

واژه‌های کلیدی:

غشا
هوشمند
دریچه
محرک

غشاهای دریچه هوشمند

علیرضا شاکری^۱، حسن صالحی^{۲*}، مسعود راستگار^۲

۱. دانشیار صنایع پلیمر، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲. دانشجوی دکتری شیمی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده ...

غشا و فرایندهای غشایی نقش مهمی در توسعه پایدار زمینه‌های بی‌شماری مانند انرژی، مدیریت زیست محیطی و سلامت انسان ایفا می‌کنند. با این حال، غیر قابل تغییر بودن اندازه منافذ و خواص سطح غشاهای تجاری، کاربرد موثر آن‌ها را محدود کرده است. به منظور ارتقای کارایی غشاهای تجاری، غشاهای جدیدی با الهام از غشای سلولی و با استفاده از ترکیب غشاهای معمول و مواد پاسخگو به عوامل تحریک خارجی به عنوان غشاهای هوشمند ساخته شده است. غشاهای با دریچه هوشمند، مزیت‌های بسیاری نسبت به غشاهای معمولی دارند. از جمله تنظیم نفوذپذیری و انتخاب پذیری بر اساس تغییر حالت "باز / بسته" دریچه‌ها در پاسخ به تحریک‌های محیطی. در این مقاله مروری به صورت خلاصه تحولات اخیر در زمینه غشاهای پاسخگو به تحریک‌های محیطی، از جمله رهیافت‌های طراحی و ساخت غشاهای هوشمند و همچنین کاربرد گسترده آن‌ها در زمینه‌های مختلف بررسی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Salehi.h@ut.ac.ir

۱ مقدمه

توسعه فرایندهای غشایی را هموار و فرصت‌های بسیاری برای توسعه کاربردهای فرایندهای غشایی ایجاد کند. در این غشاهای هوشمند در پاسخ به تحریک‌های محیطی، مانند دما، pH، یون‌ها و مولکول‌های خاص، نور و میدان مغناطیسی، ساختار دریچه‌های غشا برای تنظیم اندازه منافذ یا خواص سطح غشاها تغییر می‌کند. در نتیجه نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری نیز دستخوش تغییر می‌شود. چنین غشاهایی هم مزایای غشاهای متخلخل و هم غشاهای دریچه هوشمند را دارند. برای مثال وقتی که سطح غشا به وسیله باکتری، پروتئین یا سایر ترکیبات، دچار گرفتگی شده است، شار عبوری سیال را می‌توان با افزایش اندازه منافذ غشا تا حد قابل توجهی بهبود بخشید. در همین حال، خواص سطح غشا می‌تواند با تغییر ترشوندگی دریچه‌ها تنظیم شود. بنابراین برهم‌کنش و تمایل بین اجزای رسوب و سطح غشا برای کاهش یا حتی از بین بردن رسوب تغییر می‌کند [۴].

۲ رهیافت‌های تهیه غشاهای دریچه هوشمند

۱-۲ رهیافت‌های طراحی

غشای سلولی، الهام بخش فوق‌العاده‌ای برای دانشمندان به منظور توسعه غشاهای هوشمند است. غشای سلولی شامل دریچه‌های پاسخگو به تحریک‌های خارجی (دریچه هوشمند) است که می‌تواند به صورت انتخابی برای مواد خاص به منظور انتقال در سراسر سلول، باز یا بسته شود، به طوری که غلظت داخل سلولی و خارج سلولی ماده خاص برای حفظ فعالیت سلول تنظیم شود [۵]. این مدل‌های طبیعی، الهام بخش تلاش‌های بسیار در ایجاد غشاهای مصنوعی با دریچه هوشمند، برای دستیابی به عملکردهای پیشرفته هستند. غشاهای مصنوعی دریچه هوشمند را می‌توان با روش‌های مختلفی تهیه کرد. به طور معمول، شکل این غشاها می‌تواند به صورت صفحه (شکل ۱-۱ A1)، الیاف (شکل ۱-۲ A2) یا کپسول (شکل ۱-۳ A3) باشد و می‌تواند برای برنامه‌های کاربردی متنوع مانند جداسازی، تصفیه آب و داروسازی به کار رود [۶-۸]. منافذ غشا معمولاً می‌توانند با پلیمر خطی (شکل ۱-۱ B1)، هیدروژل شبکه‌ای (شکل ۱-۲ B2) یا ریزکره‌ها (شکل ۱-۳ B3)، عامل‌دار شوند که دریچه را قادر می‌سازد با انبساط یا انقباض، اندازه منافذ و خواص سطح غشا را تغییر دهد. گروه‌های عاملی منافذ می‌توانند به شکل منافذ پر شده (شکل ۱-۴ C1) برای عملکرد قوی دریچه‌ها یا به صورت منافذ پوشش داده شده

غشاها سدهای انتخابی هستند که می‌توانند ترکیبات با خواص فیزیکی یا شیمیایی مختلف را از هم جدا کنند. معمولاً انتقال جرم و جداسازی بر پایه غشا به دلیل مزایای بسیاری مانند عدم تغییر فاز، عدم وجود مواد افزودنی، مصرف انرژی پایین و همچنین به دلیل ساختار فشرده و کوچک تجهیزات غشایی که فضای کوچکی را اشغال می‌کنند، در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. بنابراین فناوری‌های غشایی از اهمیت بسیار زیادی برای توسعه پایدار در زمینه‌های مختلف از جمله حفظ و بازیابی انرژی، کاهش انتشار آلاینده و همدیالیز بر خوردار هستند [۲]. به طور معمول، عملکرد غشاها بر اساس نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری آن‌ها تعیین می‌شود [۱]. نفوذپذیری به معنی شار عبوری سیال از غشا و با عنوان بهره‌وری غشا تعریف می‌شود؛ در حالی که انتخاب‌پذیری به معنی توانایی غشا برای جلوگیری از عبور مواد خاص، با عنوان بهره‌وری جداسازی غشایی تعریف شده است. نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری به اندازه منافذ و خواص سطح غشا بستگی دارند. به طور کلی، افزایش اندازه منافذ، غشا را قادر می‌سازد تا نفوذپذیری را افزایش دهد و همچنین انتخاب‌پذیری غشا بر اساس اندازه ذرات را تعیین می‌کند. در عین حال، انتخاب‌پذیری غشا هم به منافذ سطح و هم به جنس غشا بستگی دارد. با این حال، معمولاً اندازه منافذ و خواص سطح غشاهای متخلخل تجاری به دلیل ساختار فیزیکی و شیمیایی آن‌ها، غیر قابل تغییر است. بنابراین، عملکرد غشا پس از گرفتگی یا رسوب مواد بر روی سطح غشاکاهش خواهد یافت؛ زیرا رسوب می‌تواند اندازه منافذ سطح را کاهش و همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی سطح را نیز تغییر دهد [۳]. علاوه بر این عدم امکان تغییر اندازه منافذ و خواص سطح غشا، ممکن است کاربرد غشاهای تجاری در زمینه‌های مختلف را محدود کند. در جداسازی غشایی بر اساس اندازه ذرات، برای رسیدن به انتخاب‌پذیری قابل تنظیم و جدایی کارآمد مواد با اندازه‌های مختلف، تغییر اندازه منافذ غشاها امری بسیار مهم و حیاتی است. با این حال، برای رسیدن به این شرایط، غشاهای معمول تجاری با چالش‌های بسیاری روبرو هستند. هر چند غشاهای تجاری در حال حاضر نقش مهمی در زمینه‌های بی‌شمار ایفا می‌کنند. توسعه غشاهای هوشمند با نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری خودتنظیم‌شونده می‌تواند مسیر

گسترده‌ای از بسترهای غشا برای ایجاد غشاهای دریچه هوشمند پیوند زد [۸ و ۱۱].

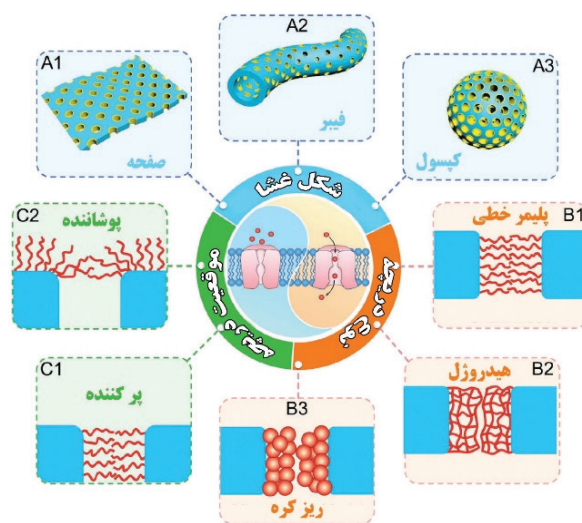
در روش "پیوند زدن به" دریچه غشا توسط ترکیب شیمیایی یا فیزیکی دریچه از پیش شکل گرفته، معمولاً به شکل زنجیرهای پلیمری یا ریزکره با محلول پلیمری غشا تشکیل می‌شود (شکل 2B,C). در مقایسه با پیوند بین دریچه‌ها و منافذ سطح غشا از طریق فعل و انفعالات فیزیکی مانند نیروهای واندروالس، اتصال بر اساس پیوند شیمیایی کووالانسی قوی‌تر و کاربردی‌تر است [۶ و ۱۲]. علاوه بر این، از آنجا که زنجیرهای پلیمری یا ریزکره‌ها با طول یا اندازه کنترل شده را می‌توان با استفاده از روش‌های تثبیت شده سنتز کرد، روش "پیوند زدن به" کنترل و انعطاف‌پذیری بیشتر ریزساختار دریچه را امکان‌پذیر می‌سازد.

۲-۱-۲ ایجاد دریچه‌های هوشمند در هنگام تشکیل غشا

این رهیافت که اجازه می‌دهد تا همزمان در هنگام تشکیل غشا، دریچه هوشمند نیز تشکیل شود، قابلیت بسیار بالایی برای استفاده در مقیاس‌های بالا با توجه به تجهیزات موجود را دارد. این رهیافت همچنین ساخت دریچه‌های غشا را از طریق آمیخته‌سازی مخلوط اولیه غشا با زنجیرهای جانبی دریچه هوشمند امکان‌پذیر می‌سازد. این زنجیرهای جانبی می‌توانند به صورت کوپلیمر پیوندی (شکل 2D) [۱۳]، دسته‌ای (شکل 2E) [۱۴] یا ریزکره (شکل 2F) [۱۵] باشند.

۳ دریچه‌های هوشمند

به طور کلی، توسعه دریچه‌های هوشمند با گروه‌های عاملی متفاوت برای برآورده ساختن نیازهای مختلف و برنامه‌های کاربردی بی‌شمار، لازم و ضروری است. به طور معمول، دریچه‌ها به دو مدل دریچه‌های پاسخ مثبت یا پاسخ منفی تقسیم می‌شوند. دریچه‌های پاسخ مثبت، افزایش نفوذپذیری غشا در اثر تحریک خارجی را امکان‌پذیر می‌سازد، این در حالی است که دریچه‌های پاسخ منفی عکس‌العمل متفاوتی از خود نشان می‌دهند. عملکرد دریچه از طریق انقباض یا انبساط دریچه در پاسخ عامل تحریک، است که این عمل باعث کاهش یا افزایش اندازه منافذ غشا می‌شود. همچنین تغییرات قطبیت (آب‌گریز/آب‌دوست) در بعضی دریچه‌های خاص همراه با تغییرات اندازه منافذ می‌تواند خواص سطح منافذ غشا را تنظیم کند. تحریک‌های متعدد که برای تولیدات صنعتی یا فعالیت زیستی مهم هستند می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. برای مثال دما و pH دو



شکل ۱ شکل‌های مختلف غشاهای دریچه هوشمند تهیه شده به روش‌های مختلف صفحه ای (A1)، فیبر (A2) و کپسول (A3) و پوشش دریچه غشاها با پلیمرهای خطی (B1)، هیدروژل (B2) یا ریزکره (B3) به صورت پوشش دهنده (C2) یا پرکننده (C1) [۱۱].

(شکل ۱-۲) برای پاسخ‌گویی سریع‌تر دریچه‌ها وجود داشته باشند [۹ و ۱۰]. بر اساس نوع مواد پاسخگو به تحریک و بسترهای غشا، انواع مختلفی از غشاهای دریچه هوشمند را می‌توان تهیه کرد. روش‌های ساخت غشاهای دریچه هوشمند را می‌توان به دو دسته بر اساس اینکه آیا منافذ غشا پس از ساخت غشا یا در طول ساخت غشا عامل دار می‌شوند طبقه‌بندی کرد.

۲-۱-۱ ایجاد دریچه‌های هوشمند پس از ساخت غشا

رهیافتی که در آن دریچه هوشمند پس از تشکیل غشا ایجاد می‌شود معمولاً شامل اتصال مواد سازنده دریچه بر روی بستر غشاهای متخلخل موجود با استفاده از روش پیوند زدن است که شامل دو نوع "پیوند زدن از" و "پیوند زدن به" است. هر دو روش، اجازه ساخت دریچه غشا با ساختارهای ثابت و بسیار کارآمد را می‌دهند.

در روش "پیوند زدن از"، دریچه غشا توسط فعال‌سازی مکان‌های فعال در سطح منافذ غشا و سپس پلیمری شدن مونومر و تشکیل پلیمرهای خطی یا شبکه ای در خلل و فرج به عنوان دریچه‌های هوشمند، ساخته می‌شود (شکل 2A). با استفاده از روش‌های مختلف پیوند زدن مانند پیوند شیمیایی، فعال شده توسط UV و فعال شده توسط پلاسما، ترکیباتی با گروه‌های عاملی مختلف را می‌توان به طیف

بین گروه آب و آمید، آب دوست می شود و به همین دلیل منافذ غشا بسته می شود (شکل 3B). با افزایش دما به بالاتر از LCST زنجیرهای PNIPAM دوباره جمع می شوند و به دلیل شکستن پیوند هیدروژنی، آب گریز شده، منافذ غشا باز می شوند. با تغییر دمای LCST با اتصال گروه های آب دوست یا آب گریز بر روی زنجیر PNIPAM، می توان دامنه کاربرد این گونه غشاها را توسعه داد [۱۹].

۳-۱-۲ درجه های حساس به pH

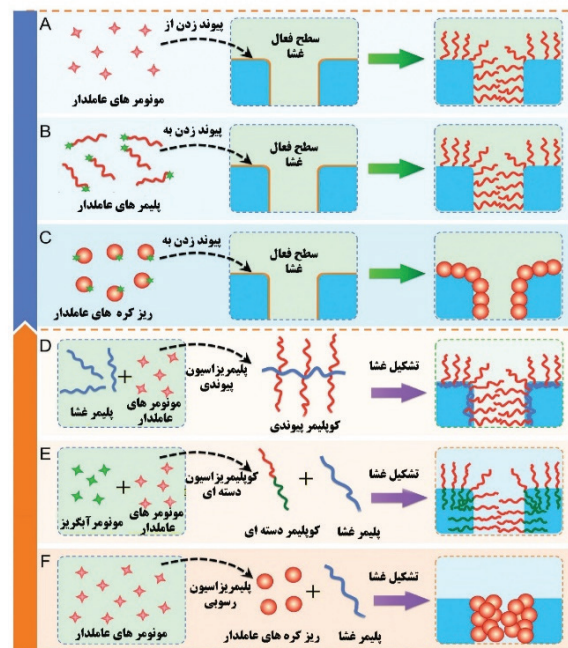
معمولاً پلیمرهای شامل گروه قلیایی ضعیف که برای تغییر ساختار می توانند پروتون دار شده یا پروتون از دست بدهند، می توانند در تهیه درجه های حساس به pH مورد استفاده قرار گیرند. برای مثال پلی N,N-دی متیل آمینو اتیل متاکریلات (PDMAEMA) در محیط های اسیدی به دلیل دافعه بین گروه های آمین نوع 3° منبسط و در محیط های بازی به دلیل از دست دادن پروتون آمین نوع 3° ، منقبض می شوند (شکل 3C) [۱۴].

۳-۱-۳ درجه های حساس به یون

کوپلیمرهای بر پایه PNIPAM و اثرهای حلقوی متداول ترین مثال از پلیمرهای حساس به یون هستند که در آن ها اثر حلقوی به عنوان گیرنده و پلیمر به عنوان فعال کننده عمل می کند. معمولاً برای درجه های پاسخ مثبت به یون پتاسیم بر پایه PNIPAM و 5-crown-15، زمانی که یون های پتاسیم حضور داشته باشند، گونه اتر، یون های پتاسیم را جذب و شکل ساندریجی پایدار را تشکیل می دهد. چنین کمپلکس های میزبان-میهمان می توانند پیوند هیدروژنی بین پلیمر و آب را بشکنند که باعث می شود پلیمر آب گریز شده، منقبض شود. همین امر سبب می شود تا منافذ غشا از حالت بسته به باز تغییر حالت دهند (شکل 3D) [۲۰].

۳-۱-۴ درجه های حساس به مولکول

درجه های پاسخ مثبت حساس به مولکول معمولاً با ترکیب β -سیکلودکسترینی که قابلیت شناسایی ترکیبات را دارد با پلیمرهای حساس به گرما، برای جداسازی یا شناسایی مولکول های خاص، طراحی و ساخته می شوند (شکل 3E). این درجه ها می توانند با تشخیص مولکول های میهمان با گروه های آب گریز جانبی و تشکیل کمپلکس در دمای خاص باز شوند، دلیل این امر آن است که کمپلکس شدن β -سیکلودکسترین با مولکول مهمان انقباض زنجیر پلیمری



شکل ۲ رهیافت های تشکیل غشا های درجه هوشمند با وارد کردن پلیمرهای پاسخگو به محرک قبل (A-C) و بعد (D-F) از تشکیل غشا. درجه هوشمند از طریق پیوند زدن مونومر های عامل دار به سطح غشا تشکیل می شود (A) و یا از طریق پیوند زدن پلیمر (B) یا ریزکره های عامل دار (C) تشکیل می شود. همچنین می توان با ترکیب کوپلیمرهای پیوندی (D)، دسته ای (E) و یا ریزکره ها (F) با محلول غشا در هنگام تشکیل غشا، درجه های هوشمند را ایجاد کرد [۱۱].

عامل بسیار مهم هستند که در اکثر واکنش های شیمیایی، زیستی یا سلول ها مورد استفاده قرار می گیرند [۱۶]. نور و میدان مغناطیسی معمولاً نسبت به سایر عوامل تحریک برای کنترل درجه ها، مناسب تر هستند [۱۷].

۳-۱-۱ درجه های پاسخ مثبت

۳-۱-۱-۱ درجه های حساس به گرما

پلیمرهای حساس به گرما از قبیل مشتقات N-پلی آکریل آمید، پلی ۲-اکسازولین ها، پلی اترها، پلی وینیل کاپرولاکتون و پلی متیل وینیل اتر که معمولاً دارای دمای محلول بحرانی پایین (LCST) هستند برای عملکرد درجه های پاسخ مثبت به کار می روند [۱۸]. برای مثال پلی N-ایزوپروپیل آکریل آمید (PNIPAM) با LCST حدود 32° و نزدیک به درجه حرارت بدن، به طور گسترده ای در تهیه درجه های حساس به گرما استفاده می شود. در دماهای پایین تر از LCST، زنجیرهای PNIPAM منبسط شده، به دلیل پیوند هیدروژنی

را سرعت می‌بخشد [۲۱].

۳-۱-۵ دریچه‌های حساس به نور-UV

دریچه‌های حساس به نور-UV پاسخ مثبت معمولاً از ترکیبات بر پایه آزو بنزن استفاده می‌کنند، این ترکیبات می‌توانند بین حالت‌های ایزومری سیس و ترانس در پاسخ به نور UV تغییر حالت داشته باشند (شکل 3F). با تابش نور UV گروه‌های آزو بنزن از حالت صورت‌بندی صفحه‌ای به حالت غیر صفحه‌ای تغییر می‌کنند که این امر باعث کاهش فاصله بین اتم‌های کربن پارا از ۹ به ۵/۵ Å می‌شود. چنین تغییر صورت‌بندی گروه‌های آزو بنزن می‌تواند به طور موثری اندازه حفرات در غشا را کنترل کند [۲۲].

۳-۱-۶ دریچه‌های حساس به گلوکز

عموماً دریچه‌های پاسخ مثبت حساس به گلوکز از ترکیب اکسنده‌های گلوکز (GOD) و پلیمرهای حساس به pH با گروه‌های اسیدی ضعیف مانند کربوکسیل تشکیل می‌شوند. برای مثال وقتی GOD تثبیت شده بر روی زنجیره پلی آکرلیک اسید (PAA) به عنوان دریچه مورد استفاده قرار می‌گیرد، در محیط خنثی و عدم حضور گلوکز گروه‌های کربوکسیل به دلیل دافعه بین بارهای هم نام به صورت جدا از هم قرار دارند و دریچه بسته است. اما وقتی گلوکز افزایش می‌یابد، GOD گلوکز را به گلوکزونیک اسید تبدیل می‌کند

که باعث کاهش pH و پروتون‌دار شدن گروه‌های کربوکسیل می‌شود، در این حالت به دلیل کاهش دافعه بین گروه‌های کربوکسیل دریچه‌ها باز می‌شوند (شکل 3G) [۲۳].

۳-۱-۷ دریچه‌های حساس به میدان مغناطیسی

ویژگی پاسخ به میدان مغناطیسی در دریچه‌ها را می‌توان با ترکیب نانوذرات مغناطیسی مانند اکسید آهن با پلیمرهای حساس به گرما، به دست آورد. معمولاً نانوذرات سوپر پارامغناطیسی Fe_3O_4 به دلیل تهیه آسان و بازدهی حرارتی بالا برای تهیه این نوع دریچه‌ها در ترکیب با PNIPAM مورد استفاده قرار می‌گیرند (شکل 3H). وقتی که این نانوذرات در حضور میدان مغناطیسی با بسامد بالا قرار بگیرند باعث تولید گرما شده، سبب باز شدن دریچه‌ها می‌شوند. چنین دریچه‌هایی می‌توانند به صورت دستی با قطع یا وصل میدان باز یا بسته شوند [۲۴].

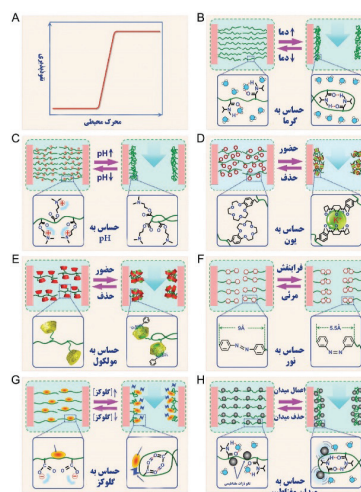
۳-۲ دریچه‌های پاسخ منفی

۳-۲-۱ دریچه‌های حساس به گرما

پلیمرهایی با شبکه‌های درهم‌رفته (IPNs) متشکل از پلی‌آکریل آمید (PAAm) و پلی‌آکرلیک اسید (PAAc) می‌توانند به عنوان دریچه‌های پاسخ منفی حساس به گرما مورد استفاده قرار گیرند (شکل 4B). دریچه‌های پلیمری می‌توانند به دلیل تشکیل کمپلکس بین گروه‌های آمید و اسید از طریق پیوند هیدروژنی، در دمایی پایین‌تر از دمای بالای بحرانی محلول (UCST) منقبض شوند. در حالی که در دمایی بالاتر از دمای UCST، پلیمرهای IPNs می‌توانند به دلیل شکستن پیوندهای هیدروژنی و تخریب کمپلکس منبسط شوند. بنابراین می‌توان حالت باز یا بسته بودن دریچه را با افزایش یا کاهش دما تغییر داد [۲۵].

۳-۲-۲ دریچه‌های حساس به pH

دریچه‌های حساس به pH پاسخ منفی معمولاً شامل گروه‌های اسیدی ضعیف هستند که می‌توانند در pH های پائین پروتون‌دار شده یا پروتون از دست بدهند. برای مثال دریچه‌های PAA حساس به pH پاسخ منفی می‌توانند در pH های پایین به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی منقبض شوند (شکل 4C). اما در محیط های بازی زنجیرهای PAA به دلیل دافعه بین بارهای همانام گروه‌های کربوکسیل، منبسط می‌شوند [۱۳].



شکل ۳ غشاهای دریچه هوشمند با پاسخ مثبت. نفوذپذیری غشا با باز شدن منافذ غشا در پاسخ به یک محرک خارجی (A) مانند دما (C) pH، (B)، یون (D) یا مولکول خاص (E)، نور-UV (F)، گلوکز (G) و یا میدان مغناطیسی (H) افزایش می‌یابد [۱۱].

۳-۲-۳ درجه‌های حساس به یون

صورت کلئید می‌شوند. اما در قدرت‌های یونی بالاتر یون‌های Na^+ و Cl^- این جاذبه الکتروستاتیکی را از طریق تشکیل زوج یون با گونه‌های باردار، کاهش می‌دهند که این کاهش، باعث افزایش بار شبکه و شکل‌گیری حالت منبسط می‌شود. بنابراین حالت باز یا بسته منافذ غشا به طور موثری توسط قدرت یونی قابل کنترل است [۲۷].

۳-۲-۴ درجه‌های حساس به اکسایش-کاهش

درجه‌های پاسخ منفی حساس به اکسایش معمولاً شامل پلیمرهایی هستند که به راحتی اکسید می‌شوند مانند پلی ۳-کربومیل-۱-(p-وینیل بنزیل) پیریدینیوم کلرید (PCVPC). پلیمر PCVPC در حالت اکسید شده خود در آب محلول و در حالت کاهش یافته، نامحلول است. در حالت کاهش یافته، پلیمر منقبض شده، درجه باز می‌شود. اما در حالت اکسید شده به دلیل تشکیل گونه‌های باردار منبسط شده، درجه بسته می‌شود (شکل 4H) [۲۸].

مثال متداول این درجه‌ها، ترکیب PNIPAM و اتر تاجی ۱۸-crown-۶ است. ۱۸-crown-۶ می‌تواند به طور اختصاصی بعضی یون‌های خاص مانند Pb^{+2} را شناسایی و تشکیل کمپلکس دهد. بنابراین وقتی یون‌های سرب در محیط حضور داشته باشند درجه‌ها، به دلیل انبساط هم‌دمای زنجیره‌های پلیمری بسته می‌شوند (شکل 4D) [۱۱].

۳-۲-۴ درجه‌های حساس به مولکول

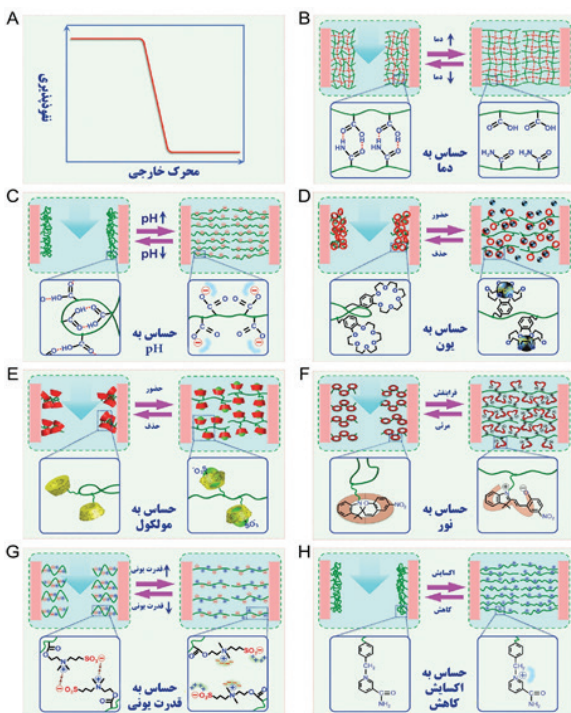
کوپلیمر سیکلودکسترین و PNIPAM می‌تواند به عنوان درجه‌های پاسخ منفی حساس به مولکول مورد استفاده قرار گیرند. به دلیل اینکه آن‌ها می‌توانند به صورت هم‌دمای از حالت منقبض به حالت منبسط، به دلیل شناسایی مولکول‌های میهمان (با گروه‌های آب‌دوست جانبی مانند ۲-نفتالین و سولفونیک اسید)، در دمای خاص تغییر حالت دهند. بنابراین منافذ غشا می‌توانند از حالت باز به بسته تغییر حالت دهند (شکل 4E) [۲۱].

۳-۲-۵ درجه‌های حساس به نور-UV

درجه‌های پاسخ منفی حساس به نور-UV معمولاً پلیمرهای شامل اسپروپیران‌ها هستند. حالت غیر صفحه‌ای گروه‌های اسپروپیران‌ها زیر نور مرئی آب‌گریز شده منقبض می‌شوند. اما وقتی در معرض نور UV قرار می‌گیرند، گروه‌های اسپروپیران می‌تواند به شکل مروسیانین باردار تبدیل شوند که این گروه‌ها آب‌دوست شده و منبسط می‌شوند که در این صورت این امکان را می‌دهد تا منافذ غشا بسته شوند (شکل 4F) [۲۶].

۳-۲-۶ درجه‌های حساس به قدرت یونی

پلیمرهای با بار دوگانه مانند پلی-N,N-دی‌متیل (متیل متاکریلوئیل اتیل) آمونیوم پروپان سولفات (PDMAPS) معمولاً به دلیل حضور بارهای مثبت و منفی به عنوان درجه‌های پاسخ منفی حساس به قدرت یونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. چنین پلیمرهای با بار دوگانه می‌توانند با توجه به قدرت یونی محیط تغییر صورت‌بندی دهند (شکل 4G). برای مثال در قدرت‌های یونی پایین NaCl ، جاذبه یونی بین گونه‌های کاتیونی و آنیونی زنجیر پلیمر باعث شکل‌گیری پلیمر به

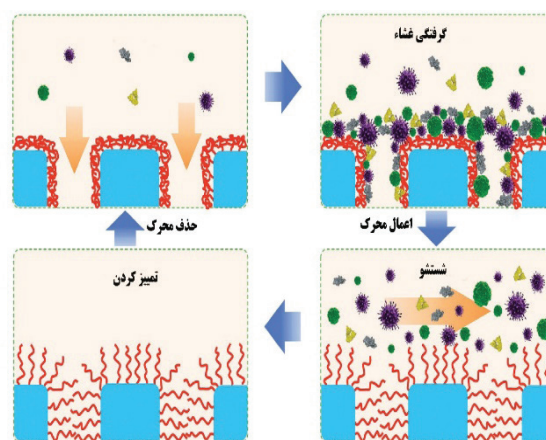


شکل ۴ غشاهای درجه هوشمند با پاسخ منفی. نفوذپذیری غشا با باز شدن منافذ غشا در پاسخ به تحریک خارجی (A) مانند دما (C) pH، (B)، یون (D) یا مولکول خاص (E)، نور-UV (F)، قدرت یونی (G) یا اکسایش-کاهش (H) کاهش می‌یابد [۱۱].

۴ کاربردهای غشاهای دریچه هوشمند

۴-۱ خود تمیز شوندهی غشا

گرفتگی غشا، که معمولاً منجر به تضعیف عملکرد در غشا مانند از دست دادن نفوذپذیری می‌شود، مشکل غیر قابل اجتناب برای فرایندهای غشایی است. به طور کلی، پلیمرهای مورد استفاده برای تولید غشای متخلخل معمولاً دارای طبیعت آب‌گریز هستند. در نتیجه، ترکیبات آلی موجود در آب به دلیل تعامل آب‌گریز بین غشا و رسوب بسیار مستعد ابتلا به گرفتگی سطح غشا هستند. بنابراین، پلیمرهای آب‌دوست پیوند داده شده بر روی سطوح غشا می‌توانند مانعی در برابر جذب رسوب برای کاهش گرفتگی غشا، فراهم آورند. با این حال، پلیمر پیوندزده نیز نفوذپذیری ذاتی را با توجه به مسدود کردن بخشی از منافذ غشا، کاهش می‌دهد. غشاهای دریچه هوشمند با خواص سطحی قابل تنظیم فرصت جدیدی برای دستیابی به قابلیت خود تمیز شوندهی برای کاهش گرفتگی غشا در عین حال با حفظ نفوذپذیری، فراهم آورده است [۴]. دریچه منقبض و آب‌گریز، پس از اعمال تحریک، متورم و آب‌دوست می‌شود؛



شکل ۵ اثر خود تمیز شوندهی آسان غشا دریچه هوشمند با اعمال تحریک

خارجی [۱۱].

چنین تغییری باعث تضعیف تعامل بین رسوب و سطح غشا می‌شود. بنابراین، رسوب به راحتی از طریق شستشو با آب می‌تواند حذف شود. پس از آن، دریچه را می‌توان برای حفظ نفوذپذیری به حالت اولیه برگرداند (شکل ۵).

۵ نتیجه‌گیری

در این مقاله پیشرفت‌های اخیر در زمینه غشاهای دریچه هوشمند از قبیل رهیافت‌های طراحی، روش‌های تولید، مدل‌های دریچه و پاسخ‌گویی به تحریک و کاربردهای آن بررسی شد. با الهام از دریچه‌های هوشمند غشای سلول، غشاهای دریچه هوشمند با تغییرات فیزیکی و شیمیایی در حین یا پس از تولید غشا، تهیه می‌شوند. دریچه این غشاها در پاسخ به تحریک‌های مختلف، امکان تنظیم اندازه منافذ و خواص سطح را امکان‌پذیر می‌سازد. وجود چنین ویژگی‌هایی نه تنها باعث بهبود عملکرد در کاربردهای گوناگون خواهد شد بلکه فرصت‌های جدیدی در زمینه‌های مختلف ایجاد خواهد کرد. اما با این حال استفاده از این غشاها در مقیاس‌های بالا با چالش‌هایی از قبیل سازوکار واقعی انتقال جرم که در این غشاها به طور کامل شناخته شده نیست؛ روبرو هستند و همچنین پایداری بالای این غشاها در مقیاس صنعتی نیاز به آزمایش‌های بیشتر دارد. تاکنون، بزرگ‌ترین چالش فنی برای استفاده از این غشاها در مقیاس بزرگ و کاربردهای صنعتی فقدان روش آسان و قابل کنترل برای رسیدن به تولید صنعتی این غشاها است. تلاش‌های آینده باید در جهت شناسایی مواد جدید، بررسی ارتباط بین خواص فیزیکی و شیمیایی ساختار غشا و پاسخ دریچه، مطالعه سازوکار انتقال جرم، توسعه روش‌های ساده و آسان برای ساخت غشا در مقیاس صنعتی و تشدید حساسیت و سرعت پاسخ‌دهی، سوق داده شوند. امید است تحقیق حاضر بتواند در جهت توسعه پژوهش‌ها در زمینه غشاهای دریچه هوشمند مفید و ارزشمند واقع شود.

مراجع

- Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht: Springer Netherlands, **1996**.
- Logan B. E., Elimelech M., "Membrane-based Processes for Sustainable Power Generation Using Water," *Nature*, 488, 313–319, **2012**.
- Tijing L. D., Woo Y. C., Choi J.S., Lee S., Kim S.H., and Shon H. K., "Fouling and its Control in Membrane Distillation A Review," *J. Memb. Sci.*, vol. 475, 215–244, **2015**.
- Shannon M. A., Bohn P. W., Elimelech M., Georgiadis J. G., Mariñas B. J., and Mayes A. M., "Science and technology for Water Purification in the Coming Decades," *Nature*, 452, 301–310, **2008**.
- Jiang Y., Lee A., Chen J., Cadene M., Chait B. T., and MacKinnon R., "The Open Pore Conformation of Potassium Channels," *Nature*, 417, 523–526, **2002**.
- Menne D., Pitsch F., Wong J. E., Pich A., and Wessling M., "Temperature-Modulated Water Filtration Using Microgel-Functionalized Hollow-fiber Membranes," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 53, 5706–10, **2014**.
- Chu L.Y., Yamaguchi T., and Nakao S., "A Molecular-Recognition Microcapsule for Environmental Stimuli-Responsive Controlled Release," *Adv. Mater.*, 14, 386, **2002**.
- Meng T., "A Thermo-responsive Affinity Membrane with Nano-structured Pores and Grafted Poly(N-isopropylacrylamide) Surface Layer for Hydrophobic Adsorption," *J. Memb. Sci.*, 349, 258–267, **2010**.
- Yang B. and Yang W., "Thermo-Sensitive Switching Membranes Regulated by Pore-covering Polymer Brushes," *J. Memb. Sci.*, 218, 247–255, **2003**.
- Yang M., Chu L.-Y., Wang H.-D., Xie R., Song H., and Niu C. H., "A Thermoresponsive Membrane for Chiral Resolution," *Adv. Funct. Mater.*, 18, 652–663, **2008**.
- Liu Z., "Gating Membranes for Water Treatment: Detection and Removal of Trace Pb⁺² Ions Based on Molecular Recognition and Polymer Phase Transition," *J. Mater. Chem. A*, 1, 9659, **2013**.
- Clodt. J. I., "Double Stimuli-Responsive Isoporous Membranes via Post-Modification of pH-Sensitive Self-Assembled Diblock Copolymer Membranes," *Adv. Funct. Mater.*, 23, 731–738, **2013**.
- Luo. T., "pH-responsive Poly(ether sulfone) Composite Membranes Blended with Amphiphilic Polystyrene-block-Poly(acrylic acid) Copolymers," *J. Memb. Sci.*, 450, 162–173, **2014**.
- Xue. J., "Stimuli-Responsive Multifunctional Membranes of Controllable Morphology from Poly(vinylidene fluoride)-graft-Poly[2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate] Prepared via Atom Transfer Radical Polymerization," *Langmuir*, 24, 14151–14158, **2008**.
- Luo. F., "Smart Gating Membranes with In-situ Self-assembled Responsive Nanogels as Functional Gates," *Sci. Rep.*, 5, 14708, **2015**.
- Schmaljohann D., "Thermo- and pH-Responsive Polymers in Drug Delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 58, 1655–1670, **2006**.
- Pasparakis G., Manouras T., Argitis P., and Vamvakaki M., "Photodegradable Polymers for Biotechnological Applications," *Macromol. Rapid Commun.*, 33, 183–198, **2012**.
- Weber C., Hoogenboom R., and Schubert U. S., "Temperature Responsive Bio-compatible Polymers Based on Poly(ethylene oxide) and Poly(2-oxazoline)s," *Prog. Polym. Sci.*, 37, 686–714, **2012**.
- Xie R., Li Y., and Chu L.Y., "Preparation of Thermo-responsive Gating Membranes with Controllable Response Temperature," *J. Memb. Sci.*, 289, 76–85, **2007**.
- Liu Z. "Positively K⁺-Responsive Membranes with Functional Gates Driven by Host-Guest Molecular Recognition," *Adv. Funct. Mater.*, 22, 4742–4750, **2012**.
- Yang M., Xie R., Wang J.Y., Ju X.J., Yang L., and Chu L.Y., "Gating Characteristics of Thermo-responsive and Molecular-recognizable Membranes Based on Poly(N-isopropylacrylamide) and

- β -Cyclodextrin,” *J. Memb. Sci.*, 355, 142–150, **2010**.
22. Liu N., Chen Z., Dunphy D. R., Jiang Y.-B., Assink R. A., and Brinker C. J., “Photoresponsive Nanocomposite Formed by Self-Assembly of an Azobenzene-Modified Silane,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, 42, 1731–1734, **2003**.
23. Chu L.Y., Li Y., Zhu J.H., Wang H.D., and Liang Y.J., “Control of Pore Size and Permeability of a Glucose-responsive Gating Membrane for Insulin Delivery,” *J. Control. Release*, 97, 43–53, **2004**.
24. Gajda. A. M., “Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticle Heaters in Smart Porous Membrane Valves,” *J. Mater. Chem. B*, 2, 1317, **2014**.
25. Chu L.Y., Li Y., Zhu J.H., and Chen W. M., “Negatively Thermoresponsive Membranes with Functional Gates Driven by Zipper-Type Hydrogen-Bonding Interactions,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, 44, 2124–2127, **2005**.
26. Nayak A., Liu H., and Belfort G., “An Optically Reversible Switching Membrane Surface,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, 45, 4094–4098, **2006**.
27. Zhai. G., “Poly(vinylidene fluoride) with Grafted Zwitterionic Polymer Side Chains for Electrolyte-Responsive Microfiltration Membranes,” *Langmuir*, 19, 7030–7037, **2003**.
28. Ito Y., Nishi. S., and Park. Y.S., and Imanishi Y., “Oxidoreduction-Sensitive Control of Water Permeation through a Polymer Brushes-Grafted Porous Membrane,” *Macromolecules*, 30, 5856–5859, **1997**.