هر سه کاتالیزگر، کاهش یافت که دلیل آن افزایش ممانعت فضایی و دشواری ورود مونومر به مراکز فعال بود. دمای تخریب برای این کوپلیمرها بیش از $435^\circ C$ بود و با افزایش مقدار ۱-آلکن در زنجیر پلیمر، دمای تخریب و نیز دمای گذار شیشه‌ای کاهش یافت. نتایج نشان داد، هر دو دمای بیان شده برای کوپلیمرهای نوربورن-۱-آلکن، بیشتر از کوپلیمرهای نوربورن-۱-هگزن بود. مطالعه مقدار عبورپذیری نور مرئی از فیلم‌های حاصل از کوپلیمرهای سنتزی نشان داد، مقدار عبورپذیری با افزایش طول زنجیر کومونومر از ۱-هگزن به ۱-آلکن، افزایش می‌یابد.

در ۲۰۲۲ میلادی احمدجو و همکاران [۷۷] کوپلیمرکردن اتیلن و

می‌تواند کوپلیمر پروپیلن-نوربورن دارای واحدهای مجزا نوربورن را تشکیل دهد. مطالعه ریزساختار کوپلیمرهای حاصل تنوع ساختاری جالبی از چینش قطعه‌های نوربورن را در ساختار کوپلیمر نشان داد که البته به نوع کاتالیزگر مصرفی وابسته بوده و شامل اتصال‌های پی‌درپی، یکی در میان، مجزا از واحدهای نوربورن و اولفین‌های بلندزنجیر بود. نحوه انصال قطعه‌ها از لحاظ فضایی بسیار متنوع بود و شامل واحدهای ایزومروی mm، rr و mr از این مونومرها می‌شد، که به کمک روش NMR احتمال وجود تمام این ریزساختارها محاسبه و راستی‌آزمایی شده است.

Gao و همکاران [۷۳] کوپلیمرکردن اتیلن و نوربورن را با استفاده از کاتالیزگر بیس (۶-آلکیل‌اکسوامین) تیتانیم انجام دادند. کمپلکس تیتانیم فعال شده با متیل‌آلومینوآکسان فعالیت مناسبی در هوموپلیمرکردن و کوپلیمرکردن نوربورن در دمای زیاد نشان داد. در این پژوهش، کوپلیمرهای اتیلن-نوربورن با وزن مولکولی زیاد با استفاده از این کاتالیزگر سنتز شدند. مقدار مشارکت نوربورن در ساختار کوپلیمرها از ۰ تا ۸۶٪ مولی متغیر بود. مطالعات NMR نشان داد، ریزساختار کوپلیمرهای اتیلن-نوربورن در مقدار کم نوربورن به‌طور عمده به‌صورت واحدهای نوربورن تناوبی و مجزا بود، اما با افزایش سهم نوربورن، وجود این مونومر در ساختار تصادفی شامل توالی‌های بلند نوربورن بود.

در ۲۰۱۰ میلادی، Chen و همکاران [۷۴] کوپلیمرکردن نوربورن را با ۱-هگزن، ۱-آلکن، ۱-دکن و دو کاتالیزگر فرامتالوسن نیکلی $B(C_6F_5)_3$ و $(Ni\{RC(O)CHC[N(naphthyl)]CH_3\}_2)$ ($R=CH_3, CF_3$) به‌عنوان کمک کاتالیزگر انجام دادند و اثر ساختار کاتالیزگر (بر فعالیت) و نوع ۱-آلکن (بر خواص کوپلیمر) را بررسی کردند. نکته شایان توجه در این مطالعه، واکنش‌پذیری کم ۱-آلکن در مجاورت این کاتالیزگر است، به‌طوری که بیشترین مقدار ۱-آلکن در ساختار کوپلیمر حتی در نسبت برابر از نوربورن و ۱-آلکن در خوراک برابر با ۱۴/۲۹٪ شد. افزون بر این، هوموپلیمرکردن هر یک از این ۱-آلکن‌ها، بازدهی صفر داشت. محاسبات نسبت واکنش‌پذیری نشان داد، این نسبت برای نوربورن و ۱-آلکن به ترتیب، ۱۳/۴۶۱ و ۰/۰۰۹ بود. نتایج آزمون‌های گرمایی برای این کوپلیمرها نشان داد، دمای تخریب این پلیمرها بیش از $400^\circ C$ و دمای گذار شیشه‌ای آن‌ها بین $275^\circ C - 215^\circ C$ بود. همچنین با افزایش مقدار ۱-آلکن در کوپلیمر، دمای تخریب و دمای گذار شیشه‌ای پلیمرها کاهش یافت. همین گروه در سال ۲۰۱۲، سنتز دو کاتالیزگر فرامتالوسنی جدید را گزارش کردند و قابلیت آن‌ها را در هوموپلیمرکردن نوربورن و کوپلیمرکردن آن را با ۱-آلکن‌های هگزن، اکتن و دکن بررسی کردند.

شده‌اند. یک پلیمر نوری ایده‌آل باید دوشکستی و جذب رطوبت کم و عبورپذیری نوری زیادی داشته باشد. پلی‌کربنات دارای شفافیت، چقرمگی مکانیکی و گرانروی مذاب کم است و می‌تواند در فرایندهای شکل‌دهی دمایی زیاد را تحمل کند، اما دوشکستی در پلی‌کربنات زیاد است و به همین دلیل کاربرد این پلاستیک نوری به تجهیزات ویژه‌ای نیاز دارد. پلی‌(متیل متاکریلات) افزون بر شفافیت نوری نسبت به امواج فرابنفش نیز مقاوم بوده، اما ترد و شکننده است و جذب رطوبت زیادی دارد که به تورم و تغییرات ابعادی قطعه منجر می‌شود. اما جذب رطوبت کم، داشتن قابلیت گرفتگی در برابر نفوذ رطوبت (مقاوم‌بودن در برابر نفوذ آب)، دوشکستی کم، عبورپذیری نوری زیاد، مقاومت شیمیایی زیاد در برابر حلال‌های مرسوم و دمایی انحراف گرمایی زیاد ویژگی‌های منحصر به فرد کوپلیمرهای اولفینی حلقوی است که کاربرد نوری این گروه از پلیمرها را توجیه‌پذیر ساخته است. در جدول ۸، پلی‌کربنات، پلی‌(متیل متاکریلات)، پلی‌استیرن و کوپلیمرهای اولفینی حلقوی از نظر ثابت نوری-تنشی مقایسه شده‌اند. براساس داده‌های مقایسه‌ای موجود کمترین ثابت نوری-تنشی در حالت مذاب و شیشه‌ای متعلق به کوپلیمرهای اولفینی حلقوی است که به وجود گروه‌های حلقوی نوربورنن در طول زنجیر کوپلیمر نسبت داده می‌شود. چون کوپلیمر اولفینی حلقوی کوپلیمری آلیفاتیک با ناهمسان‌گردی نوری کم است، به‌طور ذاتی دوشکستی در چنین پلیمری کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش تنش کششی تغییری در مقدار دوشکستی رخ نمی‌دهد که باعث می‌شود، بتوان از این ماده در تولید قطعه‌های مختلف نوری استفاده کرد. با اندازه‌گیری دوشکستی نمونه‌ها نشان داده شد، این شاخص با افزایش درصد نوربورنن در ساختار کوپلیمر کاهش می‌یابد که به افزایش بی‌نظمی در ساختار کوپلیمرهای اولفینی حلقوی نسبت داده می‌شود. اما نباید از یاد برد که چقرمگی پلی‌کربنات (به‌عنوان عامل مهم در فرایند قالب‌گیری تزریقی) در مقایسه با سایر پلاستیک‌های نوری از جمله کوپلیمرهای اولفینی حلقوی بیشتر است و متأسفانه از نظر نفوذ گرمایی کم (که هنگام سردسازی سریع مهم است) نیز کوپلیمرهای اولفینی حلقوی از سایر پلاستیک‌های نوری ضعیف‌تر است [۸۰].

کوپلیمرهای اولفینی حلقوی شفافیت نوری زیادی در ناحیه‌ای گسترده از طول موج نور دارند و شکست مضاعف کمی را نیز نشان می‌دهند، افزون بر این شفافیت این پلیمرها در ناحیه فرابنفش از سایر پلیمرها از جمله پلی‌(متیل متاکریلات)، پلی‌استیرن و پلی‌کربنات (جدول ۹) بیشتر است [۱۵].

نوربورنن را با عامل انتقال زنجیر $ZnEt_2$ و کاتالیزگر متالوسنی با ساختار $Et(indenyl)_2ZrCl_2$ گزارش کردند. کوپلیمرهای حاصل دارای مقادیر کمی (۱۶-۳ مولی) نوربورنن در ساختار بودند. بررسی ریزساختار و خواص گرمایی کوپلیمرهای سنتز شده با وجود عامل انتقال زنجیر $ZnEt_2$ ناهمگونی توزیع نوربورنن را در ساختار پلیمرهای حاصل نشان داد. پلیمرهای به‌دست‌آمده دمایی ذوب کمتری نسبت به نمونه‌های تجاری متداول داشتند.

۴- خواص کوپلیمرهای اولفینی حلقوی

وجود واحدهای اولفینی حلقوی که معمولاً به‌طور تصادفی در طول زنجیر پلیمری قرار گرفته‌اند، به تشکیل پلیمری بی‌شکل با شفافیت زیاد، ضریب شکست دوگانه کم، دمایی گذار شیشه‌ای بیشتر (نسبت به پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن) و مقدار مطلوب عبور بخار منجر می‌شود. در جدول ۷ خواص عمومی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی بیان شده است. کوپلیمرهای اولفینی حلقوی فراورش‌پذیر با روش‌های قالب‌گیری تزریقی، تزریقی دمشی و اکستروژن به‌صورت فیلم، صفحه و پروفیل هستند، ضمن آنکه به خشک‌کردن و پیش‌فراوری ویژه‌ای نیاز ندارند. گرانی، مقاومت شیمیایی کم در برابر روغن و حلال‌های آلیفاتیک، حساسیت ذاتی به پرتو فرابنفش، نور، هوازگی و آتش‌گیر بودن از معایب کوپلیمرهای اولفینی حلقوی است. البته انواع پایدار شده نسبت به پرتو فرابنفش، نور، هوازگی و آتش نیز به بازار عرضه شده‌اند [۷۸، ۷۹].

۴-۱- خواص نوری

در مقایسه با شیشه می‌توان برتری‌های ارزشمندی برای پلاستیک‌ها با کاربرد نوری برشمرد که از جمله می‌توان به عبورپذیری بیشتر در برابر نور، چقرمگی (عدم تردی) مکانیکی، امکان قالب‌گیری به‌شکل‌های غیرکروی، قابلیت برجسته‌سازی و قالب‌گیری با وضوح طرح‌های با ابعاد کمتر از میکرومتر (مانند حک حفره و شیار بر لوح‌های نوری یا عدسی‌ها) و در نهایت قابلیت اجرای طرح‌های ظریف در اطراف عدسی‌ها اشاره کرد. این مزایا در برابر معایب معمول پلاستیک‌های نوری مانند مقاومت کم آن‌ها در برابر رطوبت، استحکام مکانیکی کمتر و ضریب انبساط گرمایی زیادتر، از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. از گذشته پلی‌کربنات و پلی‌(متیل متاکریلات) دو پلیمر نوری پرمصرف بوده‌اند که امروزه کوپلیمرهای اولفینی حلقوی نیز به جمع این گزینه‌ها افزوده

جدول ۷- خواص عمومی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی [۱].

Table 7. General properties of cyclic olefinic copolymers (COC) [1].

Property	Unit	Amount or description
General name	-	Cyclic olefinic copolymers (COC)
Norbornene	%	20-80
Polymerisation temperture	°C	80-120
Polymerisation pressure	kPa	120-140
Catalyst	-	Metalocene
Number average molecular weight, M_n	g/mol	51000-173000
Weight average molecular weighm, M_w	g/mol	41000-188000
Polydispersity index	-	1.5- 4.1
Molar volume, 298K	cm ³ .mol ⁻¹	51.1- 67.5
Crystallinity	%	Amorphous
Entanglement molecular weight	g.mol ⁻¹	31000
Density, 20°C	g.cm ⁻³	1-1.08
Bulk density, 20°C	g.cm ⁻³	0.55- 0.60
Refractive index, 20°C	-	1.51-1.54
Birefringence	-	0.02
Transparency	%	90-92
Haze	%	0.5-4
Softening poin	°C	60-200
Degradation temperature	°C	407-440
Glass transition temperture	°C	62-177
Heat deflection temperature (HDT), 0.45 MPa	°C	75-150
Heat deflection temperature (HDT), 1.8 MPa	°C	60-125
Vicat temperture VST/B/50 VST/B/50	°C	80-137
Solubility parameter, $\delta_D \delta_P \delta_H$	MPa ^{0.5}	2, 3, 18
Oxygen permeability, 25°C	cm ³ cm m ⁻² day ⁻¹ bar ⁻¹	1.7-4
Water vapor permeability, 25°C	g mm m ⁻² day ⁻¹	0.2
Oxygen permeation constant	cm ² s ⁻¹ *10 ⁸	2.2 - 5.8
Tensile strength	MPa	22-72
Young's modulus	MPa	1260-3200
Yield stress (strength mood)	MPa	37-60
Elongation	%	1-1.1
Yield strain (strength mood)	%	6.5
Flexural strength	MPa	90-110
Flexural modulus	MPa	2400-3200
Charpy impact strengthmm, 23°C	kJ.m ⁻²	13-20
Charpy impact strength V-notch, 23°C	kJ.m ⁻²	1.6-2.6
Izod impact strength V-notch, 23°C	J.m ⁻¹	25-45
Shrinkage	%	0.1-0.7
Melt flow index (MFI) 260°C, 2.16 kg	g/10 min	2-36, 48
Compatible polymers	-	PP, POE, PC, LLDPE

نتایج گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) نیز نشان می‌دهد که درصد بلورینگی با افزایش سهم حلقه‌های نوربورن در ساختار کوپلیمر اتیلن-نوربورن و افزایش احتمال قرارگیری این حلقه‌ها به صورت متوالی به دنبال یکدیگر کاهش یافته، اما صلب‌بودن زنجیر و در نتیجه دمای گذار شیشه‌ای افزایش می‌یابد. البته الزاماً افزایش درصد نوربورن در صورتی که حلقه‌های نوربورن به صورت متوالی‌های مجزا از یکدیگر قرار گرفته باشند، باعث افزایش دمای گذار شیشه‌ای نمی‌شود [۴]. معادله‌های (۱) و (۲) ارتباط بین دمای گذار شیشه‌ای و ترکیب درصد کوپلیمر اتیلن-نوربورن را نشان می‌دهد. براساس معادله‌های نام‌برده با افزایش درصد نوربورن دمای گذار شیشه‌ای افزایش می‌یابد و در نتیجه همان‌طور که معادله (۲) نیز مؤید این مطلب است، با افزایش درصد اتیلن دمای گذار شیشه‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین، با افزایش وزن مولکولی نمونه کوپلیمر اولفینی حلقوی اگر درصد نوربورن متغیر باشد، افزایش دمای گذار شیشه‌ای رخ می‌دهد. همچنین نتایج مطالعات نشان داده است، اگر ترکیب درصد نمونه کوپلیمر اولفینی حلقوی ثابت باشد، با افزایش وزن مولکولی افزایش دمای گذار شیشه‌ای رخ می‌دهد، بدین صورت که تا وزن مولکولی 6×10^4 g/mol سرعت افزایش دمای گذار شیشه‌ای زیاد است و در محدوده 6×10^4 g/mol تا 10×10^4 g/mol سرعت افزایش دمای گذار شیشه‌ای کاهش می‌یابد و در وزن مولکولی بیشتر تغییری در دمای گذار شیشه‌ای رخ نمی‌دهد. گفتنی است، انحراف از این معادله‌ها در برخی از مطالعات نشان داده شده است [۶۴]:

$$\text{mol\% N} = T_g / 4 + 14 \quad (1)$$

$$\text{mol\% Et} = 73.72 - 0.2208 T_g \quad (2)$$

بررسی سینتیک و محاسبه انرژی فعال‌سازی تخریب در بازه دمایی $200-600^\circ\text{C}$ با روش گرماوزن‌سنجی (TGA) نشان داد، تخریب کوپلیمرهای اولفینی حلقوی از سازوکاری سه‌مرحله‌ای پیروی

جدول ۸- ضریب نوری-تنشی پلی‌کربنات، پلی(متیل متاکریلات)، پلی‌استیرن و کوپلیمرهای اولفینی حلقوی [۸۰].

Table 8. Stress optic coefficient (SOC) of polycarbonate (PC), poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS) and cyclic olefinic copolymers (COC) [80].

Property	Order
SOC (10^{-12} Pa^{-1}) $T < T_g$	COC < PMMA < PS << PC
SOC (10^{-12} Pa^{-1}) $T > T_g$	PS << PMMA < COC << PC

۲-۴ خواص گرمایی

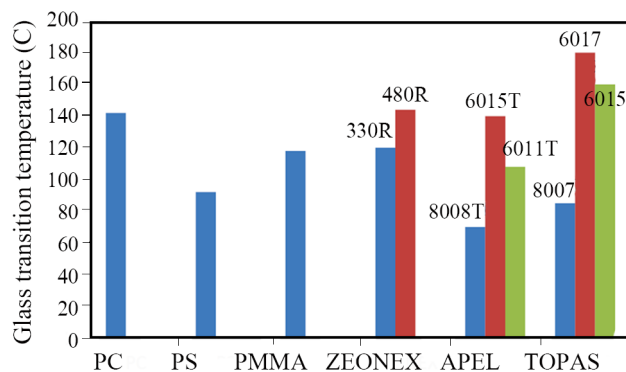
در نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی (DMTA) پلی‌اتیلن خطی نیمه‌بلوری (ماده اولیه تهیه کوپلیمرهای اولفینی حلقوی) دو فرایند آسایش دیده می‌شود که شامل آسایش γ در دمای 120°C - در اثر حرکت موضعی توالی‌های متیلنی با حداقل سه اتم کربن واقع در ناحیه بی‌شکل و آسایش α در دمای 50°C که همان دمای گذار شیشه‌ای نمونه است [۴]. در کوپلیمرهای اولفینی حلقوی نیز دو فرایند آسایش γ (مربوط به وجود گروه‌های پلی‌اتیلنی) و آسایش α ناشی از دمای گذار شیشه‌ای دیده می‌شود. با افزایش سهم نوربورن و کاهش وجود واحدهای پلی‌اتیلن در طول زنجیر شدت پیک $\tan\delta$ مربوط به آسایش γ کاهش پیدا می‌کند و پیک به دمای کمتر منتقل می‌شود، البته شدت پیک $\tan\delta$ مربوط به آسایش α و در نتیجه دمای گذار شیشه‌ای نمونه افزایش می‌یابد [۴، ۷۹]. وجود نوربورن باعث صلب‌شدن و کاهش قابلیت تحرک زنجیر اصلی شده و مانع از بلورینگی پلیمر می‌شود. با افزایش درصد نوربورن آسایشی نیز در دمای 10°C دیده می‌شود که به حرکت حلقه نوربورن مربوط است. مقایسه انرژی فعال‌سازی دو آسایش α و γ و دمای گذار شیشه‌ای در نمونه‌های مختلف با درصد نوربورن متفاوت نشان می‌دهد که با افزایش درصد نوربورن انرژی فعال‌سازی انتقال α افزایش و انرژی فعال‌سازی انتقال γ کاهش پیدا می‌کند [۱، ۴].

جدول ۹- مقایسه خواص نوری انواع مختلف کوپلیمرهای اولفینی حلقوی با سایر پلیمرهای شفاف [۱۵].

Table 9. Comparison of the optical properties of different grades of cyclic olefinic copolymers with other transparent polymers [15].

Optical properties	TOPAS	ZEONEX	APEL	ARTON	PC	PMMA
Light transmission (%)	92	0-92	92	93	88	92
Double failure	low	low	low	low	variable	low

PC, Polycarbonate; PMMA, Poly(methyl methacrylate).



شکل ۳- مقایسه دمای گذار شیشه‌ای کوپلیمر اولفینی حلقوی با سایر پلیمرهای معمول در کاربردهای نوری شامل پلی‌کربنات (PC)، پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) و پلی‌استیرن (PS) [۸].

Fig. 3. Glass transition temperatures of different COPs compared to other standard polymers used in microfluidics: polycarbonate (PC), poly(methyl methacrylate) (PMMA), and polystyrene (PS) [8].

سختی فیلم ساخته‌شده از کوپلیمر برحسب آزمون سختی‌سنجی Vickers کاهش می‌یابد [۸۳]. الیاف ساخته‌شده از کوپلیمرهای اولفینی حلقوی خواص منحصر به فردی نشان می‌دهند که آن‌ها را برای کاربرد به‌عنوان الیاف نوری مناسب می‌سازد [۸۴، ۸۵]. بر همین اساس اگر درصد نوربورن در ساختار بیش از ۴۰٪ باشد، در آزمون کشش و براساس منحنی‌های تنش-کرنش افزایش طول تا پارگی نمونه بین ۵٪-۳ و مدول آن در دامنه ۲۲۰۰-۲۰۰۰ MPa خواهد بود. در مقدار نوربورن کمتر از ۴۰٪، تغییر طول تا پارگی نمونه به ۱۰٪ افزایش می‌یابد و بروز پدیده گردنی شدن به‌عنوان شاخصی از رفتار چقرمگی ماده دیده می‌شود که در تضاد با رفتار نسبتاً شکننده پلی‌نوربورن است. اگر توالی بخش‌های پلی‌اتیلنی به‌گونه‌ای باشد که مانع بروز بلورینگی شوند، می‌توان انتظار داشت، پیش از شکست افزایش طول بیشتری دیده شود. به‌طور کلی هر چند با افزایش درصد نوربورن در ساختار کوپلیمر تنش در نقطه شکست افزایش پیدا می‌کند، اما مقدار کرنش یا افزایش طول کمتری دیده می‌شود. در جدول ۱۰ تغییرات خواص مکانیکی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی برحسب تنش و کرنش تسلیم و شکست با یکدیگر مقایسه شده است که نشان می‌دهد، با افزایش درصد نوربورن به ۴۳٪ دیگر تنش تسلیم قابل مشاهده نیست و فقط تنش شکست رخ می‌دهد. در آزمون‌های دینامیکی مانند آزمون خزش نیز دیده شد، کرنش و مدول کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در شرایط اعمال بار متوسط در دمای معمولی و نبود مواد افزودنی چندان زیاد نیست و با افزایش دما مدول خزش کاهش می‌یابد [۸۳].

می‌کند که نسبت به پلی‌اتیلن پُرچگالی دمای تخریب کمتری به‌شمار می‌آید. شکست پیوندهای ضعیف‌تر در دماهای کمتر (اولین مرحله) رخ می‌دهد که تنها ۵٪ کاهش وزن به دنبال دارد. در دومین مرحله تخریب ۵-۹۵٪ کاهش وزن در محدوده دمایی ۴۱۵-۴۶۴°C رخ می‌دهد. در بازه دمایی ۴۱۵-۴۶۴°C مرحله سوم تخریب در شرایطی رخ می‌دهد که نواحی شبکه‌ای شده در ساختار نمونه کوپلیمرهای اولفینی حلقوی وجود داشته باشند. دومین مرحله تخریب با بیشترین انرژی فعال‌سازی مرحله اصلی تخریب به‌شمار می‌آید [۴، ۸۲]. در ترکیبات کوپلیمرهای اولفینی حلقوی شروع و پایان تخریب در مقایسه با پلی‌اتیلن پُرچگالی در دمای کمتری رخ می‌دهد و نیز ΔT هر مرحله اصلی تخریب (بازه دمایی) نیز درباره انواع کوپلیمرهای اولفینی حلقوی دامنه باریک‌تری نسبت به پلی‌اتیلن پُرچگالی دارد، چون شکست و قطعه‌قطعه شدن زنجیر پلیمری سریع‌تر رخ می‌دهد [۲]. براساس نتایج برخی مطالعات، دمای گذار شیشه‌ای کوپلیمرهای با درصد نوربورن یکسان متفاوت است که به تناوبی یا تصادفی بودن قرارگیری واحدها در کوپلیمر نسبت داده می‌شود. کوپلیمر متناوب نیمه‌بلوری بوده و دمای گذار شیشه‌ای آن ۳۰°C بیش از نوع تصادفی است. به‌طور خلاصه، دمای گذار شیشه‌ای کوپلیمرهای اولفینی حلقوی بیش از آنکه تحت تأثیر مقدار نوربورن باشد، به ریزساختار زنجیر کوپلیمر اولفینی حلقوی وابسته است [۶۴].

در شکل ۳ مقایسه‌ای بین دمای گذار شیشه‌ای در انواع مختلف کوپلیمرهای اولفینی حلقوی تجاری با سایر پلیمرهای پرکاربرد انجام شده است. گفتنی است، با افزایش مقدار مونومر حلقوی در کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در هر نوع، دمای گذار شیشه‌ای افزایش می‌یابد، به‌طوری که برای تپاس (به‌عنوان مثال) دمای گذار شیشه‌ای بسته به مقدار مونومر حلقوی موجود در انواع مختلف آن از ۳۳°C تا ۱۸۰°C می‌تواند متغیر باشد. این ویژگی استفاده از کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در کاربردهای محیطی بدون احتمال تغییر شکل را امکان‌پذیر ساخته است [۱۵].

۳-۴ خواص مکانیکی

به‌طور کلی خواص مکانیکی انواع کوپلیمرهای اولفینی حلقوی از جمله مدول زیاد و کرنش تسلیم محدود این مواد (به‌جز در انواعی که در ساخت فیلم استفاده می‌شوند)، برای عمده کاربردهای پزشکی در حد مطلوب قرار دارند که از جمله نقاط قوت این پلیمرها از لحاظ مکانیکی به‌شمار می‌آید. شکل‌دهی پلی‌نوربورن به‌صورت فیلم به‌دلیل شکنندگی ذاتی ناممکن است. با کاهش درصد نوربورن که در محدوده ۳۰٪ تا ۷۰٪ متغیر است، در ساختار شیمیایی کوپلیمر اتیلن-نوربورن،

جدول ۱۰- نتایج آزمون تنش-کرنش برای نمونه‌های مختلف کوپلیمرهای اولفینی حلقوی (COC) [80].

Table 10. Stress-strain results for the different cyclic olefinic copolymers (COC) samples [80].

Norbornen content (%)	Elongation modulus (MPa)	Yeild strain (%)	Breaking stress (%)	Yeild strain (MPa)	breaking strain (MPa)
0-35	550-1650	20-50	40-45	3-12.5	10.5-11
40-65	1950-2200	-	70-75	-	4-5

یا کاربرد نهایی از ماتریس پلیمری به سطح قطعه مهاجرت کرده و اثر منفی بر کیفیت محصول دارویی باقی می‌گذارند. آلوده شدن محصول دارویی به نوبه خود خطر بروز واکنش‌های حساسیتی در مصرف‌کننده نهایی را افزایش می‌دهد، بنابراین در مطلوب‌ترین حالت باید مواد مهاجرت‌کننده را به دقت شناسایی کرد تا خطرهای ناشی از سمیت آن‌ها کاملاً ارزیابی شود [۶۴].

هر چند عوامل متفاوتی در پیرش قطعه‌ها و محصولات بر پایه کوپلیمرهای اولفینی حلقوی مؤثرند، اما اکسایش گرمایی، تخریب نوری و جذب تابش پراثری طی سترون‌سازی بیشتر مطرح هستند. مطالعات انجام‌شده بر انواع مختلف تپاس، اپل و زونکس دارای ضدآکسندگی‌های فنولی و روان‌کننده نشان داد، طی فرایند پیرش ترکیبات ضدآکسندگی همانند سایر مواد افزودنی تخریب می‌شوند، اما با انجام‌رساندن کارکرد خود اکسایش و تخریب پلیمر را نیز به تعویق می‌اندازند. رفتار کوپلیمر اتیلن-نوربورن هنگام پیرش به عوامل مختلفی مانند شرایط محیطی، نوع و پلیمر اتیلن-نوربورن (که خود شاخصی از ترکیب درصد مونومرها و غلظت افزودنی‌هاست)، شرایط پرتودهی و وجود و نبود اکسیژن در محیط اطراف وابسته است که از این لحاظ تفاوتی با سایر مواد پلیمری ندارند، یعنی تغییرات شیمیایی در پی پیرش با تابش پرتوهای پراثری در همه مواد پلیمری موجب واکنش دوباره میان قطعه‌های زنجیر و شبکه‌ای شدن، تشکیل گاز و ترکیبات با وزن مولکولی کم، ایجاد پیوندهای دوگانه در ساختار (در اثر جدا شدن اتم‌های هیدروژن از پیوندهای ساده کووالانسی) و تشکیل گروه‌های عاملی ناشی از اکسایش در اثر وجود اکسیژن می‌شود [۶۴، ۸۶].

بررسی فرایند پیرش در اثر گرما اکسایش با دنبال کردن تغییرات قابل مشاهده در ویژگی‌های گرمایی نمونه طی زمان فرایند با روش‌هایی مانند DSC و TGA (در جو اکسیژن یا نیتروژن)، بررسی پایداری گرمایی نمونه با روش‌های رایج ناهم‌دما و تکمیل این مطالعات با بررسی‌های طیف‌سنجی امکان‌پذیر است. پلی‌نوربورن‌های سنتزی معمولاً دمای تخریبی در محدوده ۴۰۰°C نشان می‌دهند که حاکی از پایداری گرمایی زیاد این پلیمرهاست [۸۷-۸۹]. بررسی و مقایسه

۵- افزودنی‌های متداول: خواص اکسایشی و پیرش کوپلیمرهای اولفینی حلقوی

ترکیبات ضدآکسندگی و روان‌کننده با هدف محافظت از مواد پلیمری در برابر اکسایش یا واکنش‌های نورشیمیایی حین پلیمر کردن به کوپلیمرهای اولفینی حلقوی افزوده می‌شوند که البته در بهبود فراورش پذیری پلیمر نیز مؤثر هستند. وجود این ترکیبات نقش مهمی در حفاظت از پلیمر در برابر آثار پیرش ناشی از شرایط فرایندی حاد در زمان تولید، سترون‌سازی و انبارش قطعه‌ها و محصولات دارد. غلظت کلی ترکیبات ضدآکسندگی مطابق قواعد نظارتی باید کمتر از ۳٪ باشد [۶۴]. تخریب افزودنی‌های به‌کاررفته در فراوری پلیمرها در اثر تابش‌های یون‌کننده طی سترون‌سازی و انبارش بررسی شده است. این مطالعات نشان داد، با افزایش شدت تابش یوننده (ionizer) غلظت ضدآکسندگی باقی‌مانده در نمونه کاهش می‌یابد که به‌طور طبیعی در اثر تقدم تخریب ضدآکسندگی بر پلیمر اصلی است. محصولات تخریب به دلیل ابعاد کوچک مولکولی امکان نفوذ از توده پلیمر به محیط پیرامونی از جمله محتوای داروی بسته‌بندی‌شده را دارند و به همین دلیل در صنعت داروسازی، صنایع غذایی یا محیط زنده (مانند شرایط پس از کاشت ابزارهای کاشتنی) باید سمیت این مواد در محصول نهایی بررسی شود، هرچند بخش دیگری از مولکول‌های حاصل از تخریب با زنجیرهای پلیمری پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند که استخراج و بررسی آن‌ها را در عمل بسیار دشوار می‌سازد [۶۴].

تابش پرتوهای یوننده با هدف سترون‌سازی ملزوم‌های دارویی از جنس کوپلیمرهای اولفینی حلقوی باعث اکسایش، تشکیل مولکول‌های جدید حاصل از تخریب و شبکه‌ای شدن زنجیرهای پلیمری می‌شود. کاهش شایان توجه مقدار ضدآکسندگی پلی‌فنولی (مانند Irganox 1010[®]) فعال و قابل استخراج از ماتریس پلیمری نسبت به مقدار اولیه افزوده‌شده به ماتریس شاخصی از بروز این پدیده‌ها بوده و حاکی از تخریب و تشکیل محصولات جانبی است. در کاربرد پزشکی حتی اگر مواد افزودنی به کوپلیمرهای اولفینی حلقوی، دچار تخریب نیز نشوند معمولاً در فرایند اختلاط، انبارش

۲- تشکیل گروه‌های آسید و فرمیل؛ رادیکال‌های آزاد PO^{\bullet} و $POOH$ می‌توانند باعث تخریب زنجیر از نوع شکست β شوند که همراه با تشکیل گروه‌های آسید و فرمیل است.

۳- مسیر تشکیل پیوندهای دوگانه؛ تخریب نوری گروه‌های هیدروپراکسید براساس این سازوکار همراه با تشکیل پیوند دوگانه، گروه هیدروکسیل و گروه کتون است.

پیرش با پرتوهی در اثر چند فرایند مانند تابش پلاسما، گاما و پرتوی الکترونی رخ می‌دهد که همگی در سترون کردن محصولات پزشکی کاربرد دارند. هرچند کوپلیمر اتیلن-نوربورن می‌تواند در برابر سترون شدن با تابش گاما، پلاسما و پرتو الکترونی تاب آورد، اما در بیشتر مواقع اصلاح سطح نمونه ضروری است [۶۴].

۶- فراوری کوپلیمرهای اولفینی حلقوی

در فرایند قالب‌گیری تزریقی جریان‌پذیری خوب کوپلیمرهای اولفینی حلقوی باعث می‌شود، قالب به بهترین شکل پر شود. قطعه‌های ساخته‌شده از این مواد مدول و استحکام زیادی داشته و به همین دلیل مقاومت خوبی در برابر تاب برداشتن دارند. درصد جمع‌شدگی معمول این مواد بین $0.3-0.8\%$ است و نسبت مستقیم با دمای گذار شیشه‌ای نمونه دارد، یعنی درصد جمع‌شدگی پلیمر با افزایش دمای گذار شیشه‌ای افزایش می‌یابد. البته می‌توان با افزایش فشار محفظه قالب بر پدیده جمع‌شدگی غلبه کرد. گفتنی است، دمای گذار شیشه‌ای و دمای خمش زیر بار کوپلیمرهای اولفینی حلقوی به ترتیب در محدوده $160-70^{\circ}C$ و $175-75^{\circ}C$ قرار دارد. در مقایسه با پلی‌کربنات کوپلیمرهای اولفینی حلقوی تقریباً 25% سختی بیشتری دارند و به همین دلیل می‌توان با استفاده از این ترکیبات قطعه‌هایی با دیواره نازک (حدود 1 mm) تولید کرد. هرچند هنگام استفاده از کوپلیمرهای اولفینی حلقوی بازایافت‌شده در ساخت قطعه‌ها خواص مکانیکی نمونه‌ها تغییری نمی‌کند، اما قطعه نهایی در فرایند تزریق و قالب‌گیری ته‌رنگ زردی به خود می‌گیرد که آن را برای کاربردهای نوری که نیازمند تولید قطعه‌هایی با شفافیت زیاد است، غیرقابل استفاده می‌کند. با هدف جلوگیری از تغییر رنگ قطعه با کاربرد نوری در فرایند تزریق از دمش گاز نیتروژن در بالای قیف ماشین استفاده می‌شود تا فشار نسبی اکسیژن و واکنش‌های اکسایشی ناشی از آن کاهش یابد. هرچند از همان ماشین‌های معمول تزریق در فرایند قالب‌گیری تزریقی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی استفاده می‌شود، اما باید تغییرات و نکات زیر برحسب ویژگی‌های خاص ساختاری و

نمونه Topas 5013 پرشده با TiO_2 (به‌عنوان بهبوددهنده خواص گرمافیزیکی و دی‌الکتریک پلیمر پایه) با کوپلیمرهای اولفینی حلقوی خالص در محدوده دمایی $120-550^{\circ}C$ با روش TGA-FTIR تغییرات ساختاری را نشان داد که مستند به تغییر در پیک‌های ارتعاش کششی گروه‌های وینیل، گروه کربونیل کتون و لاکتون و پیوندهای کربن-هیدروژن بود که حاکی از تخریب پلیمر طی پیرش است. به‌عنوان مثال، کاهش مشاهده‌شده در شدت پیک کربن-هیدروژن در محدوده دمایی $250-400^{\circ}C$ به واکنش هیدروژن‌زدایی نسبت داده شد. اکسایش کوپلیمر از $270^{\circ}C$ آغاز می‌شود که شاخص آن افزایش شدت پیک ارتعاشی گروه عاملی کربونیل است. به دنبال کاهش تعداد گروه‌های عاملی کتون در $360^{\circ}C$ افزایش متناظری در شدت پیک گروه‌های عاملی وینیلی و لاکتون دیده می‌شود. با تخریب کامل گرمایی نمونه در دمای $520^{\circ}C$ تمام پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی آلی از بین می‌روند و تنها پیک‌های مربوط به گروه‌های کربنی و TiO_2 باقی می‌مانند. وجود TiO_2 سبب افزایش پایداری گرمایی و افزایش دمای شروع تخریب کوپلیمرهای اولفینی حلقوی می‌شود. همچنین نشان داده شد، مقاومت ماده در برابر اکسایش گرمایی با افزایش سهم نوربورن در ساختار کوپلیمر کاهش می‌یابد، چون افزایش درصد نوربورن در ساختار شیمیایی به معنی افزایش تعداد کربن‌های نوع سوم به‌عنوان محل مستعد برای اکسایش است که ضعف ماده به‌شمار می‌آید. ضمن آنکه سهم نواحی بی‌شکل در نمونه با افزایش درصد نوربورن در ساختار شیمیایی افزایش می‌یابد که به معنی نفوذ بهتر اکسیژن و افزایش شانس بروز واکنش‌های اکسایشی است [۶۴].

انرژی تابش فرابنفش در محدوده طول موج‌های 200 nm تا 400 nm معادل انرژی پیوندهای شیمیایی کووالانسی است. تخریب نوری پلیمرها با تابش فرابنفش با وجود اکسیژن (تخریب نوراکسایشی) یا در غیاب اکسیژن به‌طور معمول به صورت شکست زنجیر یا شبکه‌ای شدن رخ می‌دهد. تخریب نوری در کوپلیمرهای اولفینی حلقوی با افزایش مقدار نوربورن (در محدوده 50% تا 60% مولی) در ساختار شیمیایی تشدید می‌شود. سه مسیر متفاوت از نظر سازوکار شیمیایی برای تشکیل محصول‌های ناشی از تخریب نوری پیشنهاد شده است که عبارت‌اند از:

۱- تشکیل قطعه‌هایی شامل رادیکال آزاد؛ براساس این سازوکار در اثر تابش فرابنفش به کوپلیمر اتیلن-نوربورن پیوندهای اتیلن و نوربورن هر دو برانگیخته می‌شوند. انرژی حاصل از برانگیختگی به نزدیک‌ترین گروه عاملی C-H منتقل می‌شود و با شکست پیوند باعث می‌شود، رادیکال پلیمر شکل بگیرد. در مرحله بعد، این پلیمر حامل رادیکال آزاد با اکسیژن مولکولی واکنش می‌دهد و رادیکال‌های آزاد PO^{\bullet} و HO^{\bullet} ایجاد می‌شوند.

حداکثر زمان اقامت نمونه در بشکه در دامنه ۵۰-۲۵ حجم بشکه و حدود ۱۵ min تنظیم می‌شود. در فرایند قالب‌گیری تزریقی در صورت نیاز به زمان اقامت بیشتر در بشکه باید دمای قالب را کاهش داد تا قطعه زرد نشود.

۱۱. برای قطعه‌های نازک و قطعه‌های با ضخامت بیشتر زمان پرشدن قالب و کل چرخه زمانی به ترتیب بین ۱-۲ S و ۳۶۰-۱۰ S است. در تولید قطعه‌های با کاربرد نوری متناسب با ضخامت نمونه زمان اقامت و زمان نگهداری به ترتیب بین ۵-۱۰ S و ۶۰-۳۰ S در نظر گرفته می‌شود. زمان سردسازی نمونه در قالب نیز در محدوده ۱۲۰-۶۰ S تنظیم می‌شود. در نهایت کل زمان لازم برای قالب‌گیری تزریقی یک قطعه از جنس کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در محدوده ۵-۲ min خواهد بود [۹۲-۹۰].

از نظر شرایط دمایی حین فرایند شکل‌دهی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی لازم است، گرمادهی بلافاصله در مرحله خوراک‌دهی و پس از ورود دانه‌ها به ناحیه اول بشکه آغاز شود و دمای دانه‌ها را به حدود ۴۵-۵۴°C کمتر از دمای خمش زیر بار افزایش داده شود. این رویکرد سبب کاهش شکنندگی دانه‌ها و کاهش مشکلات بعدی از نظر نایکنواختی نمونه می‌شود. دمای گذار شیشه‌ای کوپلیمرهای اولفینی حلقوی تعیین‌کننده برنامه دمایی بشکه است. دمای مذاب نیز معمولاً در محدوده ۲۴۰-۳۰۰°C یعنی ۲۰۰°C بیش از دمای گذار شیشه‌ای نمونه تنظیم می‌شود. دمای قالب در محدوده ۵۴-۹۰°C کمتر از دمای گذار شیشه‌ای تنظیم می‌شود. هرچقدر قالب گرم‌تر باشد، تنش‌های داخلی و احتمال بروز پدیده خط نقره‌ای کمتر شده و در نتیجه وضوح و کیفیت سطحی قطعه‌ها بیشتر می‌شود. در تعیین دمای قالب باید به این نکته کلی توجه داشت، با سرد شدن و کاهش دمای مذاب به سمت دمای گذار شیشه‌ای، گرانروی پلیمر به سرعت افزایش می‌یابد. بنابراین قالب باید به اندازه کافی گرم باشد تا خط جوش روی قطعه به‌جا نماند. قطعه زمانی از قالب جدا می‌شود که هنوز قالب گرم است تا سطح نمونه کاملاً صاف باقی بماند و خواص نوری نمونه کاهش نیابد. هرچقدر دمای قالب و سرعت تزریق بیشتر باشد، احتمال به‌جا ماندن علائم جریان روی قطعه کمتر می‌شود. مقدار عددی ضریب دوشکستی، مقدار فرورفتگی و تشکیل حفره روی سطح قطعه‌ها با کاربرد نوری با کاهش سرعت تزریق افزایش می‌یابد. می‌توان تنش باقی‌مانده در قطعه را با افزایش سرعت تزریق و تنظیم دمای قالب (متناسب با دمای گذار شیشه‌ای نمونه) حذف کرد. قالب گرم مانع از وارد شدن شوک سرمایی می‌شود که باعث القای شکنندگی در قطعه شده و آن را مستعد ترک‌خوردگی ناشی از تنش می‌سازد. فشار پشت تزریق نیز در محدوده ۲۷ MPa تا ۴۸ MPa

فرایندی کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در طراحی ماشین تزریق مراعات شود [۹۱، ۹۰].

۱. ماردان نباید از جنس فولاد زنگ‌نزن استاندارد، کم‌عمق و تک‌پره باشد، اما به‌گونه‌ای باید طراحی شده باشد تا اختلاط مذاب به بهترین شکل انجام شود. چون گرمای حاصل از نیروی برشی ماردان سبب نایکنواختی خواص نوری در قطعه می‌شود. بدین منظور، در قالب‌گیری قطعه‌هایی با کاربرد نوری از ماردان با نسبت طول به قطر بیشتر استفاده می‌شود تا اختلاط مذاب به‌خوبی انجام شود و نایکنواختی در خواص نوری به‌حداقل برسد.

۲. نسبت مطلوب فشرده‌سازی در محدوده ۲/۲ تا ۲/۵ قرار دارد. بیشتر بودن نسبت فشرده‌سازی باعث افزایش مقدار نیروی برشی وارد بر نمونه در ناحیه خوراک‌دهی دانه‌ها شده که به خرد شدن دانه‌ها منجر می‌شود.

۳. سرعت چرخش ماردان در محدوده متوسط تا سریع یعنی در دامنه ۱۵۰-۵۰ rpm تنظیم می‌شود و با قطر ماردان نسبت معکوس دارد.

۴. جذب بسیار کم رطوبت در کوپلیمرهای اولفینی حلقوی باعث بی‌نیازی از تعبیه ناحیه تخلیه بر بشکه (barrel) و خشک‌سازی اولیه دانه‌ها می‌شود، اما در صورت ضرورت می‌توان فرایند خشک‌کردن را در دمایی حدود ۵۰°C کمتر از دمای خمش کوپلیمرهای اولفینی حلقوی زیر بار به مدت تقریبی ۲ h انجام داد.

۵. بهتر است، افشانک دستگاه از نوع باز و مدخل ورودی از نوع لبه‌ای باشد تا تنش برشی وارد بر قطعه در این ناحیه کمتر شود. مدخل در ضخیم‌ترین ناحیه قطعه تعبیه می‌شود و مقدار آن به‌اندازه ۶۰٪ ضخامت دیواره تعیین می‌شود.

۶. هرگاه دمای گذار شیشه‌ای کوپلیمر بیش از ۱۴۰°C باشد، از سامانه گرمایش روغنی برای کنترل دمای قالب استفاده می‌شود، اما در دمای کمتر از ۱۴۰°C گرمایش به‌کمک آب ایجاد می‌شود.

۷. برای اکثر قطعه‌ها به‌دلیل اهمیت خواص نوری باید تمام اجزای قالب از فولاد زنگ‌نزن کاملاً صیقلی ساخته شوند تا از ایجاد نقص یا نایکنواختی روی سطح قطعه نهایی جلوگیری شود.

۸. به‌دلیل اهمیت خواص نوری در قطعه‌های ساخته‌شده از کوپلیمرهای اولفینی حلقوی و جلوگیری از چسبندگی قطعه به قالب، زاویه خروج از قالب تا حد امکان بزرگ (۵-۲) در نظر گرفته می‌شود.

۹. در انواع کوپلیمرهای اولفینی حلقوی قابل استفاده در فرایند قالب‌گیری تزریقی شاخص جریان مذاب معمولاً در بازه ۱۰ g/min - ۵۶-۱ در دمای ۲۶۰°C است.

۱۰. در فرایند قالب‌گیری تزریقی اندازه یک ضرب ماشین و

مکانیکی ترد شیشه باعث می‌شود، همواره امکان شکستن بسته‌بندی‌های دارویی از این جنس هنگام تولید، حمل‌ونقل یا نگهداری در دمای کم وجود داشته باشد که سبب از بین رفتن محصول دارویی می‌شود.

توسعه مواد پلیمری جدید و گسترش فناوری‌های لازم در تولید و فرایند پلیمرها زمینه‌ساز برطرف شدن بیشتر ویژگی‌های نامطلوبی شده است که در گذشته مانع از کاربرد پلاستیک‌ها به‌عنوان ظروف بسته‌بندی اولیه داروها شده بود. اولین تحول جدی در این زمینه زمانی رخ داد که کوپلیمرهای جدیدی از خانواده پلی‌استرها یعنی هم‌خانواده‌های پلی‌اتیلن ترفتالات) به‌عنوان بطری برای بسته‌بندی محلول‌های دارویی عرضه شدند و بدون نقطه ضعف ویژه پلی‌اولفین‌ها یعنی نفوذپذیری نامناسب در برابر گاز بودند و بدین ترتیب مانع ذهنی در برابر کاربرد پلیمرها به‌عنوان بسته‌بندی اولیه داروها شکسته شد. گام‌های بعدی مانند عرضه لوله‌های کامپوزیتی برای بسته‌بندی محصولات نیمه‌جامد پوستی، فیلم‌های پلیمری قابل گرمایش‌دهی برای قالب‌گیری شفاف یا کاربرد پلی‌اولفین‌ها به‌صورت بادی تزریقی یا فیلم‌های چندلایه در بسته‌بندی اولیه محلول‌های تزریقی با حجم زیاد باقی‌مانده آن موانع ذهنی را تا حد زیادی از بین برده و اکنون این سؤال مطرح است که اگر چالش‌های قبلی با توسعه مواد و فرایندهای پلیمری جدید حل شده چرا نتوان پلاستیک‌هایی مانند کوپلیمرهای اولفینی حلقوی را به‌عنوان بسته‌بندی اولیه به‌جای شیشه در ساخت سرنگ‌های از پیش پر شده به‌کار گرفت؟ از این‌رو، کاربرد ظروف پلاستیکی به‌عنوان ویال یا سرنگ روندی است که در صنعت داروسازی و تجهیزات پزشکی در حال توسعه روزافزون است، چون نه تنها مشکلات پیش‌گفته ناشی از کاربرد شیشه را در پی ندارد، بلکه با تغییراتی که در فرایند تولید محصول ایجاد می‌کند، به محصولی اقتصادی‌تر و با کیفیت مطلوب‌تر نیز منتهی خواهد شد. این روند رو به رشد باعث شده است، پلاستیک‌ها به‌طور بسیار گسترده به‌عنوان ماده اولیه در طراحی و ساخت بسته‌بندی اولیه محصولات دارویی کاربرد پیدا کنند در حدی که در مقایسه با شیشه و سایر مواد به بازاری در حد ۶۱٪ مصرف جهانی تبدیل شده است. از این میان بیشترین مصرف به پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و کوپلیمرهای اولفینی حلقوی اختصاص یافته است.

هرچند به‌طور کلی کاربرد کوپلیمرهای اولفینی حلقوی نسبت به سایر پلی‌اولفین‌هایی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن هنوز بسیار کمتر است، اما باید توجه داشت، این مواد در مقایسه با سایر انواع گفته‌شده به‌تازگی و از دهه ۱۹۹۰ به‌صورت تجاری به بازار عرضه شده‌اند و فرایند توسعه محصولات دارویی حتی در حد محصولی مانند سرنگ از پیش پر شده و آماده مصرف در کاربردهای دارویی از نظر زمانی

تنظیم می‌شود. فشار برگشتی نیز در حد ۲۰٪ تا ۳۰٪ فشار بیشینه ماشین در نظر گرفته می‌شود تا از مشکلاتی مانند تشکیل حباب و کدر شدن نمونه جلوگیری شود [۹۰، ۹۱، ۹۳].

۷- کاربردهای کوپلیمرهای اولفینی حلقوی

به‌عنوان بسته‌بندی اولیه، شیشه اولین گزینه برای محصولات دارویی به‌ویژه محصولات دارویی تزریقی بوده و هست. شفافیت، نفوذناپذیری نسبت به گاز و رطوبت و بی‌اثر بودن نسبی (از نظر شیمیایی) از مهم‌ترین دلایل انتخاب شیشه است. اما، شیشه در همه موارد بهترین انتخاب برای هر محصول دارویی از جمله محصولات با منشأ زیستی (پپتیدها، پروتئین‌ها، پادتن‌ها و ...) یا شیمیایی نیست. افزون بر این، ناخالصی‌هایی از نوع اکسید فلزات قلیایی و فلزات سنگین در ساختار شیمیایی شیشه وجود دارند که ضمن نشت به محصول دارویی و ایجاد خطر از لحاظ ایمنی محصول می‌توانند فرایندهای تخریبی را نیز در محصول دارویی کاتالیز کنند و باعث کاهش کارایی محصول یا ایجاد مشکلاتی در ایمنی محصول شوند. شایان ذکر است، در شرایط قلیایی امکان ورقه‌ای شدن و جدا شدن لایه‌هایی از شیشه و ورود آن به محصول دارویی وجود دارد. با توجه به ماهیت وابسته به زمان بسیاری از این پدیده‌ها همواره باید توجه داشت، نگهداری بلندمدت دارو در ویال (vial)، ظرف کوچک شیشه‌ای یا پلاستیکی که ویژه نگهداری دارو بوده، دشوار و با پیچیدگی‌های فراوان از نظر ایمنی و کارایی محصول دارویی همراه است.

جذب سطحی اجزای محصول دارویی بر سطح داخلی ظروف شیشه‌ای به‌ویژه پروتئین‌ها و پپتیدها پیچیدگی دیگری بر سر راه کاربرد شیشه به‌عنوان بسته‌بندی اولیه است که به‌از دست رفتن خواص درمانی محصول دارویی منتهی می‌شود، چه کاربری این محصولات تزریقی به‌صورت ویال یا سرنگ‌های شیشه‌ای از پیش پر شده بسته‌بندی شده باشد. حرکت پیستون بر سطح بشکه در همه انواع سرنگ با اعمال لایه نازکی از روغن سیلیکون بر سطح داخلی بشکه آسان شده است. شاید در سرنگ‌های یک‌بارمصرف به‌دلیل زمان کوتاه تماس دارو با بدنه سرنگ بتوان چالش ورود سیلیکون به محصول دارویی تزریق شده را ناچیز در نظر گرفت، اما این زمان به‌دلیل مجاورت محصول دارویی با دیواره سرنگ از زمان تولید تا انقضا یا تزریق در سرنگ‌های از پیش پر شده بسیار طولانی خواهد بود. به همین دلیل پایداری محصولات دارویی به‌دلیل قابلیت نشت و مهاجرت سیلیکون و تنگستن در سرنگ‌های از پیش پر شده شیشه‌ای در معرض آسیب قرار دارد. صرف نظر از همه دشواری‌های پیش‌گفته، رفتار

تجهیزات پزشکی و داروسازی نیز تابع همین روند بوده و نه تنها این جایگزینی از گذشته شروع شده بلکه هنوز نیز کشش شایان توجهی در ادامه روند گذشته دیده می‌شود. ایده جایگزینی شیشه با پلیمر در صنعت سرنگ‌سازی به‌ویژه با هدف توسعه سرنگ‌های از پیش پُر شده دارویی مثالی از تداوم این روند صنعتی بوده که برآیند نیازهای مختلفی از جانب صنعت پزشکی و سازمان‌های نظارتی است. این تقاضاها از نیاز به کاهش مصرف انرژی در فرایند تولید، ثبات ابعادی، کاهش وزن (کاهش هزینه‌های حمل‌ونقل) و خلاصی از شکنندگی (کاهش ضایعات در طول چرخه عمر محصول) شروع شده و به موضوعات مرتبط با ایمنی مصرف‌کننده مانند زیست‌سازگاری، نبود تراوایی در برابر رطوبت و بخار آب، عاری شدن (یا کاهش نیاز) به سیلیکونی کردن سطح داخلی سرنگ یا خلاصی از ذرات جدا شده و یون‌های قابل استخراج از سرنگ‌های شیشه‌ای امتداد می‌یابد. به جز در موارد معدودی مانند ژاپن که تولید و کاربرد پلی‌متیل پنتن رواج دارد، در سایر کشورهای جهان از انواع پلی‌پروپیلن (در ترکیب با مواد افزودنی کنترل‌کننده بلورینگی) در ساخت سرنگ‌های معمول زیرجلدی استفاده می‌شود. این گزینه‌های قدیمی در نهایت توسعه خود، از نظر خواص نوری نیز قابلیت کاربرد به‌عنوان سرنگ‌های از پیش پُر شده را ندارند، چون این بخش از صنعت حاصل هم‌پوشانی صنعت تجهیزات پزشکی و داروسازی بوده که باعث حاکمیت الزام‌های جدیدی شده است که برآورده شدن آن‌ها به گزینه‌های پلیمری جدیدی نیاز دارد، از جمله الزام به شفافیت سرنگ در حدی که آزمون رویت ذرات معلق در محلول دارویی پُر شده در سرنگ با قابلیت اعتبارسنجی امکان‌پذیر باشد. در این میان هر چند کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در مقایسه با سایر پلیمرهای مهندسی از نظر قدمت توسعه و کاربرد گروه نسبتاً جدیدتری از پلیمرهای گرمانرم به‌شمار می‌آیند، اما به غیر از برخورداری از ویژگی‌های ذاتی پلیمرها مانند عدم شکنندگی یا چگالی کمتر و ویژگی‌های تریبولوژیکی مطلوب‌تر (در مقایسه با شیشه) این ویژگی‌های نوری آن‌هاست که قابلیت رقابت با شیشه را دارد. پیش از این کاربردهای پزشکی این پلیمرها با در نظر داشتن موضوع‌های مرتبط با روش تهیه، ساختار، شکل‌شناسی و فراوری به‌صورت جامع مرور نشده است و این مقاله در صدد پر کردن این خلأ در ادبیات علمی مرتبط با این موضوع بود، چون بدون توجه به همه جنبه‌های مختلف در این زمینه نمی‌توان مدعی یافتن گزینه صحیحی برای برطرف کردن نیاز پیش‌گفته شد. به‌عنوان مثال، می‌توان با چالش‌های موجود در فرایند قالب‌گیری تزریقی پلی‌کربنات از نظر شرایط فرایندی و نیاز به انرژی بیشتر در مقایسه با کوپلیمرهای اولفینی حلقوی اشاره کرد که باعث شده است، پلی‌کربنات‌ها نیز

بسیار طولانی است. حتی اگر مدت زمان لازم برای ورود این مواد و بسته‌بندی‌های ساخته‌شده از آن‌ها به دارونامه‌ها (pharmacopoeia) نیز در نظر گرفته نشود، حتماً این محصولات باید روند پیچیده نظارتی مرسوم در سازمان‌های غذا و دارو در سطح جهان را با موفقیت بگذرانند که به طولانی‌تر شدن این مسیر می‌افزاید. قیمت بیشتر کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در مقایسه با سایر پلی‌اولفین‌ها عامل بعدی دشوارکننده این فرایند بوده که باعث محدود کردن بازار تجاری این مواد و در نهایت وجود تعداد محدودی از انواع و تولیدکنندگان این ماده شده است. این انواع محدود خود در دو گروه قرار می‌گیرند و تنها در کاربردهای ویژه به کار می‌روند:

- انواعی با خواص نوری بسیار خوب که امروزه بیشتر در محصولاتی مانند ابزارهای ذخیره‌سازی اطلاعات با روش نوری استفاده می‌شوند. از جمله این محصولات می‌توان به ابزارهای ذخیره‌سازی نوری داده مانند SACD، DVD، CD-ROM، CD، عدسی دوربین‌های موبایل یا سایر دوربین‌های دیجیتال، عدسی دستگاه پخش CD، تجهیزات و ماشین‌های اداری مانند دستگاه فتوکپی، منشورها و آینه‌ها اشاره کرد. از کاربردهای داروسازی و آزمایشگاهی نیز می‌توان به ساخت ویال‌ها، سایر ظروف بسته‌بندی و سرنگ‌های از پیش پُر شده شفاف برای بسته‌بندی اولیه محصولات دارویی، ابزارهای پزشکی و لوازم آزمایشگاهی تشخیصی یک‌بارمصرف اشاره کرد.

- انواعی که برای کاربردهای عمومی توسعه یافته‌اند و از نظر مدول و دمای خمشی گرمایی نیز با یکدیگر متفاوت هستند و در صنعت الکترونیک یا بسته‌بندی کاربرد دارند [۱۳، ۹۰، ۹۴]. هم اکنون تنها شرکت Gerresheimer سرنگ از پیش پُر شده و ویال از جنس کوپلیمرهای اولفینی حلقوی، شرکت Scott Pharma محصولی با نام Scott Topas (سرنگ از پیش پُر شده) و شرکت Merit Medical سرنگ از جنس پلیمرهای اولفینی حلقوی را تولید و به بازار عرضه می‌کنند، اما با احتمال زیاد این الگو به سرعت در آینده گسترش خواهد یافت و از همین رو باید صنایع بالادست در صنعت پتروشیمی و تولیدکنندگان محصولات پلیمری در پایین‌دست آماده وقوع این تحولات در آینده نزدیک باشند.

۸- نتیجه‌گیری

در جهانی که از حدود یک‌صد سال پیش شاهد گسترش کاربرد مواد پلیمری بوده و پلیمرها یا مواد کامپوزیتی بر پایه آن‌ها در بسیاری موارد جایگزین انواع فلزات و سرامیک‌ها شده‌اند، صنعت

تولید بسته‌بندی‌های دارویی از قبیل بلیسترها (blister)، کاربردهای تشخیصی پزشکی، عدسی‌های تماسی چشمی و توسعه ابزارهای میکروفلوئیدیک یک‌بارمصرف خواهد شد. به‌عنوان مثال انتظار می‌رود، شفافیت در برابر نور در دامنه فرابنفش تا مرئی و نیز مقاومت در برابر حلال‌های آلی قطبی بتواند باعث توسعه کاربرد کوپلیمرهای اولفینی حلقوی در ساخت پلیت‌های میکروتیتر مصرفی در فرایندهای تشخیصی، لوله‌های آزمایش، کووت‌های خاص و ظروف مصرفی در پایش واکنش‌های زیست‌شیمیایی شود. چنین دامنه‌ای از کاربردهای جدید و جایگزینی مواد پیشین دلیلی برای تخمین‌های موجود برای رشد بازار مصرف این پلیمرها در سطح جهانی حداقل تا سال ۲۰۳۱ و البته ضرورت توسعه کاربرد و تولید آن‌ها در کشور است.

۹- مراجع

1. Trombley K.F., *Cyclic Olefin Copolymer: An Alternative Plastic Film for Pharmaceutical Blister Packages*, MSc Degree Thesis, Department of Packaging Science College of Applied Science and Technology, Rochester Institute of Technology Rochester, New York, 2001.
2. Mlejnek P., *Cycloolefin Copolymers: Processing, Properties Application*, Bachelor Thesis, TBU in Zlin, Faculty of Technology, 2007.
3. Jongsomjit B., Behaviours of Ethylene/Norbornene Copolymerization with Zirconocene Catalysts, *Iran. Polym. J.*, **14**, 559-564, 2005.
4. Forsyth J.F., Thermal and Dynamic Mechanical Behavior of Ethylene/Norbornene Copolymers with Medium Norbornene Contents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2159-2165, 2001.
5. Shakeri E., Mortazavi M.M., Ahmadjo S., and Zohuri G.H., Comparison of Mono and Dinuclear α -Imine Ni-Based Catalysts for Synthesis of Polynorbornene and Its Microstructure Study, *J. Macromol. Sci., Part A*, **57**, 837-843, 2020.
6. Shakeri E., Mortazavi M.M., Ahmadjo S., and Zohuri G.H., Synthesis and Gas Permeation of Polynorbornene by Dinuclear α -Diimine Ni-Based Catalysts: Experimental and Quantum Chemistry Modeling, *J. Polym. Res.*, **29**, 201-210, 2022.
7. Mansouri S., Omidvar M., Mortazavi S.M.M., and Ahmadjo S., 5-Ethylidene-2-norbornene Polymerization by Alpha-Diimine Nickel Catalyst: A Revealing Insight into the Pivotal Function of Binuclear and Mononuclear Catalyst Structure in Tailoring Polymer Architecture, *Macromol. React. Eng.*, **16**, 2100052, 2022.
8. Mansouri S., Omidvar M., Soleimannezhad A., Shakeri E., Mortazavi S.M.M., and Ahmadjo S., Copolymerization of Cyclic Monomers by Nickel α -Diimine Catalysts: Catalyst Structure, Polymer Characterization, *J. Polym. Res.*, **29**, 409-420, 2022.
9. Soleimannezhad A., Mortazavi M.M., Ahmadjo S., Mansouri S., and Rashedi R., Study on Polymerization Conditions in Homo and Copolymer Syntheses of Norbornene/1-Hexene with Nickel-Based Late Transition Metal Catalyst, *Iran. Polym. J.*, **31**, 237-245 2022.
10. Dougnac V.N., Peoples B.C., Rabagliati F.M., Galland G.B., and Quijada R., Study on the Copolymerization of Propylene with Norbornene Using Metallocene Catalysts, *Polym. Bull.*, **69**, 925-935, 2012.
11. Boggioni L. and Tritto I., State of the Art of Cyclic Olefin Polymers, *MRS Bull.*, **38**, 245-251, 2013.
12. Sastri V.R., *Plastics in Medical Devices. Properties, Requirements and Applications*, William Andrew, USA, 2010.
13. O'Neil C.E., Taylor S., Ratnayake M., Pullagurla S., Singh V., and Soper S.A., Characterization of Activated Cyclic Olefin Copolymer: Influence of the Ethylene/Norbornene Content on the Physicochemical Properties, *Analyst*, **141**, 1-30, 2016.
14. Hou Y., Ma R., Gao J., and Bao F., Recent Progress in the Vinylic Polymerization and Copolymerization of Norbornene Catalyzed by Transition Metal Catalysts, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **49**, 249-287, 2009.
15. Nunes P.S., Ohlsson P.D., Ordeig O., and Kutter J.P., Cyclic

- Olefin Polymers: Emerging Materials for Lab-on-a-Chip Applications, *Microfluid. Nanofluidics*, **9**, 145-161, 2010
16. Lamonte R.R. and McNally D., Cyclic Olefin Copolymers, *Adv. Mat. Proce.*, **159**, 33-36, 2001.
 17. Shin J.Y., Park J.Y., Liu C., He J., and Kim S.C., Chemical Structure and Physical Properties of Cyclic Olefin Copolymers, *Pure Appl. Chem.*, **77**, 801-814, 2005.
 18. TOPAS Advanced Polymers, Data Sheet for Injection Molding Grade for Optical Applications, TOPAS® 5013S-04, <http://www.topas.com>, Available in June 17, 2014.
 19. Experts by IHS Markit, <https://experts.ihsmarkit.com>, Available in February 23, 2023.
 20. Truett W.L., Johnson D.R., Robinson I.M., and Montague B.A., Polynorbornene by Coordination Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2337-2340, 1960.
 21. Jamjah R., Zohuri G.H., Masnadi M., Ahmadjo S., and Nekoomanesh M., Syndiotactic Polymerization of Styrene: Study of Catalyst Components and Polymerization Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2216-2221, 2006.
 22. Masnadi M., Jamjah R., Ahmadjo S., and Nekoomanesh M., Synthesis and Characterization of Cyclopentadienyl Titanium Trichloride and Indenyl Titanium Trichloride, Monocyclic Titanium Trihalide Complexes, *Syn. React. Inorg. Met. Org. Nan. Met. Chem.*, **36**, 543-547, 2006.
 23. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., and Ahmadi M., Ethylene Homo- and Copolymerization Using a Bis-IndZrCl₂ Metallocene Catalyst: Structural Composition Distribution of the Copolymer, *Macromol. React. Eng.*, **3**, 263-270, 2009.
 24. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., and Ahmadi M., Copolymerization of Ethylene/ α -Olefins Using Bis(2-phenylindenyl)Zirconium Dichloride Metallocene Catalyst: Structural Study of Comonomer Distribution, *Polym. Int.*, **59**, 1258-1265, 2010.
 25. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., Mortazavi M.M., and Naderi G., Terpolymerization of Ethylene/Propylene/Diene Monomers Using (2-PhInd)₂ZrCl₂ Metallocene Catalysts, *Macromol. React. Eng.*, **4**, 707-714, 2010.
 26. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Mortazavi M.M., Synthesis of (Ind)₂ZrCl₂ Catalyst for Copolymerization of Ethylene and Propylene: Parameters Effect on Productivity, *Iran. J. Polym. Sci. Techol. (Persian)*, **23**, 379-386, 2011.
 27. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Mortazavi M.M., Zohuri G.H., Ahmadi S., and Bolandi S., Indirect Synthesis of Bis(2-PhInd)ZrCl₂ Metallocene Catalyst, Kinetic Study and Modeling of Ethylene Polymerization, *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 249-256, 2011
 28. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., and Nekoomanesh M., Comparative Study of Copolymerization and Terpolymerization of Ethylene/Propylene/Diene Using Metallocene Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 1838-1846, 2011.
 29. Mahdavi H., Badieli A., Zohuri G.H., Rezaee A., Jamjah R., and Ahmadjo S., Homogeneous Polymerization of Ethylene Using an Iron-Based Metal Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1517-1522, 2007.
 30. Zohuri G.H., Damavandi S., Dianat E., Sandaroods R., and Ahmadjo S., Late Transition Metal Catalyst Based on Cobalt for Polymerization of Ethylene, *Int. J. Polym. Mat.*, **60**, 776-786, 2011.
 31. Arabi H., Ghafari M., Zohuri G.H., Damavandi S., and Ahmadjo S., Polymerization of Ethylene Using α -Diimine Nickel Catalyst, *Iran. J. Polym. Sci. Techol. (Persian)*, **26**, 327-335, 2013.
 32. Damavandi S., Zohuri G.H., Sandaroods R., and Ahmadjo S., Novel Functionalized Bis(imino)Pyridine Cobalt(II), *J. Polym. Res.*, **19**, 9796-9800, 2012.
 33. Damavandi S., Sandaroods R., Zohuri G.H., and Ahmadjo S., A Novel Multicomponent Zr-Catalyzed Synthesis of Functionalized Pyrano[3,2-b]Pyrrole Derivatives, *Res. Chem. Int.*, **40**, 307-315, 2014.
 34. Shamekhi M.A., Damavandi S., Zohuri G.H., Ahmadjo S., and Sandaroods R., Synthesis of High Molecular Weight Polyethylene Using FI Catalyst, *Polyolefins J.*, **1**, 25-32, 2014.
 35. Avar S., Mortazavi S.M.M., Ahmadjo S., and Zohuri G.H., α -Diimine Nickel Catalyst for Copolymerization of Hexene and Acrylate Monomers Activated by Different Cocatalysts, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**, 4238, 2018.
 36. Vougioukalakis G.C., Stamatopoulos I., Petzetakis N., Raptopoulou C.P., Psycharis V., and Terzis A., Controlled Vinyl-Type Polymerization of Norbornene with a Nickel(II) Diphosphinoamine Methylaluminumoxane Catalytic System, *J. Polym. Sci.*, **47**, 5241-5250, 2009.
 37. Hong M., Cui L., Liu S., and Li Y., Synthesis of Novel Cyclic Olefin Copolymer (COC) with High Performance via Effective Copolymerization of Ethylene with Bulky Cyclic Olefin,

- Macromolecules*, **45**, 5397-5402, 2012.
38. Hasan T., Ikeda T., and Shiono T., Homo- and Copolymerization of Norbornene Derivatives with Ethene by Ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium Activated with Methylaluminoxane, *J. Polym. Sci.*, **45**, 4581-4587, 2007.
 39. Liu Y., Ouyang M., He X., Chen Y., and Wang K., Novel Ni and Pd(benzocyclohexan-ke-tonaphthylimino) Complexes for Copolymerization of Norbornene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 216-223, 2013.
 40. Feng Q., Chen D., Feng D., Jiao L., Peng Z., and Pei L., Vinyl Polymerizations of Norbornene Catalyzed by Nickel Complexes with Acetoacetamide Ligands, *Appl. Organomet. Chem.*, **28**, 32-37, 2014.
 41. Huo P., Liu W., He X., and Mei G., Vinylic Copolymerization of Norbornene and Higher 1-Alkene with Three-Dimensional Geometry Binickel Catalyst, *J. Polym. Res.*, **22**, 194, 2015.
 42. Zeng Y., Mahmood Q., Zhang Q., Liang T., and Sun W.H., Vinyl Homo/Copolymerization of Norbornene and Ethylene Using Sterically Enhanced 1,2-Bis(arylimino)Acenaphthene-Palladium Precatalysts, *J. Polym. Sci.*, **56**, 922-930, 2018.
 43. Das S., Subramaniyan V., and Mani G., Nickel(II) and Palladium(II) Complexes Bearing an Unsymmetrical Pyrrole-Based PNN Pincer and Their Norbornene Polymerization Behaviors versus the Symmetrical NNN and PNP Pincers, *Inorg. Chem.*, **58**, 3444-3456, 2019.
 44. Harakawa H., Okabea M., and Nomura K., The Synthesis of Cyclic Olefin Copolymers (COCs) by Ethylene Copolymerizations with Cyclooctene, Cycloheptene, and with Tricyclo[6.2.1.0(2,7)] undeca-4-ene: The Effects of Cyclic Monomer Structures on Thermal Properties, *Polym. Chem.*, **11**, 5590-5600, 2020.
 45. Galan N.J., Burroughs J.M., Maroon C.R., Long B.K., and Brantley J.N., Vinyl-Addition Polymerizations of Cycloallenes: Synthetic Access to Congeners of Cyclic-Olefin Polymers, *Polym. Chem.*, **11**, 5578-5581, 2020.
 46. Wang Z., Shu X., Zhang H., Gao L., Li Y., and Cai Z., Synthesis of 1,2-Bis(imidazolidin-2-imine)Benzene Nickel Complexes and Their Application for Norbornene (co)Polymerization with Styrene, *Eur. Polym. J.*, **150** 110426, 2021.
 47. Zhang R., Kim E.S., Romero-Diaz S., Wang X., Huang G., Li A., Yang Y., and Lee P.C., Cyclic Olefin Copolymer Foam: A Promising Thermal Insulation Material, *Chem. Eng. J.*, **409**, 12825, 2021.
 48. Ahmadjo S., Arabi H., Zohuri G.H., Nekoomanesh M.M., Nejabat G.H., and Mortazavi M.M., Preparation of Ethylene/ α -Olefins Copolymers Using (2-RInd)₂ZrCl₂/MCM-(R:Ph,H) Catalyst, Microstructural Study, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **116**, 417-426, 2014.
 49. Pourtaghi-Zahed H., Zohuri G.H., and Ahmadjo S., Unique Microstructure Analysis of Ethylene-Propylene Copolymer Synthesized Using Catalytic System Based on α -Diimine Nickel Complexes: A Comparative Study by ¹³CNMR Technique, *Polym. Res.*, **21**, 365-375, 2014.
 50. Damavandi S., Samadieh N., Ahmadjo S., Etemadinia Z., and Zohuri G.H., Novel Ni-Based FI Catalyst for Ethylene Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **64**, 118-125, 2015.
 51. Khoshsefat M., Zohuri G.H., Ramezani N., Ahmadjo S., and Haghpanah M., Polymerization of Ethylene Using a Series of Binuclear and a Mononuclear Ni (II)-Based Catalysts, *J. Polym. Sci.*, **54**, 3000-3011, 2016.
 52. Khoshsefat M., Ahmadjo S., Mortazavi M.M., Zohuri G.H., and Soares J.P.B., Synthesis of Low to High Molecular Weight Poly(1-hexene); Rigid/Flexible Structures in a Di- and Mononuclear Ni-Based Catalyst Series, *New. J. Chem.*, **42**, 8334-8337, 2018.
 53. Khoshsefat M., Dechal A., Ahmadjo S., Mortazavi M.M., Zohuri G.H., and Soares J.P.B., Synthesis of Poly(α -olefins) Containing Rare Short Chain Branches by Dinuclear Ni-Based Catalysts, *New. J. Chem.*, **42**, 18288-18296, 2018.
 54. Khoshsefat M., Dechal A., Ahmadjo S., Mortazavi M.M., Zohuri G.H., and Soares J.P.B., Cooperative Effect through Different Bridges in Nickel Catalysts for Polymerization of Ethylene, *Appl. Organomet. Chem.*, **33**, 4929, 2019.
 55. Maddah Y., Ahmadjo S., Mortazavi M.M., Sharif F., Hassanian-Moghaddam D., and Ahmadi M., Control Over Branching Topology by Introducing a Dual Catalytic System in Coordinative Chain Transfer Polymerization of Olefins, *Macromolecules*, **53**, 4312-4322, 2020.
 56. Khoshsefat M., Dechal A., Ahmadjo S., Mortazavi M.M., Zohuri G.H., and Soares J.P.B., Zn-Assisted Cooperative Effect for Copolymers Made by Hetero Dinuclear Fe-Ni Catalyst, *Chem. Cat. Chem.*, **12**, 5809-5818, 2020.
 57. Janiak C. and Lassahn P.L., Metal Catalysts for the Vinyl Polymerization of Norbornene., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **166**, 193-209, 2001.
 58. Sato Y., Nakayama Y., and Yasuda H., Controlled Vinyl-Addition-Type Polymerization of Norbornene Initiated by

- Several Cobalt Complexes Having Substituted Terpyridine Ligands, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 744-750, 2004.
59. Bao F., Lü X., Qiao Y., Gui G., Gao H., and Wu Q., Nickel and Cobalt Complexes Bearing β -Ketoamine Ligands: Syntheses, Structures and Catalytic Behavior for Norbornene Polymerization, *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 957-963, 2005.
 60. Chen J., Huang Y., Li Z., Zhang Z., Wei C., Lan T., and Zhang V., Syntheses of Iron, Cobalt, Chromium, Copper and Zinc Complexes with Bulky Bis(Imino)Pyridyl Ligands and Their Catalytic Behaviors in Ethylene Polymerization and Vinyl Polymerization of Norbornene, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **259**, 133-141, 2006.
 61. Blank F. and Janiak C., Metal Catalysts for the Vinyl/ Addition Polymerization of Norbornene, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 827-861, 2009.
 62. Thansandote P., Chong E., Feldmann K., and Lautens M., Palladium-Catalyzed Domino C-C/C-N Coupling Using a Norbornene Template: Synthesis of Substituted Benzomorpholines, Phenoxazines, and Dihydrodibenzoxazepines, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 3495-3498, 2010.
 63. Boggioni L. and Tritto I., *Polyolefins with Cyclic Comonomers, Polyolefins 50 Years after Ziegler Natta II*, Springer Berlin, Heidelberg, 117-141, 2013.
 64. Lago W.S.R. and Ahoussou A.P., Physico-chemical Ageing of Ethylene-Norbornene Copolymers: A Review, *J. Mater. Sci.*, **52**, 6879-6904, 2017.
 65. Sarttori G., Ciampeli F., and Cameli N., Polymerization of Norbornene, *Chim. Ind.*, **45**, 1478-1482, 1963.
 66. Kaminsky W., New Polymers by Metallocene Catalysis, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907-3945, 1996.
 67. Kaminsky W., Bark A., and Arndt M., New Polymers by Homogenous Zirconocene/Aluminoxane Catalysts, *Makromol. Chem. Macromol. Sym.*, **47**, 83-93, 1991.
 68. Wu Q. and Lu Y., Synthesis of a Soluble Vinyl-Type Polynorbornene with a Half-Titanocene/Methylaluminoxane Catalyst, *J. Polym. Sci.*, **40**, 1421-1425, 2002.
 69. Jung H.Y., Hong S.D., Jung M.W., Lee H., and Park Y.W., Norbornene Copolymerization with α -Olefins Using Methylene-Bridged Ansa-Zirconocene, *Polyhedron*, **24**, 1269-1273, 2005.
 70. Shiono T., Sugimoto M., Hasan T., Cai Z., and Ikeda T., Random Copolymerization of Norbornene with Higher 1-Alkene with Ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium Catalyst, *Macromolecules*, **41**, 8292-8294, 2008.
 71. Manteghi A., Arabi H., and Jahani Y., Synthesis, Characterization, Rheological and Thermal Behavior of Metallocene Ethylene-Norbornene Copolymers with Low Norbornene Content Using Pentafluorophenol Modified Methylaluminoxane, *Polym. Int.*, **64**, 900-906, 2015.
 72. Tritto I., Boggioni L., Zetta L., Provasoli A., and Ferro D.R., Influence of Diethyl Zinc on Ethylene-Norbornene Copolymerization, *Macromolecules*, **33**, 8931-8936, 2000.
 73. Gao Y.H. and Qing W., Bis(6-Ikylxoimine) Titanium-MAO Catalyst, *Sci. Chin. Chem.*, **53**, 1634-1640, 2010.
 74. Xing Y., Chen Y., He X., and Nie H., Nickel(II) Complexes Bearing the Bis(β -ketoamino) Ligand for the Copolymerization of Norbornene with a Higher 1-Alkene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 1323-1332, 2012.
 75. Liu Y., Ouyang M., He X., Chen Y., and Wang K., Novel Ni and Pd (benzocyclohexan-ke-tonaphthylimino)₂ Complexes for Copolymerization of Norbornene with Octene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 216-223, 2013.
 76. He X., Deng Y., Han Z., Yang Y., and Chen D., Highly Symmetric Single Nickel Catalysts Bearing Bulky Bis(α -diimine) Ligand: Synthesis, Characterization, and Electron-Effects on Copolymerization of Norbornene with 1-Alkene at Elevated Temperature., *J. Polym. Sci.* **54**, 3495-3505, 2016.
 77. Mortazavi S.M.M., Galland G.B., Khonakdar H., Ahmadjo S., and Hayati S., Effect of Chain Transfer Agent on Microstructure and Thermal Properties of Cyclic Olefin Copolymer with Low Comonomer Content, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **147**, 13341-13350, 2022.
 78. McKeen L., *The Effect of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers*, William Andrew, 3rd ed., 235-267, 2018.
 79. Bundgaard F. and Geschke O., Rapid Prototyping Tools and Methods for All-Topas Cyclic Olefin Copolymer Fluidic Microsystems, *J. Mech. Eng. Sci.*, **220**, 1625-1632, 2006.
 80. Khanarian G., Optical Properties of Cyclic Olefin Copolymers, *Optic. Eng.*, **40**, 1024-1029, 2001.
 81. TOPAS Advanced Polymers, Medical Applications, <http://www.topas.com>, Available in October 2014.
 82. Liu C., Sun X., Zhang J., and He J., Thermal Degradation Studies of Cyclic Olefin Copolymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 197-205, 2003.
 83. Scrivani T., Perez E., and Perena J.M., Stress-Strain Behaviour, Microhardness, and Dynamic Mechanical Properties of a Series

- of Ethylene-Norbornene Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2547-2553, 2001.
84. Nielsen K., Rasmussen H.K., Adam A.J.L., Planken P.C.M., Bang O., and Jepsen P.U., Bendable, Low-Loss Topas Fibers for the Terahertz Frequency Range, *Opt. Express.*, **17**, 8592-8601, 2009.
85. Emiliyanov G., Jensen J.B., Bang O., Hoiby P.E., Pedersen L.H., Kjær E., and Lindvold L., Localized Biosensing with Topas Microstructured Polymer Optical Fiber, *Opt. Lett.*, **32**, 460-462, 2007.
86. Perl J., Shin J., Schumann J., Faddegon B., and Paganetti H., TOPAS: An Innovative Proton Monte Carlo Platform for Research and Clinical Applications, *Med. Phys.*, **39**, 6818-6837, 2012.
87. Li L., Gomes P.T., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., and Fan Z., Polymerisation of Norbornene Catalysed by Highly Active Tetradentate Chelated α -Diimine Nickel Complexes, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 367-374, 2011.
88. Patil A.O., Zushma S., Stibrany R.T., Rucker S.P., and Wheeler L.M., Vinyl-Type Polymerization of Norbornene by Nickel(II) Bisbenzimidazole Catalysts, *J. Polym. Sci.*, **41**, 2095-2106, 2003.
89. Liu C., Yu J., Sun X., Zhang J., and He J., Thermal Degradation Studies of Cyclic Olefin Copolymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 197-205, 2003.
90. TOPAS Advanced Polymers, Cyclic Olefin Copolymer (COC), <http://www.topas.com>, Available in April 2011.
91. Plastics Technology, How to Onjection Mold Cyclic Olefin Copolymers, <http://www.ptonline.com>, Available in 2016.
92. TOPAS Advanced Polymers, Processing Conditions for Injection Molding TOPAS®5013S-04, <http://www.topas.com/>, Available in 06.09.2013.
93. ZEON, Molding Guide, ZEONEX® 690R, <http://www.zeonex.com>, Available in February 2015.
94. DeGrazio, *Pharmaceutical Dosage Forms-Parenteral Medications: Plastic Packaging for Parenteral Drug Delivery*, 3rd ed., CRC, 2010.