



مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال سوم، شماره ۱
شماره پیاپی ۹، بهار ۱۳۹۷، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه |

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوکبی

سر دبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

فهرست مطالب |

۳ ... سخن نخست «

... مقالات علمی «

۵ مروری بر تخریب و بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات ۵

مهران داداش ضیائی، مهدی باریکانی، هنگامه هنرکار

۱۹ تأثیر اندازه ذرات جامد بر خواص مکانیکی و سرعت ۱۹

سید عباس وزیر، مسعود علی محمدی

۲۹ مروری بر چارچوب‌های نوین کامپوزیت پلیمری ۲۹

سید مرتضی نقیب، محمد علی عبدال

۴۳ بسته‌بندی‌های با رهایش کنترل شده و ۴۳

سعید گیلک حکیم آبادی، مرتضی احسانی، حسینعلی خندکار، مهدی غفاری

۵۷ بررسی تأثیر ریزجاندارها بر رفتار رئولوژیکی ۵۷

بهتاب منتصر کوهساری، نادره گلشن ابراهیمی

۶۵ مروری بر هیبریدهای پلی یورتان‌های پایه آبی ۶۵

غزل مینوفرو، هنگامه هنرکار، مهدی باریکانی

۷۵ کاربردهای پزشکی و بهداشتی نانوسلولز باکتریایی ۷۵

الهام پیری، محمد هادی آریائی منفرد

... معرفی انجمن‌ها «

۸۹ فدراسیون انجمن‌های آسیایی پلیمر ۸۹

هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

۹۱ ۹۱

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

استادیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
Sh.Ahmadi@ippi.ac.ir

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

رئیس انجمن صنفی مهندسين پلیمر و شیمی ایران
Ramin@khosrokhavar.com

اعظم رحیمی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
A.rahimi@ippi.ac.ir

مهدی رزاقی کاشانی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

فاطمه رفیع منزلت

استادیار دانشگاه اصفهان
Frafiamanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

استاد دانشگاه صنعتی سهند تبریز
F.abbasi@sut.ac.ir

مجید غیاث

استادیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
M.Ghiass@ippi.ac.ir

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbeli@iust.ac.ir

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
M.Nekoomanesh@ippi.ac.ir

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



عنوان و چکیده مقاله های این نشریه در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC) درج می شود.

سخن نخست ...

در اولین شماره سال سوم انتشار فصل نامه علمی ترویجی پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، شاید پرداختن به تحلیل آماری مقاله‌های دریافتی طی این مدت و سرانجام آن‌ها و در نهایت انتظارات مجله، با توجه به فلسفه وجودی آن، از مخاطبان به ویژه نویسندگان مقالات خالی از لطف نباشد. طی ۷ فصل کاری گذشته، تعداد ۱۳۰ مقاله به دفتر مجله واصل شده است که از این تعداد با احتساب مقالات چاپ شده در این شماره (کلا ۹ شماره پی در پی)، ۶۳ مقاله یعنی ۴۸ درصد مقالات پذیرفته شده و به چاپ رسیده است و ۶۰ مقاله یعنی ۴۶ درصد مقالات دریافتی به کلی مردود اعلام شده است و به ۷ مقاله یعنی ۴ درصد آنان توصیه شده با تجدید نظر اساسی در مقاله امکان بازبینی آن را فراهم آورند. طی این مدت سعی شده با داوری دقیق، مقالات صبغه علمی- ترویجی خود را حفظ کنند. نشریه توانسته است در سال ۹۵ با امتیاز ۷۹ گرید B را کسب کند که این موفقیت مدیون زحمات شما عزیزان در تهیه مقالات و زین علمی-ترویجی، تیم داوری و ویراستاری و دست اندرکاران اجرایی مجله است که تلاش دارند در قالبی استاندارد، به موقع و بدون تاخیر مجله را منتشر نمایند.

علل عمده مردود اعلام شدن مقالات را می‌توان چنین خلاصه کرد:

مقاله اساسا علمی- پژوهشی بوده و مناسب یک مجله علمی- ترویجی تشخیص داده نشده است. مقاله به معرفی و ترویج موضوعی قدیمی که محققان ایرانی با آن کاملا آشنا و بعضا در آن زمینه تحقیقات دامنه‌داری دارند، پرداخته است.

مقاله به معرفی موضوعی پرداخته است که قبلا توسط مجله در شماره‌های پیشین به مخاطبان معرفی شده است و یا این که انجمن پلیمر ایران در آن زمینه کتاب منتشر کرده است. مقاله از انسجام، جامعیت و کیفیت استاندارد مقالات علمی ترویجی بر خوردار نبوده، به معرفی موضوع از زوایای مختلف نپرداخته است.

انتظاری که مجله با عنایت به ماموریتش در جامعه پلیمری کشور از گردآورندگان مقالات علمی ترویجی دارد، انتخاب موضوعات جدید و جالبی است که محققان داخلی با آن ناآشنا و یا کمتر آشنا هستند و ترویج آن موجب جلب توجه آن‌ها به این موضوعات و پرداختن به آن‌ها می‌شود. این موضوعات را می‌توان از بین مقالات مروری مجلات معتبر پلیمری دنیا انتخاب و گزیده‌هایی از آن را در قالبی منسجم و همه جانبه به مخاطبان ارائه داد. در موضوعات شناخته شده، طبیعتا پرداختن تنها به آخرین پیشرفت‌ها و دستاوردها در جامعه جهانی می‌تواند برای مخاطبان ایرانی سودمند باشد.

امیدواریم با مشارکت شما عزیزان در جامعه پلیمری کشور شاهد ارتقای بیش از پیش جایگاه مجله در نزد مخاطبان باشیم.

دفتر مجله

واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن ترفتالات (PET)،
بازیافت شیمیایی
گلیکولیز
بیس هیدروکسی اتیل
ترفتالات (BHET)

مروری بر تخریب و بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (PET) به روش گلیکولیز و بررسی عوامل موثر بر این فرایند

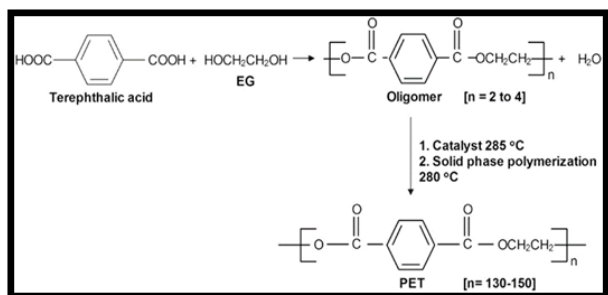
مهران داداش ضیائی، مهدی باریکانی*، هنگامه هنرکار
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

با توجه به کاربردهای متنوع و استفاده گسترده از پلی اتیلن ترفتالات (PET) در جهان و ضایعات حاصل از آن، بازیافت این ماده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بازیافت پلی اتیلن ترفتالات به صورت شیمیایی به شش روش از جمله گلیکولیز، متانولیز، آب‌کافت، آمینولیز، الکلولیز و آمونولیز انجام می‌گیرد که در این تحقیق بازیافت شیمیایی به روش گلیکولیز بررسی می‌شود. از عوامل موثر بر بازیافت می‌توان نوع کاتالیزور، نوع گلیکول، دما و زمان را نام برد که از بین آن‌ها به عوامل مهم‌تر اشاره می‌شود. محصول اصلی این فرایند مونومر بیس هیدروکسیل اتیل ترفتالات (BHET) است. PET حاصل از گلیکولیز برای تولید فوم‌های پلی یورتان، پلی استر، پوشش‌های اکریلیک و رنگ‌های آب‌گریز و همچنین سنتز رزین‌های مختلف مانند اپوکسی، رزین پلی استر غیراشباع، آلکید یا رزین‌های فرمالدئید به کار می‌رود. در فرایند طراحی شده برای بازیافت شیمیایی PET، هدف اصلی، افزایش میزان عملکرد و خلوص مونومر حاصل شده، درعین حال کاهش زمان واکنش و انجام آن در شرایط مطلوب و ایده‌آل است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
m.barikani@ippi.ac.ir

۱ مقدمه



شکل ۱ سازوکار سنتز پلی اتیلن ترفتالات [۳]

پلی اتیلن ترفتالات (Poly Ethylene Terephthalate) یا به اختصار PET معروف ترین و پرمصرف ترین پلی استر گرمانرم خطی بوده که در دهه اول سال ۱۹۴۰ ابداع شده است [۱]. مصرف این پلی استر در ابتدا به علت تقاضای زیاد در نساجی، فیلم های عکاسی، بسته بندی مواد غذایی و همچنین بازار بطری برای جایگزینی شیشه و سپس در سال های ۱۹۷۳-۱۹۸۰ به طور قابل توجهی در الیاف و رزین های قالب گیری شده افزایش یافت [۲]. پلی اتیلن ترفتالات از واکنش پلیمری شدن مرحله ای اسید ترفتالیک (Terephthalic acid) و اتیلن-گلیکول (Ethylene glycol) در دمای بالا (۲۵۰ درجه سانتی گراد) طی سه مرحله تولید پیش پلیمر، پلیمر شدن فاز مذاب و پلیمر شدن فاز جامد تهیه می شود (شکل ۱) [۳].

تولید سالیانه این پلی استر در دنیا در سال ۲۰۱۵ حدود ۲۷/۸ میلیون تن است که ۱/۵ میلیون تن آن به صنعت بسته بندی اختصاص دارد. در ایران اولین مصرف این پلی استر به عنوان بطری نوشابه های گازدار بود که به سرعت به دلیل عواملی مانند وزن، ایمنی حمل و نقل، و یک بار مصرف بودن جایگزین بطری های شیشه ای شد. در حال حاضر در شرکت پتروشیمی تندگویان به میزان ظرفیت سالانه حدود ۳۰۰ هزار تن PET از نوع بطری تولید می شود که رشد و توسعه آن را به عنوان مواد اولیه برای ساخت و بسته بندی مواد غذایی و آشامیدنی در پی داشته است. در ایران بیش از ۷۰ درصد محصول PET برای انواع بطری ها و بقیه به عنوان الیاف، انواع فیلم ها از جمله فیلم های رادیولوژی و بسته بندی مورد استفاده قرار می گیرد [۴].

PET از نظر زیستی خنثی بوده، مطالعه ای مبنی بر سمی بودن آن گزارش نشده است، بنابراین تهدید مستقیمی برای سلامتی انسان محسوب نمی شود. پلی اتیلن ترفتالات به طور ذاتی مشخصات پلاستیک های تخریب پذیر را دارد و در مدت دو سال به صورت مدفون ۳۰ درصد آن تجزیه می شود و در محیط تجزیه آن ۴۵۰ سال طول می کشد. با این وجود به علت ظرفیت بالای تولید و به علت کم بودن چگالی آن حجم زیادی از زباله را تشکیل می دهد.

در نهایت مهم ترین نکته این است که PET پلیمری قابل بازیافت و قابل استفاده در محیط زیست است که هنگام سوزاندن آن، گاز CO₂ و آب تولید می شود و

هیچگونه گاز سمی تولید نمی شود [۲۶-۵].

برای کاهش مقادیر بطری دور انداخته شده و یا بازیافت آن روش های متعددی از جمله مکانیکی، حرارتی، و شیمیایی ارائه شده است. محصولات به دست آمده از انواع روش های بازیافت بطری PET در تهیه موکت ها، بتن، عایق های حرارتی، قطعات خودرو، پوشش های آسفالت و موارد متعدد دیگری مصرف می شود ولی متأسفانه در مقایسه با مواد بازیافتی مهم از جمله کاغذ، شیشه و فلز به ترتیب با نرخ بازیافت ۳۴، ۲۲ و ۳۰ درصد، بطری های PET نرخ بسیار پایین ۳/۵ درصد را دارند.

۲ انواع روش های بازیافت PET

۲-۱ بازیافت نوع اول

به این روش In-plant یا اکستروژن دوباره گفته می شود. بازیافت نوع اول، قدیمی ترین روش بازیافت بوده، به بازیابی و استفاده مجدد از ضایعات PET شامل گرانول ها یا پرک های ناشی از مرحله تولید بطری در محل کارخانه اطلاق می شود. خواص این مواد ضایعاتی با خواص فیزیکی و مکانیکی محصول، چندان متفاوت نبوده، به سهولت و با هزینه اندک قابل جمع آوری و بازیافت است. تنها ایراد این نوع بازیافت این است که مواد ضایعاتی مرحله تولید می بایست عاری از آلودگی های ناشی از فرایند تولید و آلودگی های محیطی باشد. در صورتی که میزان آلودگی زیاد باشد که نتوان به طور مستقیم به چرخه تولید برگردانده شود، ضایعات از محل کارخانه خارج می شد و می بایست از روش های دیگر استفاده کرد.

۲-۲ بازیافت نوع دوم

این نوع بازیافت، بازیافت مکانیکی نام دارد که در دهه

مولکول‌های کوچک ساختاری است.

۲-۳-۱ بازیافت به روش گلیکولیز

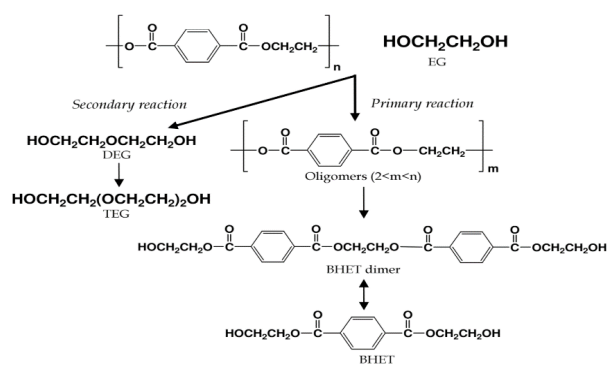
واکنش گلیکولیز، تخریب مولکولی پلیمر پلی اتیلن ترفتالات (PET) با استفاده از گلیکول‌ها است؛ به این صورت که اتصالات استرها شکسته می‌شوند و گروه‌های هیدروکسیل جایگزین آن‌ها در انتهای زنجیر می‌شوند که این فرایند در مجاورت کاتالیزورهای تبادل استری انجام می‌پذیرد (شکل ۲) [۶].



تنوع استفاده از مواد واکنش‌کننده، کاتالیزورهای مورد استفاده، دما و شرایط عملیاتی، منجر به تولید محصولات متنوع میانی و نهایی شده است که در این تحقیق انواع این کاتالیزورها و اثرات آن‌ها مورد بحث قرار خواهد گرفت [۷-۸].

مطالعات مربوط به سینتیک گلیکولیز PET نشان داده است که این فرایند بدون کاتالیزور بسیار آهسته است و کامل شدن واپلیمر شدن PET به BHET و دیگر الیگومرها امکان‌پذیر نیست، که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود [۱۸].

از طرفی نسبت اتیلن گلیکول به پلی اتیلن ترفتالات بر خواص نهایی محصول بسیار تأثیرگذار است. تحقیقات نشان داده که با افزایش نسبت اتیلن گلیکول به PET تعادل بین مونومر و الیگومر در واکنش، سریع‌تر اتفاق می‌افتد و محصول نهایی دارای درصد کمتری از الیگومر با جرم مولکولی بالا خواهد بود. اما نسبت بالای PET



شکل ۲ واکنش تخریب شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات به روش گلیکولیز [۶]

۷۰ میلادی به شکل صنعتی به کار برده شد. این نوع روش بازیافت، شامل جداسازی آلودگی‌های بطری در چرخه بعد از دور انداخته شدن به عنوان زباله تا رسیدن به مرحله تولید پرک یا گرانول بازیافت مکانیکی نامیده می‌شود. روش‌های مکانیکی به‌طور کلی شامل درجه‌بندی و جداسازی ضایعات، رفع آلودگی‌ها، کاهش اندازه و خرد کردن بطری‌ها، شستشو و خشک کردن، اکستروژن و شکل‌دهی مجدد است. هر چه میزان آلودگی و تنوع آن زیاد باشد فرایند بازیافت مکانیکی پیچیده‌تر و سخت‌تر و در نتیجه هزینه آن زیادتر خواهد بود. از مهم‌ترین نکات مربوط به روش‌های بازیافت مکانیکی، ناهمگن بودن ضایعات جامد و تغییر خصوصیات و کیفیت محصول بعد از هر بار استفاده یا هر بار بازیافت است. اعمال حرارت و تخریب ناشی از اکسیژن هوا باعث افت خواص و کیفیت محصول بازیافتی می‌شود. مشکل دیگر بازیافت مکانیکی، وجود رنگ یا سایه خاکستری در محصول به سبب وجود بطری‌های رنگی است.

۲-۳ بازیافت نوع سوم

این نوع بازیافت، شیمیایی نام دارد که در آن ساختار مولکولی و شیمیایی PET تغییر می‌کند. در بازیافت شیمیایی زنجیره پلیمری تحت فرایند بازیافت به واحدهای مونومر تجزیه می‌شود [۱]. معمولاً به کمک حلال، کاتالیزور، اعمال حرارت یا فشار، شکست مولکولی به صورت تجزیه کامل به واحدهای ساختاری یا تجزیه جزئی و تولید الیگومرها و دیگر مواد شیمیایی انجام می‌شود.

PET پلی‌استر حاوی گروه‌های عاملی است که به کمک موادی شامل گروه‌های هیدروکسیل مانند آب، الکل، گلیکول و آمین‌ها تجزیه می‌شود (گلیکولیز، آب‌کافت، آمینولیز، متانولیز). چون PET بر اثر واکنش‌های تراکمی یا استری شدن به دست می‌آید، به کمک واکنش‌های برگشت‌پذیر یا واپلیمر شدن به واحدهای ساختاری خود تجزیه می‌شود. مواد به دست آمده از این واکنش‌ها، جداسازی و خالص‌سازی شده، به عنوان مواد شیمیایی با ارزش افزوده و کیفیت بالا قابل استفاده در فرایندهای دیگر شیمیایی مورد مصرف قرار می‌گیرند [۶]. سازوکار بازیافت شیمیایی PET بر مبنای حمله گروه هسته‌دوست به پیوند کربونیل گروه استری، پروتون‌دار کردن آن، شکست زنجیر و تولید

ترکیب گلیکول می‌توان به محصولات خطی با دو گروه هیدروکسیل انتهایی یا محصولات با ساختار شبکه‌ای حاوی مقادیر بیشتری از دو گروه رسید. مزیت مهم استفاده از روش گلیکولیز، عدم استفاده از حلال‌ها و مواد اضافی و غیر مفید برای محیط‌زیست است.

۲-۴ باز یافت نوع چهارم

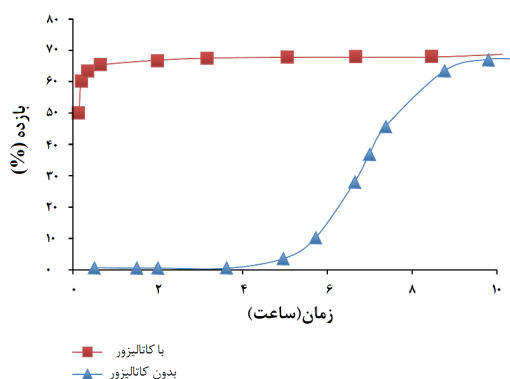
این نوع باز یافت شامل بازیابی انرژی محتوای محصولات PET و انواع مواد پلیمری به روش سوزاندن است. هنگامی که جمع‌آوری، مرتب‌سازی، و جداسازی پلاستیک‌ها به هیچ وجه صرفه اقتصادی نداشته یا ضایعات، حاوی مواد شیمیایی سمی و آلودگی‌های میکروبی بوده که نگرانی آن‌ها خطرناک باشد، بهترین راه مدیریت زباله‌ها سوزاندن آن‌ها و تبدیل انرژی شیمیایی محتوی آن‌ها به انرژی حرارتی است. این روش‌ها البته از نظر سلامتی بخاطر ایجاد گازهای سمی و از نظر زیست‌محیطی به دلیل انتشار گازهای گلخانه‌ای چندان توصیه نشده، مورد قبول نیستند.

از میان روش‌های بازیافت، روش نوع سوم یا شیمیایی نسبت به سایر روش‌ها قابل قبول‌تر است؛ علاوه بر این مطابق با اصول توسعه پایدار به مفهوم برآورد نیازهای نسل حاضر، بدون آسیب‌رسانی به منابع تأمین‌کننده نیازهای نسل آینده است. این نوع فرایند شیمیایی منجر به تولید مواد خام اغلب منومرها می‌شود که ماده اولیه تولید پلیمر است و از این نظر هزینه جدیدی بر محیط‌زیست تحمیل نمی‌شود و نیاز به تخصیص منابع جدید برای تولید پلیمر نیست. در این مقاله بیشترین تمرکز بر روش بازیافت شیمیایی گلیکولیز خواهد بود.

۳ عوامل موثر بر میزان تخریب

۳-۱ ترکیب گلیکول

نوع و مقدار استفاده از گلیکول در این روش تأثیر قابل توجهی بر خواص محصولات نهایی دارد. گلیکول‌های مورد استفاده در این روش شامل اتیلن گلیکول (EG)، نئوپنتیل گلیکول (NPG)، پروپیلن گلیکول (PG) و دی‌اتیلن گلیکول (DEG) یا مخلوطی از این گلیکول‌ها است [۱۷]. استفاده از این ترکیبات باعث قرار گرفتن دو، سه یا چهار گروه هیدروکسیل انتهایی در ساختار مولکولی ترکیب نهایی می‌شود. اما متداول‌ترین و

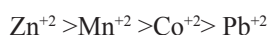


شکل ۳ اثر کاتالیزور در واکنش گلیکولیز [۱۸]

به اتیلن گلیکول برای دستیابی به الیگومرهایی با وزن مولکولی بالا مناسب است که البته مشکلاتی در امر اختلاط ایجاد می‌شود. برای رفع این مشکل از حلال زایلن استفاده می‌کنند که این حلال، اتیلن گلیکول و PET را حتی در دماهای بالا در خود حل نمی‌کند ولی محصول گلیکولیز، بیس هیدروکسی اتیل ترفتالات (Bis(2-hydroxyethyl) terephthalate) در آن حل می‌شود، لذا با انتقال محصولات از فاز واکنش، واکنش از تعادل خارج می‌شود و بیشتر پیش می‌رود. از طرفی جداسازی محصولات واکنش با استفاده از زایلن خیلی آسان‌تر هم خواهد بود. یکی از مشکلات این روش این است که به دلیل واپیمر شدن جزئی واکنش، امکان حذف مواد رنگ‌زا وجود ندارد و برای استفاده مجدد از محصولات در تولید پلی اتیلن ترفتالات باید در اختلاط اولیه از مواد خالص استفاده شود. در غیر این صورت پلی اتیلن ترفتالات شفافیت لازم را نخواهد داشت. بنابراین، تلاش‌های زیادی به منظور افزایش سرعت و عملکرد برای دستیابی به مونومر BHET با ایجاد کاتالیزورهای بسیار کارآمد و سایر روش‌ها و بهینه‌سازی شرایط واکنش مانند (دمای آزمایش، زمان، نسبت PET/EG، نسبت کاتالیزور/PET) بررسی شده است [۹].

محصول به دست آمده از فرایند گلیکولیز حاوی گروه‌های هیدروکسیل انتهایی است. این محصول می‌تواند به صورت مستقیم یا با واکنش با ترکیبات دیگر، تولید محصولات مورد نیاز برای صنایع مختلف مانند پلی‌یورتان، رزین‌های پلی‌استر غیراشباع، رزین‌های اپوکسی یا رزین‌های الکید استفاده شوند. علاوه بر این با استفاده و تنظیم تعداد گروه‌های هیدروکسیل در

BHET و سپس تولید پلی استر پلی ال از PET استفاده شد. نمک استات فلزات دیگر از جمله منگنز، کبالت و سرب نیز استفاده شده است و نتایج نشان می دهد که استات روی بیشترین بازده تولید را از خود نشان می دهد [۱۹]. مقایسه میزان فعالیت کاتالیزورهای فلزی به این شکل است.



مطالعات سینتیک نیز برای بررسی رفتار سینتیکی واکنش گلیکولیز در دماها و بازده های مختلف انجام شده است.

باتوجه به شکل های ۵ و ۶ مشاهده می شود با افزایش دما، میزان تبدیل PET افزایش می یابد. به عنوان مثال، با افزایش درجه حرارت از ۱۶۵ تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد بازده تولید افزایش یافته، در دمای ۱۸۰ بهترین نتیجه به دست می آید و پس از این دما روند پایدار بر اساس شکل ۵ قابل مشاهده است. این نشان می دهد که پس از دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد تغییر زیادی در واکنش رخ نمی دهد [۱۸].

لوپز فونسکا و همکارانش [۲۰] با توجه به مشکلات کاتالیزور استات فلزی، از جمله سمیت، عدم تجزیه پذیری و غیرانتخابی بودن محصول نهایی (مونومر، دایمر و تریمر) و مشکل جداسازی با روش های معمول، مطالعه خود را بر روی اثرات چهار کاتالیزور سازگار با محیط زیست انجام دادند. این کاتالیزورها

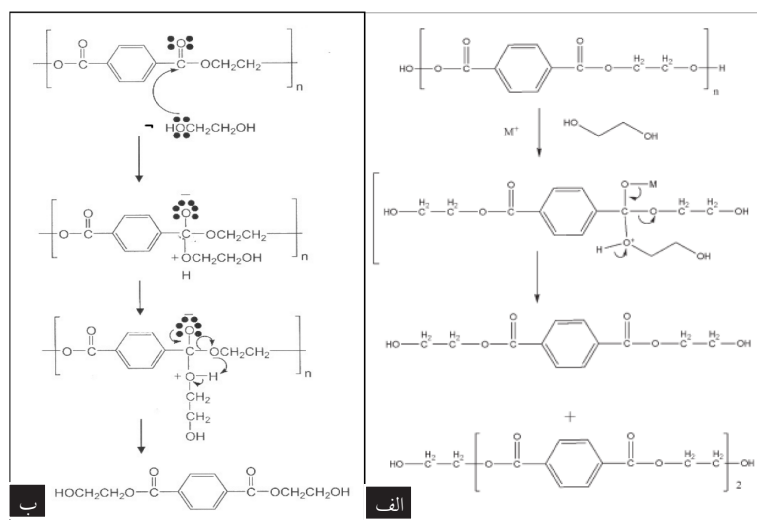
باصرفه ترین گلیکول، اتیلن گلیکول است که بهترین عملکرد را دارد و دی اتیلن گلیکول از همه ضعیف تر است. لازم به ذکر است که مهم ترین عامل موثر در گلیکولیز PET، نسبت گلیکول/PET است.

۲-۳ کاتالیزور

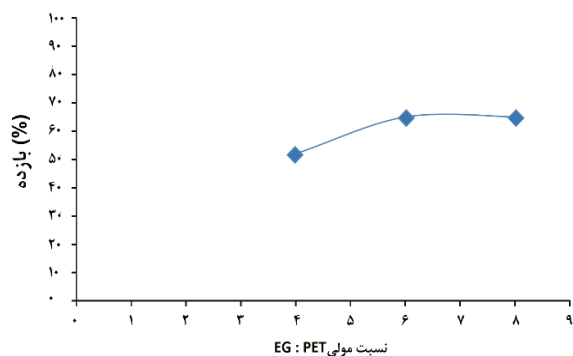
از آنجا که فرایند گلیکولیز، واکنش استری شدن تبادلی یا واپلیمر شدن تراکمی است، وجود کاتالیزور باعث تسریع در پیشرفت واکنش می شود. بنابراین هر نوع کاتالیزور مناسب برای واکنش استری شدن، برای فرایند گلیکولیز PET مناسب بوده، به طور نظری می تواند مورد مصرف قرار گیرد (شکل ۴). انواع مختلف کاتالیزور برای ایجاد تغییر و تأثیر در متغیرها و شرایط متغیرهای عملیاتی و کاهش اولیگومرهای آن، کاهش فشار، کاهش زمان عملیاتی و BHET ارائه شده است. افزایش بازده تولید محصول اصلی با استفاده از کاتالیزورهای دوست دار محیط زیست، قابل مصرف و غیرسمی و با هدف کاهش هزینه های عملیاتی انجام می گیرد. مهم ترین دیدگاه ها و مشخصات ارزیابی و استفاده از کاتالیزورهای ارائه شده در فرایند گلیکولیز به شکل زیر است.

۱-۲-۳ کاتالیزورهای فلزی

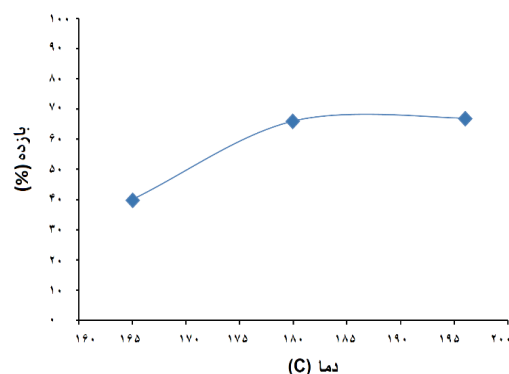
قدیمی ترین کاتالیزورهای مورد استفاده در فرایند گلیکولیز، نمک استات فلزات واسطه است [۱۰]. نخستین کاتالیزور، استات روی بوده که برای تولید



شکل ۴ الف) واکنش بدون کاتالیزور ب) واکنش همراه کاتالیزور [۶]



شکل ۶ تأثیر میزان نسبت مولی EG: PET [۱۸]



شکل ۵ تأثیر دما در واکنش [۱۸]

گرچه در ابتدا پیشرفت محسوس در بازده تولید BHET نسبت به کاتالیزورهای متداول نشان ندادند، دوست‌دار محیط‌زیست هستند. کاتالیزورهای اکسیدهای فلزی برای کاهش زمان فرایند گلیکولیز و افزایش بازده تولید و همچنین برای افزایش کارایی، کاتالیزور پایه نانوذرات سیلیکا به کار می‌روند [۱۲]. فلزات دیگری مانند روی، منگنز و سدیم که بر روی نانوذرات سیلیکا نشانده شده به‌عنوان کاتالیزور در دمای 300°C و فشار تا 10 atm با نسبت ده برابر مولی اتیلن‌گلیکول نسبت به PET و یک درصد کاتالیزور با بازده مناسب گزارش شده است [۲۷-۱۳].

۳-۲-۳ کاتالیزورهای قابل بازیافت- مایعات یونی

در سال ۲۰۰۹ برای اولین بار وانگ و همکارانش از مایعات یونی به‌عنوان کاتالیزور برای گلیکولیز PET، استفاده کردند [۱۶]. به‌علت ویژگی‌های منحصر به فرد مایعات یونی، مانند قدرت حلالیت برای ترکیبات آلی و معدنی، پایداری گرمایی، غیرفرار بودن، پایداری الکتروشیمیایی و اشتعال‌پذیری کم، تمایل پژوهشگران به استفاده از مایعات یونی افزایش پیدا کرد [۲۸-۱۴]. مزیت اصلی مایعات یونی نسبت به کاتالیزورهای معمول مانند استات‌های فلزی این است که خالص‌سازی محصولات گلیکولیز ساده‌تر است. در بعضی موارد صددرصد تبدیل PET با استفاده از کاتالیزورهای مایع یونی در مدت زمان ۸ ساعت و در دمای 180°C گزارش شده است.

بهترین عملکرد را در میان کاتالیزورهای این گروه، $(1\text{Butyl-3-methylimidazolium bromide})$ ([bmim] Br) دارد. اخیراً از مایعات یونی مغناطیسی حاوی آهن برای

شامل کربنات‌سدیم، بی‌کربنات‌سدیم، سولفات‌سدیم و سولفات‌پتاسیم بودند و نتایج به‌دست آمده را با کاتالیزور روی‌استات مقایسه کردند. در این کار اثرات دما، زمان، نسبت مولی گلیکولیز با PET، نوع کاتالیزور و مقدار آن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ویژگی‌های PET مورد آزمایش از قبیل شفافیت، رنگ و چند لایه بودنش در روند بازیافت بررسی شد. واکنش در غیاب کاتالیزور با نرخ خیلی کندی پیشرفت کرد و در حدود ۸ ساعت طول کشید. همین شرایط در مجاورت کاتالیزور در کمتر از یک ساعت ($0/33$ ساعت) انجام شد و بازدهی در حدود ۷۰ درصد به‌دست آمد. اگر زمان واکنش طولانی شود، به‌علت تولید آب و افزایش غلظت BHET، بازده واکنش کاهش می‌یابد. همچنین لویز و همکاران، تغییر دما و اثر آن بر بازده محصول را نیز مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با کاهش دما از ۱۹۶ به ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد، بازده واکنش از ۷۰ به ۶۷ درصد کاهش می‌یابد. علاوه بر این در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد روند کاهش بازده ادامه داشت و تا ۳۴ درصد مولی رسید. در نهایت بهترین شرایط دمایی ۱۹۶ درجه سانتی‌گراد و نسبت مولی PET به اتیلن‌گلیکول (۷/۶ : ۱) و کاتالیزور روی‌استات حاصل شد [۲۰].

۳-۲-۲ نانو کاتالیزورها

ژئولیت‌ها (Zeolite) به‌عنوان کاتالیزور و به‌علت سطح زیاد خلل و فرج ریز در بسیاری از واکنش‌ها استفاده شده است. (ژئولیت ماده معدنی منظمی است که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده و کاربرد تجاری عمده آن در صنایع به‌عنوان جاذب سطحی است). این کاتالیزورها

جدول ۱ اثر کاتالیزور مایعات یونی بر فرایند گلیکولیز [۱۷]

نمونه	مایع یونی	دما (درجه سانتی گراد)	PET %
۱	—	۱۸۰	۱/۱۰
۲	[bmim]H ₂ PO ₄	۱۷۵	۹/۶
۳	[bmim]HSO ₄	۱۷۰	۰/۵
۴	[3a-C ₃ P(C ₄) ₃][GLY]	۱۸۰	۱۰۰
۵	[3a-C ₃ P(C ₄) ₃][ALa]	۱۸۰	۱۰۰
۶	[bmim]CL	۱۸۰	۷/۴۴
۷	[bmim]Br	۱۸۰	۷/۹۸

طبق جدول ۲، پلی اتیلن ترفتالات (PET) در غیاب کاتالیزور و در مجاورت اتیلن گلیکول تخریب می شود که احتمالاً به دلیل اثر بخشی حلال اتیلن گلیکول در فرایند گلیکولیز است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش مقدار Br به عنوان کاتالیزور از ۱ تا ۴ گرم، درصد تبدیل PET افزایش می یابد و از ۴۴/۷ درصد به ۷۰/۱ درصد رشد می کند. همچنین بررسی ترکیب در مقدار مختلف کاتالیزورها نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیزورها مقدار BHET افزایش می یابد اما مقادیر الیگومر و دایمر در مقابل کاهش می یابد و این روند پس از استفاده از ۴ گرم کاتالیزور، تغییر قابل توجهی نمی کند [۱۷].

گلیکولیز استفاده شده که عملکرد آن ها نسبت به روش های متداول قابل مقایسه است [۱۶].

۳-۲-۱ تأثیر نوع کاتالیزور و مقدار آن در گلیکولیز پلی اتیلن ترفتالات

طبق جدول ۱ برم (Br) بیشترین اثر را برای واکنش در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد دارد. جالب است که در ۱۸۰ درجه سانتی گراد، واکنش را حدود ۹۸/۷ درصد بهبود می دهد که کاملاً قابل توجه است. این روند نشان می دهد که با افزایش دما، تأثیر مایعات یونی بیشتر قابل لمس است و در دماهای بالا هم کارایی مطلوب را دارند [۱۷].

جدول ۲ تأثیر مقدار و میزان کاتالیزور در فرایند [۱۷]

مقدار کاتالیزور (گرم)	میزان تبدیل PET %	مقدار مونومر BHET %	درصد وزنی ترکیب اجزا		
			الیگومر	دایمر	مونومر BHET
۰/۰	۱/۱۰	۸/۱	۸/۱	۴/۲۵	۸/۷۲
۰/۱	۷/۴۴	۷/۵۳	۴/۷۲	۷/۵	۹/۲۱
۰/۲	۱/۵۴	۰/۶۳	۶/۷۶	۹/۴	۵/۱۸
۰/۳	۹/۶۶	۹/۵۹	۱/۷۵	۴/۴	۵/۲۰
۰/۴	۱/۷۰	۴/۵۹	۰/۷۸	۹/۱	۱/۲۰

۲-۳-۲-۳ اثر زمان و دما

تأثیر دما و زمان گلیکولیز در توزیع محصول در شکل ۷ و ۸ نمایش داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهند که با افزایش زمان گلیکولیز، تبدیل PET به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. اگر زمان واکنش تا ۱۰ ساعت افزایش یابد، تبدیل گلیکولیز می‌تواند نزدیک به ۱۰۰ درصد باشد. همچنین قابل مشاهده است که حداکثر زمان رسیدن به بیشینه مقدار BHET، ۶ ساعت است. همچنین در شکل ۸ مشاهده می‌کنیم که با افزایش زمان واکنش، درصد وزن BHET در محصولات نهایی ابتدا افزایش می‌یابد و پس از آن کاهش می‌یابد. در حالی که مقدار دایمر و الیگومرها ابتدا کاهش می‌یابد و سپس به مقدار ثابت می‌رسد [۱۷].

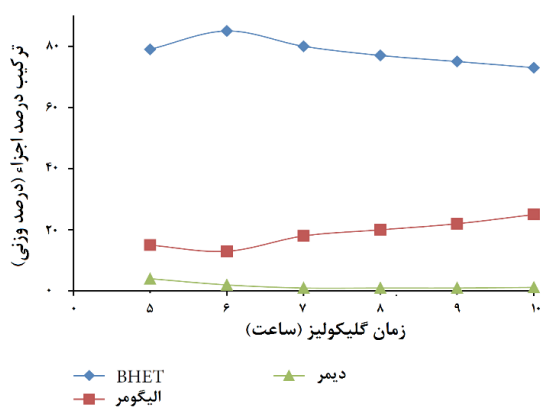
بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در طی فرایند تخریب پلی اتیلن ترفتالات (PET) ابتدا واپلیمر شدن صورت گرفته، بعد از آن، الیگومرها در مجاورت اتیلن گلیکول به دایمر و سپس مونومر BHET تبدیل می‌شوند.

شکل ۹ نشان می‌دهد که نسبت مونومر BHET در محصولات با افزایش دمای واکنش افزایش می‌یابد ولی با افزایش دمای گلیکولیز میزان الیگومرها کاهش می‌یابد. بنابراین، درجه حرارت بالا برای تشکیل مونومر BHET سودمند است. پس دمای گلیکولیز عامل مهمی است [۱۷].

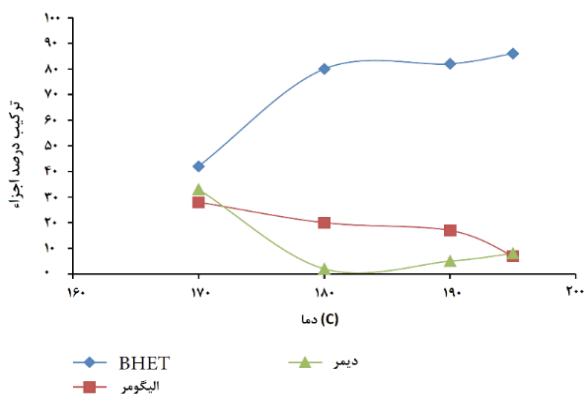
به طور خلاصه، استفاده از مایعات یونی به عنوان کاتالیزور، اثر مثبتی بر واکنش گلیکولیز PET دارد. در بین سایر مایعات یونی مثل H_2PO_4 ، HSO_4 ، Cl و برم (Br) بهترین کارایی را در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد دارد. اگرچه برخی از مایعات یونی، باعث افزایش درصد تبدیل PET در مقایسه با Br می‌شوند، اما با توجه به شرایط دما و زمان واکنش، Br بهتر و مناسب‌تر است.

۲-۳-۴ آنزیم‌ها

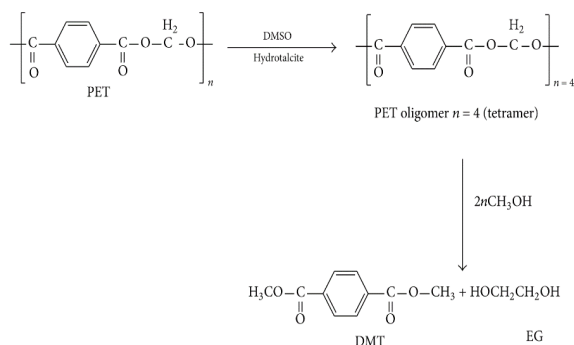
آنزیم‌ها نوع دیگری از کاتالیزورها هستند که دارای خواص زیستی و زیست‌تخریب‌پذیر هستند و دارای مزایای بهتری نسبت به هموع‌های شیمیایی خود هستند. مزایای استفاده از این کاتالیزورها، انجام واکنش تحت شرایط ملایم با حداقل انرژی و بدون نیاز به تجهیزات گران‌قیمت است [۲۱]. آنزیم‌هایی که قابلیت تجزیه زیستی PET را دارند شامل انواع مختلفی از قارچ‌ها و باکتری‌ها هستند [۲۲]. آنزیم‌هایی که برای تخریب PET مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، [۱۲] Cutinase، Lipase، [۱۸] Esterase بودند (استراز آنزیم هیدرولازی است که استرها را طی واکنش شیمیایی آب‌کافت به الکل و اسید می‌شکند. Lipase هم توانایی آب‌کافت استرها را دارد) [۱۹، ۲۴]. میزان تخریب PET با استفاده از Cutinase به وسیله Fusarium Solani Pisi اندازه گرفته می‌شود. تجزیه استر با Lipase به وسیله Candida Antarctica و با استفاده از HPLC برگشت‌پذیر انجام



شکل ۸ تأثیر زمان گلیکولیز در تخریب PET با استفاده از مایعات یونی [۱۷]



شکل ۷ تأثیر دما در فرایند گلیکولیز با استفاده از کاتالیزورهای مایعات یونی [۱۷]



شکل ۱۰ سازوکار واکنش تخریب به وسیله هیدروتالکیت [۳۲]

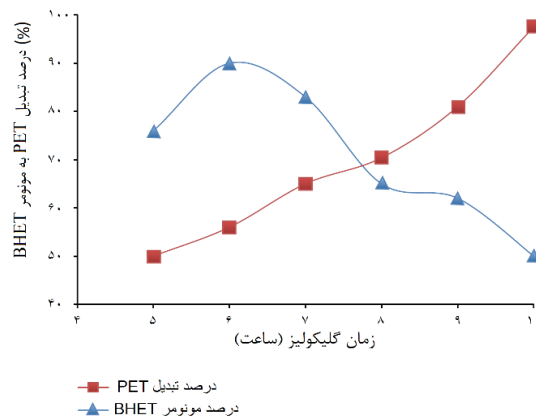
بیشتر هیدروتالکیت‌های سنتز شده بر پایه منیزیم-آلمینیوم هستند که از روش هم‌رسوبی سنتز شده‌اند. اعمال برخی اصلاحات و تغییر ساختار باعث افزایش فعالیت این مواد می‌شود که این تغییرات می‌تواند تغییر یون‌ها، اشباع شدن با عناصر فلزی و اصلاح آن‌ها به وسیله اسیدها باشد [۳۱].

در شکل ۱۰ سازوکار تخریب PET توسط نمونه‌ای از این هیدروتالکیت‌ها نمایش داده شده است.

۴ بررسی عوامل دیگر بر روی میزان تخریب (دما، فشار، زمان)

تأثیر متغیرهای مختلف مانند دما، فشار و زمان در بسیاری از فعالیت‌های پژوهشی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰]. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، زمان و غلظت کاتالیزور، بازده یا میزان تخریب افزایش می‌یابد و با توجه به تحقیقات انجام شده اثر دما بر عملکرد واکنش نسبت به اثر کاتالیزور بیشتر است. این مطلب در شکل ۱۱ قابل مشاهده است.

محصولات به دست آمده از فرایند گلیکولیز PET در صورتی که به صورت خالص BHET باشد می‌تواند به عنوان ماده اولیه تولید نوع بطری و یاف، مصرف شده، یا با افزودن ترکیبات دی‌اسید منجر به تولید پلی‌استر پلی‌ال شود. علاوه بر این محصول ناخالص فرایند می‌تواند به‌طور مستقیم و با افزودن مواد مناسب در واکنش مرحله دوم بعد از گلیکولیز برای تولید رزین‌های پلی‌استر پلی‌ال، رزین‌های پلی‌استر غیراشباع، رزین‌های اپوکسی، الکید و پلی‌یورتان مورد استفاده قرار گیرد.



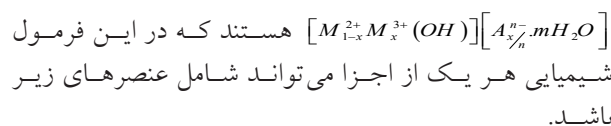
شکل ۹ تأثیر زمان واکنش تبدیل PET به محصول BHET با استفاده از مایعات یونی [۱۷]

می‌گیرد [۲۴] اما کارایی واکنش تخریب با استفاده از این آنزیم (Lipase) کم است و براساس تحقیقات نزدیک به ۱۵ درصد است [۱۲]. برای حل این مشکل، محققان دیگر مثل Ribitsch نشان دادند که میزان تخریب را می‌توان با افزایش آب‌گریزی ترکیب بالا برد. مانند ترکیبات آب‌گریز (HFB4 و HFB7) که می‌توانند خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح آنزیم را تغییر دهند که این امر موجب افزایش میزان تخریب خواهد شد [۲۵-۲۹].

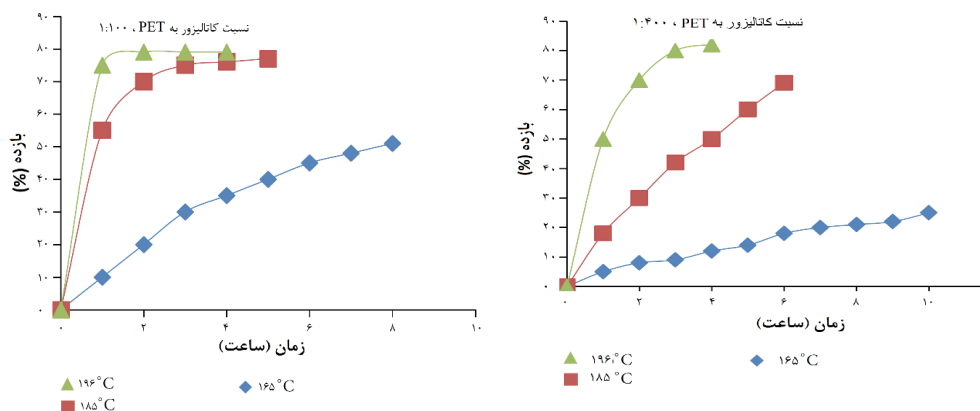
۳-۲-۵ هیدروتالکیت‌ها

استفاده از مواد نانو در صنعت پلیمر، روشی نوین و جدید است که مزایای خاص خود را در تولید مواد شیمیایی دارد. یکی از این مواد، نانورس است. نانورس‌ها در سه دسته مونت‌موریلونیت، اکتاسیلیکات و هیدروتالکیت‌ها هستند [۳۰].

هیدروتالکیت‌ها که در فرایند تخریب PET استفاده می‌شوند، دولایه‌ای‌های هیدروکسید شده‌ای هستند که به وسیله روش‌های سنتزی هم‌رسوبی، سنتز هیدروترمال، تابش ماکروویو، تعویض یونی، روش سل-ژل، روش سنتز فوری و کاهش حرارتی سنتز می‌شوند. این مواد نانو دارای فرمول شیمیایی کلی



آنیون: A⁻: Mg, Ni, Zn, Cu M²⁺: AL, Cr, Mn, Co, Fe M³⁺



شکل ۱۱ تأثیر دما، زمان و غلظت کاتالیزور در فرایند گلیکولیز [۲۰]

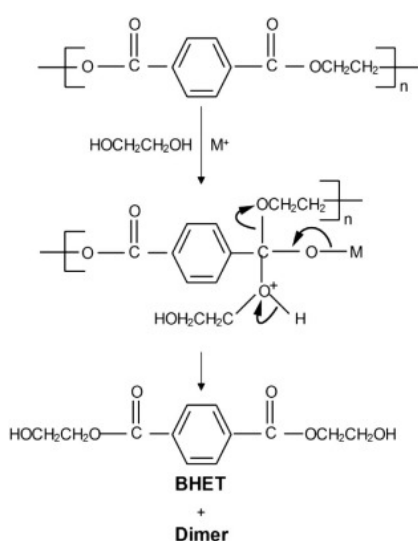
دیگر زمان شروع واکنش نسبت به مایعات یونی و هیدروتالکیت‌ها بیشتر می‌شود؛ همچنین مقدار استفاده از روی استات به عنوان کاتالیزور نمک فلزی در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر مانند Br به عنوان کاتالیزورهای مایع یونی و هیدروتالکیت‌ها بیشتر است. بنابراین نه تنها زمان بیشتری برای شروع واکنش لازم است، بلکه محیط واکنش به دمای بالاتر نیاز دارد؛ همچنین خلوص محصول نهایی کمتر از سایر کاتالیزورهای آزمایش شده است.

بدون شک، واکنش بازیابی روی استات کمی دشوار است و هزینه زیادی را می‌طلبد. تخریب به وسیله

سازوکار شیمیایی بازیافت PET به صورت واپلیمر شدن یا گسیختن زنجیر پلیمری به کمک کاتالیزور تبادل استری (Trans-Esterification Catalyst) به این صورت است که پیوند استری شکسته شده، گروه‌های هیدروکسیل جایگزین می‌شوند (شکل ۱۲). بر اساس شکل زیر گروه R متعلق به ترکیب گلیکول جایگزین گروه اتیلنی می‌شود. نکته مهم در فرایند گلیکولیز PET این است که محصول فرعی فرایند، اتیلن گلیکول است که هم به عنوان ماده اولیه تولید PET می‌تواند مصرف شود و هم به طور مستقیم به عنوان محصول به فروش برسد. در صورت استفاده از هر ترکیب گلیکول به عنوان ماده اولیه و به عنوان ترکیب گلیکول کننده PET (از جمله اتیلن گلیکول)، محصول فرعی واکنش، اتیلن گلیکول خواهد بود [۱].

۵ نتیجه گیری

پس از کشف پلی اتیلن ترفتالات در سال ۱۹۴۰ و استفاده گسترده از این گرمانرم، بازیافت شیمیایی آن از سال ۱۹۵۰ شروع شد و تاکنون مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است. روی استات اولین کاتالیزور مورد استفاده در این زمینه بود و بعدها انواع دیگر کاتالیزورها بر اساس بالا بردن میزان بازده مونومر BHET، کاهش زمان واکنش و قابل بازیافت بودن کاتالیزور و سازگار بودن آن با محیط زیست مورد استفاده قرار گرفت. می‌توان نتیجه گرفت که اولاً استفاده از نمک‌های فلزی به عنوان کاتالیزور در بازیافت PET باعث واکنش خوب و نتایج قابل قبول می‌شود اما از سوی



شکل ۱۲ سازوکار شیمیایی تخریب PET [۲۰]

از هیدروتالکیت‌ها به عنوان جدیدترین کاتالیزور در بازیافت PET به عبارت است از: سرعت واکنش نسبت به نمک‌های فلزی و مایعات یونی بیشتر است. همچنین محیط واکنش نیاز به محدوده دمایی پایین‌تر دارد و واکنش بازیابی هیدروتالکیت‌ها به راحتی انجام می‌شود و هیدروتالکیت‌ها کاتالیزورهای قابل بازیافت در درصدهای بالا هستند و همچنین خلوص محصولات نهایی در محدوده کامل و قابل قبول است.

مایعات یونی، با استفاده از Br نتیجه مطلوبی به ارمغان می‌آورد که شروع سریع واکنش و همچنین خلوص محصول نهایی است، اما Br ماده‌ای حساس به حرارت است و امکان دارد که در دمای بالا تخریب شده محصولات جانبی بیشتری تولید شود؛ بنابراین بازیافت با Br انجام نمی‌شود. همچنین در کاتالیزورهای مایعات یونی به دلیل زیان‌های موجود در کلر و برم، راکتور باید زیستی باشد تا از آسیب‌های آن تا حد امکان جلوگیری شود. در نهایت نتایج استفاده

مراجع

- Shukla S., Harad A. M., "Glycolysis of Polyethylene Terephthalate Waste Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 513-517, **2005**.
- Rogers M.E., Long T.E., Turner S.R., "Synthetic Methods in Step-Growth Polymers", John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, **2003**.
- Sinha V., Patel M.R., Patel J.V., "PET Waste Management by Chemical Recycling: A Review", *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 8-25, **2010**.
- Sadeghi G., Sayaf M., "From PET Waste to Novel Polyurethanes", *Material Recycling-Trends and Perspectives*, 16, 15 – 50, **2012**.
- Carta D., Cao G., Angeli, C. D., "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) by Hydrolysis and Glycolysis", *Environmental Science And Pollution Research*, 10, 390-394, **2003**.
- Bartolome L., Imran M., Cho B. G., Al-Masry W. A., Kim D. H., "Recent Developments in the Chemical Recycling of PET", *Material Recycling-Trends and Perspectives*, 2, 65–84, **2012**.
- Chen J.W., Chen L.W., "The Glycolysis of Poly (ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 35-40, **1999**.
- Jayakannan M., Ramakrishnan S., "Effect of Branching on the Crystallization Kinetics of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 59-66, **1999**.
- Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., Makki M. S. I., "Chemical Transformation of PET Waste Through Glycolysis", *Construction and Building Materials*, 25, 3267–3271, **2011**.
- Zhu M., Li Z., Wang Q., Zhou X., Lu X., "Characterization of Solid Acid Catalysts and Their Reactivity in the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 11659–11666, **2012**.
- Mahdi F., Abbas H. and Khan A.A., "Flexural Shear and Bond Strength of Polymer Concrete Utilizing Recycled Resin Obtained from Post Consumer PET Bottles", *Construction and Building Materials*, 44, 798-811, **2013**.
- Fakirov. S., *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends and Composites*, John Wiley & Sons, New York, **2002**.
- Lin C.C., "Recycling Technology of Poly(Ethylene Terephthalate) Materials", *Macromolecular Symposium*, 135, 129-135, **1998**.
- Dupont J., de Souza R.F., Suarez P.A., "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis", *Chemical Reviews*, 102, 3667-3692, **2002**.
- Ghaemy M., Mossaddegh K., "Depolymerisation of Poly (Ethylene Terephthalate) Fibre Wastes Using Ethylene Glycol", *Polymer Degradation and Stability*, 90, 570-576, **2005**.
- Wang H., Li Z., Liu Y., Zhang X. and Zhang S., "Degradation of poly (ethylene terephthalate) using ionic liquids", *Green Chemistry*, 11, 1568-1575, **2009**.
- Wang H., Liu Y., Zhang Z. Li, X., Zhang S., Zhang Y., "Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Catalyzed by Ionic Liquids", *European Polymer Journal*, 45, 1535–1544, **2009**.
- López-Fonseca R., Duque-Ingunza I., Rivas B., Arnaiz S., Gutiérrez-Ortiz J. I., "Chemical Recycling of Post-consumer PET Wastes by Glycolysis in the Presence of Metal Salts", *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1022–1028, **2010**.
- Imran M., Kim D. H., Al-Masry W. A. Mahmood A., Hassan A. Haider S., Ramay S.M., "Manganese-Cobalt- and Zinc-based Mixed-Oxide Spinels as Novel Catalysts for the Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) Via Glycolysis", *Polymer Degradation and Stability*, 98, 904–915, **2013**.
- López-Fonseca R., Duque-Ingunza I., De Rivas B., Flores-Giraldo L., Gutiérrez-Ortiz J. I., "Kinetics of Catalytic Glycolysis of PET Wastes with Sodium Carbonate", *Chemical Engineering Journal*, 168, 312–320, **2011**.
- Fischer-Colbrie G., Heumann S., Liebming S., Almansa E., Cavaco-Paulo A., and Guebitz G. M., "New Enzymes with Potential for PET Surface Modification", *Biocatalysis and Bio-transformation*, 22, 341–346, **2004**.
- Ronkvist A. M., Xie W., Lu W., Gross R. A., "Cutinase-catalyzed Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, 42, 5128–5138, **2009**.
- Oeser T., Wei R., Baumgarten T., Billig S., Föllner C., Zimmermann W., "High level Expression of a Hydrophobic Poly(ethylene terephthalate)-hydrolyzing Carboxylesterase from *Thermobifida Fusca* KW3 in *Escherichia Coli* BL21(DE3)", *Journal of Biotechnology*, 146, 100–104, **2010**.
- Vertommen M. A. M. E., Nierstrasz V. A., Veer M. V. D., Warmoeskerken M. M. C. G., "Enzymatic Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Biotechnolo-*

- gy, 120, 376–386, **2005**.
25. Ribitsch D., Yebra A. O., Zitzenbacher S., “Fusion of Binding Domains to Thermobifida Cellulosilytica Cutinase to Tune Sorption Characteristics and Enhancing PET Hydrolysis”, *Biomacromolecules*, 14, 1769–1776, **2013**.
26. Mishra S., Goje A. S., “Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Alkaline Depolymerization of Waste Poly (Ethylene Terephthalate) (PET)”, *Polymer Reaction Engineering*, 11, 963-987, **2003**.
27. Shukla, S. R., Vikrant Palekar, and Navnath Pingale, “Zeolite Catalyzed Glycolysis of Poly (ethylene terephthalate) Bottle Waste.”, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 1501-506, **2008**.
28. Matsumoto H., “Highly Conductive Room Temperature Molten Salts Based on Small Trimethylalkylammonium Cations and Bis (trifluoromethylsulfonyl) Imide”, *Chemistry Letters*, 29, 922-923, **2000**.
29. Ribitsch D., Herrero Acero E., Przylucka A., “Enhanced Cutinase-catalyzed Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate by Covalent fusion to Hydrophobins”, *Applied and Environment Microbiology*, 81, 3586–3592, **2015**.
30. Xue H., Wang F., Li G., Liu P., Bai Y., Wang K., “Synthesis Method and its Influence Factors of Hydrotalcite-like Compounds”, *Advances in Materials Research*, 690–693, 351–354, **2013**.
31. Khoonkari, M., Haghighi A.H., Sefidbakht Y., Shekoohi K., Ghaderian A., “Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts.”, *International Journal of Polymer Science*, 2015, 150-161, **2015**.
32. Sharma V., Parashar P., Srivastava P., Kumar S., Agarwal D. D., Richharia N., “Recycling of Waste PET-bottles Using Dimethyl Sulfoxide and Hydrotalcite Catalyst”, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 1513–1519, **2013**.

واژه‌های کلیدی:

پیشرانه جامد مرکب
HTPB
اندازه ذرات AI و AP
سرعت سوزش و خواص
مکانیکی

تأثیر اندازه ذرات جامد بر خواص مکانیکی و سرعت سوزش پیشرانه جامد مرکب HTPB/AP/AI

سید عباس وزیری*^۱، مسعود علی محمدی^۲

۱ تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی،

گروه مهندسی شیمی، دانشیار

۲ تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی،

گروه مهندسی شیمی، دانشجوی کارشناسی ارشد

چکیده ...

اندازه ذرات جامد از عوامل مهم تأثیرگذار بر خواص مکانیکی و احتراقی پیشرانه جامد مرکب بر پایه رزین HTPB است؛ بنابراین در این مقاله به بررسی تأثیر اندازه ذرات جامد بر خواص احتراقی و مکانیکی پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB/AP/AI پرداخته شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد استفاده از میکروذرات آلومینیوم علاوه بر توزیع بهتر ذرات در پیشرانه، میزان پایداری احتراق را بدون کاهش تکانه ویژه بهبود می‌بخشد و از نظر خواص مکانیکی، میزان سختی و کرنش مناسب‌تری خواهد داشت. استفاده از ذرات ریز و درشت AP در کنار هم، خواص مکانیکی پیشرانه جامد مرکب را بهبود می‌دهد. همچنین با افزایش درصد ذرات ریزتر اکسیدکننده AP در ترکیب، سرعت سوزش پیشرانه جامد مرکب افزایش می‌یابد. جایگزینی بخشی از دانه‌های درشت AP با دانه‌های جامد ریز RDX، به دلیل پرشدن فضای خالی بین بلورهای درشت AP توسط ذرات ریز نیترامین، افزایش تراکم بارگذاری، بهبود پیوند بین اکسیدکننده و پیونددهنده، باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش درصد ازدیاد طول پیشرانه HTPB/AP/RDX خواهد شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

vaz_in@yahoo.com

۱ مقدمه

در حال حاضر در سراسر جهان، پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه رزین HTPB (Hydroxyl terminated Polybutadiene) کارآمدترین پیشرانه‌ها برای استفاده در موتور موشک‌های حاوی پیشرانه جامد هستند. پیشرانه جامد مرکب، متشکل از ذرات جامد اکسیدکننده AP (Ammonium Perchlorate)، سوخت فلزی (Metallic) و رزین پلیمری HTPB به همراه افزودنی‌ها است که درصد اجزای تشکیل‌دهنده به تناسب کاربرد برای هر پیشرانه متفاوت است [۱].

در بین فلزات، فلز Al به دلایل متعدد از جمله افزایش انرژی آزادشده، بهبود چگالی کامپوزیت پرانرژی، درجه حرارت احتراق بالاتر و در نتیجه تکانه ویژه (Isp) بالاتر، کاهش نمای فشار، فراوانی، حرارت احتراق بالاتر، غیرسمی بودن و توانایی آن در کاهش H_2O و CO_2 کاربرد گسترده‌ای در پیشرانه‌های جامد مرکب دارد [۲]. یکی از مشکلات آلومینیوم، کلوخه شدن ذرات ریز آن است. با به کارگیری میکروذرات آلومینیوم یا افزایش درصد آن‌ها در ابعاد کوچک‌تر می‌توان کلوخه شدن (Agglomeration) ذرات آلومینیوم، درصد اکسید آن و هزینه‌های تولید پیشرانه‌های جامد مرکب را در مقایسه با استفاده از نانوذرات Al کاهش داد. میکروذرات آلومینیوم، میزان پایداری احتراق را بدون کاهش تکانه ویژه بهبود می‌بخشند و پیشرانه حاصل از نظر مکانیکی، میزان سختی و نرخ کرنش مناسب‌تری خواهد داشت. از دیگر اجزای جامد در پیشرانه‌های جامد مرکب، اکسیدکننده‌ها هستند. آمونیوم پرکلرات (AP) یکی از رایج‌ترین اکسیدکننده‌ها است. از AP با اندازه ذرات متنوع در پیشرانه‌های جامد مرکب برای چگالی بارگذاری بالاتر و احتراق ثابت و پایدار استفاده می‌شود. معمولاً AP با اندازه ذرات کوچک‌تر، می‌تواند اثر بیشتری بر روی سرعت سوزش داشته باشد [۳].

ذرات جامد نیترامینی نیز به عنوان جایگزین بخشی از AP به کار می‌روند. پیشرانه‌های نیترامینی دارای سرعت سوزش کم و محتوای انرژی بالا هستند. همچنین به منظور کاهش دود سوخت، به کار برده می‌شوند. اهمیت پیشرانه‌های جامد مرکب حاوی ذرات نیترامین به خاطر قابلیت پذیرش بالای بار جامد (بیش از ۸۷ درصد) و داشتن تکانه ویژه بالاتر نسبت به پیشرانه‌های حاوی ذرات AP است [۴].

هدف از ارائه این مقاله، بررسی تأثیر اندازه ذرات جامد بر خواص مکانیکی و احتراقی پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه HTPB است.

۲ عوامل مؤثر بر خواص مکانیکی در پیشرانه‌های جامد مرکب

از جمله عواملی که بر روی خواص مکانیکی پیشرانه جامد مرکب تأثیرگذارند می‌توان به اندازه ذرات سوخت فلزی و ضخامت لایه اکسید آن، شکل و اندازه ذرات اکسیدکننده، نحوه توزیع ذرات ریز و درشت جامد، نوع و گرانیوی رزین، نرم‌کننده، اتصال‌دهنده‌های عرضی و سازگاری این عوامل با همدیگر اشاره کرد [۵، ۶].

از جمله عواملی که در خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد مرکب باید اندازه‌گیری شود می‌توان به مدول (Module)، استحکام کششی (Tensile Strength) و سختی (Hardness) اشاره کرد. مدول (نسبت تنش (Stress) به کرنش (Strain)) پیشرانه‌ها به میزان بار جامد بستگی دارد و با افزایش محتوای بار جامد افزایش می‌یابد. استحکام کششی پیشرانه‌های مرکب بر پایه HTPB با افزایش میزان پرکننده افزایش می‌یابد [۷، ۸]. در ادامه اثر اندازه ذرات AP، Al و نیترامین‌ها بر خواص مکانیکی پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB/AP/Al بررسی شده است.

۲-۱ بررسی اثر اندازه ذرات آلومینیوم بر خواص مکانیکی

استحکام پیشرانه تحت تأثیر ریزساختار و قطر متوسط پودر Al قرار می‌گیرد. UFAl (Ultrafine Aluminum Powder) پودر آلومینیوم فوق‌العاده ریز با ابعاد ۰/۱ میکرومتر است. تحلیل نتایج حاصل از کار محققان نشان می‌دهد که محتوای UFAl بالا، تنش بیشینه و مدول کشسانی را کاهش می‌دهد؛ اما جایگزینی تنها ۲ درصد از محتوای آلومینیوم معمولی توسط UFAl، میزان کرنش در نقطه شکست را افزایش می‌دهد. مقدار بالای UFAl بر روی کرنش در نقطه شکست و پایداری کرنش تأثیر زیادی نمی‌گذارد [۹].

در تحقیقی دیگر، دو نمونه پیشرانه حاوی میکروآلومینیوم پیرال (Pyral) (ذراتی با اندازه ۳/۶۶ میکرومتر و شکل لایه‌ای) و آلومینیوم با اندازه ۲۵ میکرومتر، برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی مورد آزمایش قرار گرفتند. مقادیر در جدول ۱ نشان می‌دهد

پیونددهنده (HTPB) و اکسیدکننده (AP) عامل اصلی پیوند بین این دو بوده، نقش عوامل پیوندی، افزایش غلظت گروه‌های قطبی تشکیل شده است؛ بنابراین، پیوند هیدروژنی، قوی‌ترین پیوند بین ذرات اکسیدکننده AP و پیونددهنده HTPB است که باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۳]. نتایج حاصل از یافته‌های آهمت (Ahmet) و همکارانش نشان می‌دهد که با افزایش نسبت ذرات ریز به درشت AP استحکام کششی پیشرانه جامد مرکب افزایش و میزان ازدیاد طول در تنش بیشینه کاهش می‌یابد [۷].

تحقیقات بهرا (Sitakanta Behera) و همکارانش بر روی خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد مرکب HTPB/Al/AP/RDX نشان می‌دهد که این پیشرانه‌ها، دارای ازدیاد طول بالاتری در مقایسه با پیشرانه‌های حاوی ذرات AP خالص هستند. با توجه به ساختار مولکولی RDX که حاوی سه گروه نیترامینی روی حلقه به عنوان مکان‌هایی برای ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه -OH پیونددهنده پلیمری HTPB هستند که باعث تشکیل کمپلکس‌هایی در فصل مشترک پرکننده پرانرژی و پیونددهنده می‌شوند؛ بنابراین جایگزینی بخشی از AP با RDX، رفتار پیوندی بین اکسیدکننده و پیونددهنده را بهبود داده، در نتیجه باعث بهبود ازدیاد طول می‌شود [۱۳، ۴].

تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که توزیع اندازه ذرات بلوری اکسیدکننده، تأثیر زیادی بر روی خواص کششی پیشرانه‌های مرکب نیترامینی می‌گذارد. نمونه‌های پیشرانه حاوی دانه‌های درشت AP و دانه‌های ریز نیترامین، به دلیل پرشدن فضای خالی بین بلورهای AP توسط ذرات ریز نیترامین و افزایش تراکم بارگذاری، باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش درصد ازدیاد طول پیشرانه HTPB/Al/AP/RDX خواهد شد. از طرفی ذرات بزرگ‌تر نیترامین باعث جذب بیشتر اجزای مایع (پیش‌پلیمر و نرم‌کننده) در فرمول بندی پیشرانه‌های نیترامینی شده، در نتیجه باعث کاهش استحکام این پیشرانه‌ها خواهد شد [۱۴].

۳ عوامل مؤثر بر سرعت سوزش در پیشرانه‌های جامد مرکب

از عواملی که بر سرعت سوزش تأثیرگذارند می‌توان به: شکل، نوع و اندازه ذرات اکسیدکننده، توزیع اندازه ذرات، خلوص و محتوای فلزی، نوع، شکل و اندازه ذرات

که استحکام کششی و درصد ازدیاد طول برای پیشرانه با اندازه ذرات $3/66 \mu\text{m}$ با پیشرانه دارای آلومینیوم با اندازه ذرات $25 \mu\text{m}$ قابل مقایسه هستند. نتایج نشان می‌دهد که خواص مکانیکی پیشرانه حاوی ذرات پیرال نسبت به پیشرانه حاوی ذرات آلومینیوم با اندازه $25 \mu\text{m}$ منجر به تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌شود [۱۰].

طبق یافته‌های ارلانندی (Orlandi) و همکارانش، نتایج حاصل از آزمون کشش نشان می‌دهد که خواص مکانیکی پیشرانه‌های برپایه HTPB/Al/AP (با درصدهای وزنی ۱۷:۶۴:۱۹) به هنگام استفاده از میکروذرات آلومینیوم مطلوب‌تر از هنگام استفاده از ذرات آلومینیوم خیلی ریز ($0/2$ میکرومتری) است [۱۱]. اندازه اولیه آلومینیوم و مقدار آلومینیوم موجود در پیشرانه، اثر تعیین‌کننده‌ای بر توزیع اندازه کلوخه‌های جدا شده از سطح پیشرانه دارد. چسبیدن به سطح، تشکیل آلاینده‌ها و سازوکارهای کلوخه شدن به علت حضور آلومینیوم در سطح پیشرانه است [۱]. آلومینیوم با اندازه فوق‌العاده ریز به دلیل مشکل کلوخه شدن و چسبیدن ذرات به همدیگر به‌طور یکنواخت و یکپارچه، در زمینه پیشرانه جامد مرکب توزیع نمی‌شود و همین عامل موجب می‌شود بر روی خواص عملکردی پیشرانه و خواص مکانیکی تأثیر منفی بگذارد.

از طرفی نتایج به دست آمده از یافته‌های محققان نشان می‌دهد که میکروذرات آلومینیوم نسبت به نانوذرات آلومینیوم توزیع بهتری داشته، تمایل کمتری به کلوخه شدن دارند. علاوه بر این، توزیع میکروذرات آلومینیوم با افزایش اندازه ذرات آلومینیوم بهبود می‌یابد [۱۲، ۱].

۲-۲ تأثیر اندازه ذرات اکسیدکننده بر خواص مکانیکی پیشرانه‌ها جامد مرکب

هوری (Hori) و همکارانش پیشنهاد کردند که در پیشرانه‌های مرکب HTPB/Al/AP، پیوند هیدروژنی میان

جدول ۱ خواص مکانیکی پیشرانه [۱۰].

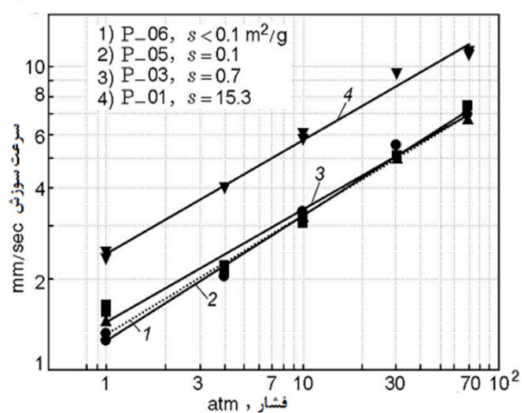
کامپوزیت	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول (%)	مدول یانگ (MPa)
Pyral ($3/66 \mu\text{m}$)	۰/۶۹	۶	۱۹/۸
Al ($25 \mu\text{m}$)	۰/۶۲	۵	۲۱/۶

جدول ۲ خواص پودر آلومینیوم تک مدلی و سرعت سوزش پیشرانه‌های حاوی آن [۱۷].

چگالی (g/cm ³)	سرعت سوزش (mm/s) (p=30 atm)	مساحت (m ² /g)	اندازه ذره (μm)	پیشرانه
۱/۶۷	۸/۸۱	۱۵/۳	۰/۱۵	P-01a
۱/۵۶	۵/۱۴	۰/۷	۲/۵	P-03d
۱/۵۲	۴/۹۷	۰/۱	۳۰	P-05
۱/۵۹	۴/۵۱	<۰/۱	۵۰	P-06

نتایج حاصل از انجام آزمایش نشان می‌دهند که سرعت سوزش پیشرانه جامد مرکب با ترکیب آلومینیوم تک مدلی و P-01a با اندازه تقریباً ۰/۱۵ μm، نسبت به پیشرانه‌های P-05، P-03d و P-06 با کاهش اندازه ذرات آلومینیوم به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است و تنها به مقدار کمی تحت تأثیر حساسیت فشاری (جدول ۲) است درحالی‌که سرعت سوزش پیشرانه‌های P-05 و P-06، تفاوت چندانی ندارند (شکل ۱) [۱۷].

در تحقیقی دیگر تأثیر رفتار ذرات آلومینیوم معمولی (۱۵-۵۰ μm) در مقایسه با پیشرانه‌های حاوی ذرات فوق-العاده ریز آلومینیوم (۰/۱ μm) بر نرخ سوزش پیشرانه‌های جامد مرکب بررسی شده است. این تحقیقات بر روی پیشرانه‌های جامد مرکب با نام‌های DK-00 شامل ۱۰۰ درصد از ذرات آلومینیوم درشت تجاری (۵۰ μm)، پیشرانه DK-05 شامل ۱۰۰ درصد آلومینیوم فوق‌العاده



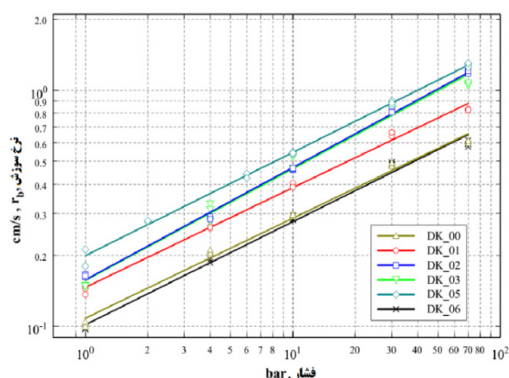
شکل ۱ تأثیر اندازه ذرات Al بر سرعت سوزش با افزایش فشار [۱۷].

فلزی، نوع و نسبت پیونددهنده و نرم‌کننده و کل مواد جامد، کاتالیزور و مواد افزودنی، فشار و دمای اولیه، فرایند ریخته‌گری، پخت، مهاجرت و پیرشدگی اشاره کرد [۱۵]. در ادامه به بررسی اثر اندازه ذرات سوخت فلزی Al، اکسیدکننده AP و نیترامین‌ها بر سرعت سوزش پرداخته شده است.

۳-۱ اثر اندازه ذرات آلومینیوم بر سرعت سوزش

سرعت سوزش پیشرانه‌ها با افزایش محتوای پودر آلومینیوم فوق‌العاده ریز UFAl و با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال فرمول بندی پیشرانه حاوی ۹ درصد از UFAl و ۹ درصد از آلومینیوم درشت، میزان سرعت سوزش را تا ۸۴ درصد نسبت به فرمول بندی که فقط شامل پودر آلومینیوم درشت بوده (در فشار ۱۰ مگا پاسکال) افزایش می‌دهد [۹]. سرعت سوزش آلومینیوم با اندازه ذرات ۳۰ μm و ۱۵ μm تقریباً مشابه است. سرعت سوزش آلومینیوم با اندازه ۳ μm خیلی بالاتر است و این میزان با آلومینیوم با اندازه ذره ۰/۱ μm چند برابر آلومینیوم با اندازه ۳۰ μm است. تفاوت احتراق بین آلومینیوم فوق‌العاده ریز و معمولی در سطح پیشرانه نشان‌دهنده است که احتراق برای اندازه ذرات آلومینیوم ۰/۱ μm و اندازه ۳ μm در فشار ۶/۸۹ MPa نسبت به آلومینیوم ۳۰ μm بسیار نزدیک‌تر به سطح پیشرانه رخ می‌دهد و اجازه می‌دهد گرمای بیشتری به سطح پیشرانه برگردد و لذا سرعت سوزش بالاتر رود [۱۶].

در تحقیقی، پیشرانه جامد مرکب متشکل از ۶۸ درصد از آمونیوم پرکلرات (AP)، ۱۷ درصد از پیونددهنده پلی بوتادیان با هیدروکسیل انتهایی (HTPB) و ۱۵ درصد از آلومینیوم (Al) انتخاب شده است. بررسی چگونگی رابطه سرعت سوزش با اندازه ذرات Al که فقط شامل توزیع آلومینیوم تک مدلی است در جدول ۲ آمده است. پیشرانه P-06 شامل ۱۰۰ درصد میکروذرات آلومینیوم غیر کرومی نوع ۰۶ با اندازه ذره تقریباً ۵۰ میکرومتر، محصول کم‌هزینه تجاری است. پیشرانه P-05 شامل ۱۰۰ درصد از میکرو ذرات آلومینیوم (جدول ۲) با اندازه تقریباً ۳۰ میکرومتر است که در کاربردهای دفاعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. پیشرانه P-03d شامل ذرات Al با ابعاد تقریباً ۲/۵ میکرومتر و پیشرانه P-01a شامل ذرات Al با اندازه تقریباً ۰/۱۵ میکرومتر، شبیه به الکس (Alex) تجاری است [۱۷].

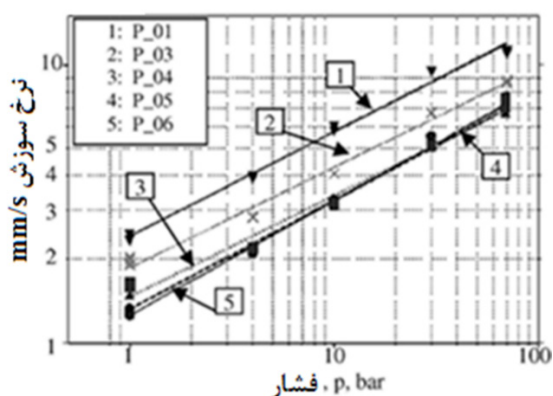


شکل ۲ مقایسه سرعت سوزش خطی [۱۸].

سرعت سوزش ذرات آلومینیوم با افزایش فشار، افزایش می‌یابد اما می‌توان این نتیجه را نیز برداشت کرد که سرعت سوزش اندازه ذرات آلومینیوم در بازه ۳/۰۳۵ تا ۵۰ میکرومتر تفاوت چندانی ندارند [۱۹].

در تجزیه و تحلیل (XRD) برای ذرات پیرال گزارش شده است که در میکروذرات آلومینیوم هیچ اثری از اکسید آلومینیوم، آشکار نیست درحالی‌که برای نانوذرات آلومینیوم، ۱۱ درصد اکسید آلومینیوم وجود دارد. میزان سرعت سوزش برای اندازه ذرات مختلف در سه فشار مختلف در جدول ۴ آورده شده است [۱۰].

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود فاصله سوختن میکروذرات آلومینیوم از سطح پیشرانه در فاصله ۳d بوده



شکل ۳ سرعت سوزش پیشرانه‌های آلومینیومی: ۶۸ درصد AP دو مدلی (۲۰ درصد ریز و ۸۰ درصد درشت)، ۱۵ درصد Al تک مدلی و ۱۷ درصد پیونددهنده HTPB (متوسط قطر ذرات فلزی به ترتیب ۰/۱۴۵، ۰/۳۶۳، ۰/۳۳۵، ۲۲/۱۶ و ۵۰ میکرومتر) [۱۹].

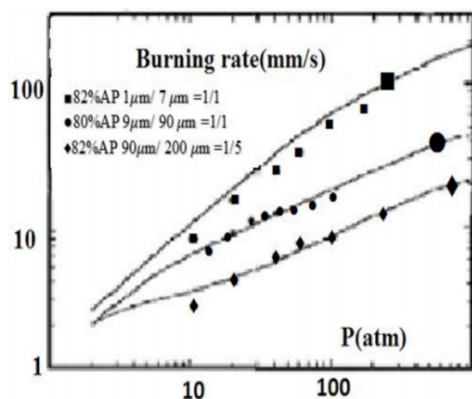
ریز (۰/۱ μm)، تولید روسیه) و پیشرانه DK-06 شامل ۱۰۰٪ ذرات آلومینیوم درشت (۱۵ μm) است که در حال حاضر در کاربردهای پیشرانشی استفاده می‌شوند سه پیشرانه دیگر DK-01، DK-02، DK-03 دارای توزیع اندازه دودمدلی آلومینیوم، با اندازه‌های ۵۰ و ۱۵ μm (آلومینیوم درشت) و ۰/۱ μm (Al فوق‌العاده ریز) هستند. مشخصات و چگالی این نمونه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است [۱۸].

در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود که پیشرانه‌های پایه (DK-00) در مقایسه با فرمول‌بندی پیشرانه‌های حاوی ذرات ۰/۱ μm ، دارای کم‌ترین سرعت سوزش خطی هستند. دیگر فرمول‌بندی‌های حاوی ذرات ۰/۱ μm افزایش قابل‌توجه سرعت سوزش را نشان می‌دهند. با جایگزینی آلومینیوم با اندازه ذره ۵۰ μm با مقدار مشابه از آلومینیوم با اندازه ذره ۰/۱ μm ، سرعت سوزش برای DK-01 به مقدار ۴۰ درصد، برای DK-02 به مقدار ۶۰ درصد و برای DK-05 ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. افزایش سرعت سوزش با افزایش نسبت آلومینیوم فوق‌العاده ریز افزایش می‌یابد. درحالی‌که هیچ تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای در سرعت سوزش پیشرانه‌های حاوی اندازه ذرات آلومینیوم ۱۵ و ۵۰ میکرومتر وجود ندارد [۱۸].

ذرات آلومینیوم در محدوده میکرومتر (اندازه‌های بزرگ‌تر) بر اساس سازوکار توزیع گسترده، بسیار دورتر از فاز گازی شعله می‌سوزند و در نتیجه، اساساً برگشت گرمای آن به سطح سوزش تأثیر چندانی ندارد [۱۷]. همان‌طور که در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود

جدول ۳ فرمول‌بندی و چگالی پیشرانه‌ها [۱۸].

پیشرانه	ترکیب HTPB/AP/Al -17/68/15	چگالی اندازه‌گیری شده (g/cm ³)
DK-00	Al درشت (۵۰ μm) ۱۰۰٪ و ریز (۰/۱ μm) ۰٪	۱/۵۹
DK-01	Al درشت (۵۰ μm) ۸۰٪ و ریز (۰/۱ μm) ۲۰٪	۱/۶۳
DK-02	Al درشت (۵۰ μm) ۵۰٪ و ریز (۰/۱ μm) ۵۰٪	۱/۶۳
DK-03	Al درشت (۱۵ μm) ۵۰٪ و ریز (۰/۱ μm) ۵۰٪	۱/۶۷
DK_05	Al درشت (۵۰ μm) ۵۰٪ و ریز (۰/۱ μm) ۱۰۰٪	۱/۶۶
DK-06	Al درشت (۱۵ μm) ۱۰۰٪ و ریز (۰/۱ μm) ۰٪	۱/۵۸



شکل ۵ تأثیر اندازه ذرات AP بر سرعت سوزش [۲۲].

که سرعت سوزش آن در مقایسه با میکروذرات کروی آلومینیوم، افزایش می‌یابد [۱۰]. گالفیتی (Galfetti) و همکارانش، گزارش کرده‌اند که اندازه باقی‌مانده اکسید آلومینیوم، برای پیشراندهای حاوی آلومینیوم فوق‌العاده ریز در مقایسه با میکروذرات تک مدلی Al در این پیشرانه کم‌تر است. دخان (Dokhan) نیز میزان اندازه اکسید باقی‌مانده با ترکیب دومدلی از آلومینیوم ریز و میکروآلومینیوم را گزارش کرد. آن‌ها دریافته‌اند که اندازه باقی‌مانده اکسید آلومینیوم با افزایش محتوای آلومینیوم بسیار ریز در پیشرانه مرکب کاهش می‌یابد [۲۰].

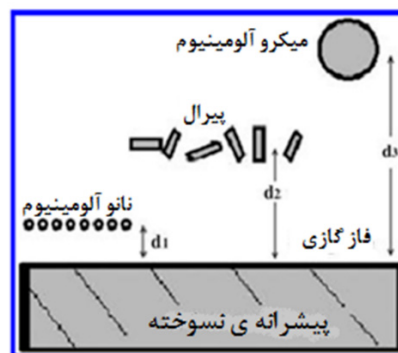
۳-۲ تأثیر اندازه ذرات اکسیدکننده بر سرعت سوزش

اکسیدکننده، جزء اصلی پیشرانه جامد کامپوزیتی است که بیش از ۷۰ درصد وزنی پیشرانه را تشکیل می‌دهد، بنابراین یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر روی سرعت سوزش است. به‌طور کلی، سرعت سوزش پیشراندهای جامد با گرمای حاصل از سوختن اکسیدکننده رابطه مستقیم دارد، هرچه دمای شعله اکسیدکننده کم‌تر باشد سرعت سوزش آن نیز کم‌تر خواهد بود [۲۱]. با افزایش اندازه ذرات اکسیدکننده، از سرعت سوزش کاسته می‌شود اما برای حفظ سرعت سوزش و ایمنی پیشرانه در حد مناسبی از اندازه ذرات مختلف AP استفاده می‌شود [۲۲]. شکل ۵ تأثیر استفاده از اندازه ذرات تک‌مدلی و چندمدلی بر سرعت سوزش را بیان می‌کند. شکل ۶ اختلاف در سرعت سوزش با محتوای متفاوت AP را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، سرعت سوزش با افزایش مقدار

جدول ۴ اثر اندازه ذرات و سطح ویژه Al بر سرعت سوزش [۱۰].

سرعت سوزش (mm/s)	مساحت (m ² /g)	اندازه ذرات آلومینیوم (μm)	فشار (bar)	آلومینیوم (%)
۷/۵	۰/۰۷	۳۰	۶۹	۱۸
۸	۰/۱	۱۵		
۱۰	۰/۷	۳		
۴۰	۲۱	۰/۱		
۷	<۰/۱	۵۰	۷۰	۱۵
۷	۰/۱	۳۰		
۷	۰/۷	۲/۵		
۱۱/۵	۱۵/۳	۰/۱۵		
۸	۰/۱	۱۵	۷۰	۱۵
۳۱	۴۳	۰/۰۵		
۸	<۰/۱	۵۰		
۱۸	۱۴	۰/۱۵		

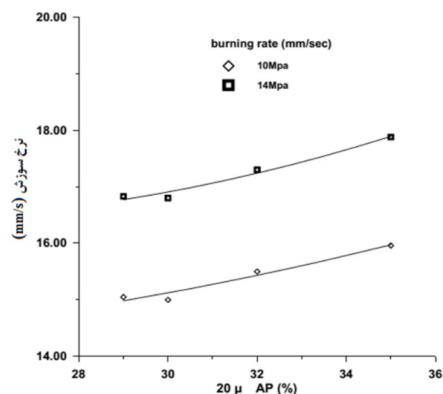
است، درحالی‌که نانوذرات آلومینیوم در نزدیک سطح پیشرانه در فاصله d_1 می‌سوزند که همین عامل باعث شود سرعت سوزش در نانوذرات آلومینیوم افزایش یابد و فاصله سوختن ذرات پیرال از سطح پیشرانه حذفاصل بین این دو ذره است. در نتیجه، شار حرارتی بالاتری برای ذرات پیرال در نزدیک سطح پیشرانه انتشار می‌یابد



شکل ۴ طرح‌واره فرایند احتراق ذرات آلومینیوم در اندازه‌های مختلف (d_۱ > d_۲ > d_۳) [۱۰].

جدول ۵ مساحت سطح و قطر ذرات اکسیدکننده AP [۲۳].

نمونه	شکل AP	D _w (میکرومتر)	S _w (m ² /kg)
A	متخلخل	۸/۱	۲۱۰۰
G	توخالی	۳/۶	۳۱۰۰
I	کروی	۳/۱	۲۰۰۰
L	کروی	۱۳۰	۶۰



شکل ۶ اختلاف در سرعت سوزش با نسبت های مختلف AP [۲۲].

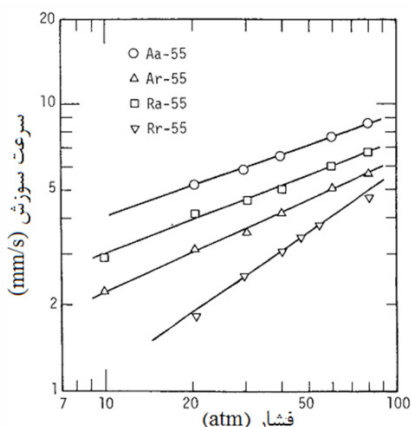
توجه به افزایش خواص حرارتی و همچنین بارگذاری بیشتر ذرات جامد عملکرد مطلوب تری به همراه دارند [۲۴]. پیشرانه های نیترامینی به دلیل کاربرد وسیعی که از سال های ۱۹۸۰ میلادی به بعد پیدا کردند اهمیت ویژه ای یافته اند. این پیشرانه ها دارای سرعت سوزش کم و محتوای انرژی بالا هستند و به منظور رسیدن به تکانه ویژه بالاتر و همچنین به عنوان اکسیدکننده پیشرانه ها برای کاهش دود پیشرانه به کار برده می شوند. اهمیت پیشرانه های جامد مرکب حاوی ذرات نیترامین به خاطر قابلیت بارگذاری بالای جامد (بیش از ۸۷ درصد) و داشتن تکانه بالاتر نسبت به پیشرانه های حاوی ذرات AP است [۴].

ویژگی های سرعت سوزش پیشرانه مرکب حاوی RDX/AP به طور متوسط بین ویژگی های سرعت سوزش پیشرانه های مرکب حاوی AP و پیشرانه های حاوی RDX قرار دارد؛ به طوری که سرعت سوزش پیشرانه های حاوی RDX/AP کم تر از سرعت سوزش پیشرانه های حاوی AP خالص است. جدول ۶ و شکل ۷ مربوط به پیشرانه جامد مرکب HTPB/AI/AP با اندازه ذرات AP ریز و درشت با نسبت ۴۰/۴۰ و با کد (Aa-55)، نمونه پیشرانه HTPB/AI/AP/RDX با AP درشت و RDX ریز با کد (Ar-55)، نمونه پیشرانه HTPB/AI/AP/RDX با AP ریز و RDX درشت با کد (Ra-55) و نمونه HTPB/AI/RDX با اندازه ذرات ریز و درشت RDX با نسبت ۴۰/۴۰ و با کد (Rr-55) است [۹].

نتایج به دست آمده از جدول ۶ نشان می دهد که سرعت سوزش پیشرانه های حاوی RDX/AP به اندازه ذرات RDX و AP در پیشرانه، وابستگی شدیدی دارد؛

AP و کاهش اندازه ذرات و افزایش فشار افزایش می یابد [۱۳،۲۳]. قابل تصور است که ذرات ریز AP در سطح سوزش به عنوان نتیجه ای از جریان سریع گاز تمایل به ترک سریع تر سطح پیشرانه را دارند و بنابراین، ساختار شعله پیشرانه تهیه شده با AP ریز می تواند تبدیل به شعله پیش اختلاط شود که در سطح سوزش آن، جریان سریع گازی، شامل محصولات تجزیه AP، محصولات تجزیه HTPB و محصولات احتراقی شعله وجود دارد. در مقابل، ذرات AP درشت تمایل به ماندن در سطح سوزش را دارند و چون AP درشت آن قدر بزرگ است که تنها به میزان خیلی کم توسط گازهای تولید شده در سطح سوزش متفرق می شود؛ ساختار شعله پیشرانه تهیه شده با AP درشت تمایل به شعله نفوذی دارد [۲۳]. بنابراین با افزایش اندازه ذرات AP سرعت سوزش کم تر می شود. جدول ۵ چهار نمونه پیشرانه حاوی ذرات AP تهیه شده توسط ماکوتو (Macoto) و همکارانش را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از مطالعات ماکوتو و همکارانش نشان می دهد که سرعت سوزش پیشرانه های تهیه شده با AP کروی، بیشتر به اندازه ذرات AP بستگی دارد؛ به طوری که اندازه ذرات کوچک تر AP، اثر بیشتری بر نرخ سوزش می تواند داشته باشد. ولی در پیشرانه های تهیه شده با AP متخلخل سرعت سوزش نه تنها به اندازه ذرات بلکه بیشتر به خلأ موجود در ذرات وابسته بوده، بنابراین حفره ها در ذرات AP متخلخل اثر مثبت بیشتری بر سرعت سوزش خواهند داشت [۱۳،۲۳].

پیشرانه های جامد مرکب حاوی نیترامین ها نسبت به پیشرانه های جامد مرکب حاوی AP خالص، با



شکل ۷ نمودار سرعت سوزش بر حسب فشار برای نمونه‌های پیشرانه حاوی RDX/AP و [۹].

جدول ۶ پیشرانه‌های حاوی اکسیدکننده‌های RDX/AP [۹].

HTPB	AP (۲۰ μm)	AP (۲۰۰ μm)	RDX (۵ μm)	RDX (۱۲۰ μm)	نماد
۲۰	۴۰	۴۰	-	-	Aa-(55)
۲۰	-	۴۰	۴۰	-	Ar-(55)
۲۰	۴۰	-	-	۴۰	Ra-(55)
۲۰	-	-	۴۰	۴۰	Rr-(55)

به طوری که با کاهش اندازه ذرات اکسیدکننده‌ها سرعت سوزش افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود پیشرانه‌های حاوی ذرات ریز و درشت AP سرعت سوزش بالاتری نسبت به دیگر نمونه‌های پیشرانه حاوی AP/RDX خواهد داشت؛ به طوری که جایگزینی ذرات RDX با ذرات AP سرعت سوزش را به سمت ناحیه سوزش متوسط بین سرعت سوزش پیشرانه‌های حاوی RDX و AP کاهش می‌دهد [۹].

۴ نتیجه‌گیری

با بررسی‌های انجام‌شده بر روی پیشرانه‌های حاوی ذرات فوق‌العاده ریز آلومینیوم، مشاهده می‌شود وقتی که بارگذاری محتویات ریز، بالا باشد مانع خیس خوردن تمام ذرات به وسیله پیونددهنده شده و در نتیجه خواص مکانیکی پیشرانه ضعیف می‌شود.

با توجه به ساختار RDX، جایگزینی بخشی از AP ریز با دانه‌های ریز نیترامین، منجر به بهبود پیوند بین پیونددهنده و اکسیدکننده می‌شود. همچنین به دلیل پرشدن فضای خالی بین بلورهای AP درشت توسط ذرات ریز نیترامین و افزایش تراکم بارگذاری، خواص

مکانیکی بهبود یافته، درصد ازدیاد طول پیشرانه HTPB/AI/AP/RDX افزایش می‌یابد.

تفاوت احتراق بین آلومینیوم فوق‌العاده ریز و معمولی در سطح پیشرانه نشان می‌دهد که احتراق برای اندازه ذرات ریز آلومینیوم (۱/۳ μm و ۳ μm) نسبت به آلومینیوم درشت (۳۰ μm) بسیار نزدیک‌تر به سطح پیشرانه رخ می‌دهد و اجازه می‌دهد گرمای بیشتری به سطح پیشرانه برگردد و سرعت سوزش بالاتر رود.

با افزایش درصد اکسیدکننده AP و اندازه ذرات ریزتر آن، سرعت سوزش در پیشرانه جامد مرکب افزایش می‌یابد. در پیشرانه‌های حاوی ذرات اکسیدکننده AP/RDX، به کارگیری ذرات درشت RDX در کنار ذرات ریز AP سرعت سوزش را افزایش می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد هنگامی که ذرات ریز میکروآلومینیوم با ذرات درشت AP همراه شوند به دلیل قرارگیری ذرات ریز در فضاهای خالی ذرات درشت و در نتیجه، دانه‌بندی و توزیع بهتر، سرعت سوزش بالاتری خواهند داشت.

مراجع

1. Agrawal J.P., "High Energy Materials", Propell Explos Pyrot. *John Wiley & Sons*, USA, **2010**.
2. Babuk V.A., Vassiliev V.A., and Sviridov V.V., "Propellant Formulation Factors and Metal Agglomeration in Combustion of Aluminized Solid Rocket Propellant", *Combust. Sci. Technol.*, 161, 261-289, **2001**.
3. Chu H.T., "Studying on Burning Rate of Propellant under Diverse Parameters", *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, USA*, 2, 24-26, **2012**.
4. Damse R.S., and Singh, H., "Nitramine-Based High Energy Propellant Compositions for Tank Guns", *Defe Sci J*, 50, 75-81, **2000**.
5. Mehmood Z., Khan M.B., Abbas T., and Ahmad N., "Influence of Solid Particle Size on Burning and Mechanical Properties of AP/Al/HTPB Composites", *Key Eng. Mater.*, 510, 500-506, **2012**.
6. Kok M., "Production and Mechanical Properties of Al₂O₃ Particle-Reinforced 2024 Aluminium Alloy Composites", *J. Mater. Process. Technol.*, 161, 381-387, **2005**.
7. CMEZ, A.G., et al. "Mechanical and Burning Properties of Highly Loaded Composite Propellants", *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1457-1464, **1998**.
8. Callister, W. D., and Rethwisch, D. G., "Materials Science and Engineering, an introduction". New York: Wiley, **2007**.
9. Shalom A., Aped H., Moshe K., David H. "The Effect of Nanosized Aluminum on Composite Propellant Properties", *AIAA.*, 3604, **2005**.
10. Verma S., and Ramakrishna P.A., "Effect of Specific Surface Area of Aluminum on Composite Solid Propellant Burning", *J. Propul. Power.*, 29, 1200-1206, **2013**.
11. Vaziri S.A., et al., "Effects of Nano-Particles in Composite Solid Propellants", (Fa), *Iranian Sci. Associ. of Energ. Mater.*, 34-40, **2014**.
12. Zare A., et al., "Mapping Of Aluminum Particle Dispersion In Solid Rocket Fuel Formulations, *Chemical Rocket Propulsion*", 673-688, **2017**.
13. Behera S., "Effect of RDX on Elongation Properties of AP/HTPB Based Case Composite Propellants", *Sci Spec*, 31-36, **2009**.
14. Radwan A., "Steess Strain Properties of Nitramine Composite Rocket Propellants", *Fraunhofer-Institut fur Chemische Technologie (ICT)*, 12, 41 – 45, **2001**.
15. Luigi D.L., "Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants", *AIAA.*, 143, **1992**.
16. Dokhan A., et al., "The Effects of Al Particle Size on The Burning Rate and Residual Oxide in Aluminized Propellants", *The Joint Propulsion Conference and Exhibit.*, 3581, **2001**.
17. DeLuca L.T., Galfetti L., Severini F., Meda L., Marra G., Vorozhtsov A.B., Sedoi V.S., and Babuk V.A., "Burning of Nano-Aluminized Composite Rocket Propellants, *Combustion, Explosion and Shock Waves*", 41, 680-692, **2005**.
18. Olivani A., Galfetti L., Severini F., Colombo G., Cozzi F., Lesma F., and Sgobba M., "Aluminum Particle Size Influence on Ignition and Combustion of AP/HTPB/Al Solid Rocket Propellants", *Advances in Rocket Propellant Performance, Life and Disposal for Improved System Performance and Reduced Costs.*, *Nato Unclassified*, 1-12, **2002**.
19. Babuk V., Dolotkazin I., Gamsov A., and Glebov A., "Nanoaluminum as A Solid Propellant Fuel", *J. Propul. Power.*, 25, 482-489, **2009**.
20. Jayaraman K., Mulla I., Chakravarthy S. R., and Sarathi R., "Aluminium Agglomerate Size Measurement of the Nano/Micro-Aluminized Composite Propellants", *AIAA.*, Orlando, Florida, **2010**.
21. Kosky J.P., Sunol A. K., and Herren N., "Nano-Structured Propellants and Launch Systems", *Space Propulsion Systems*, **2012**.
22. Duterque J., Ftrubert J., Trubert J. F., "Combustion of Solid Propellants", *ONERA*, France, **2002**.
23. Kohga M., "Burning Characteristics of AP/HTPB Composite Propellants Prepared with Fine Porous or Fine Hollow Ammonium Perchlorate", *Prop Explo Pyrotech*, 31, 50-55, **2006**.
24. Ramesh K., Jawalkar S. N., Sachdeva S., and Bhattacharya B., "Development of a Composite Propellant Formulation with a High Performance Index Using a Pressure Casting Technique", *Central European Journal of Energetic Materials*, 9, 49-58, **2012**.

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های اکسید
گرافنی
چارچوب‌های کامپوزیت
پلیمری اکسید گرافن
سنتز
زیست‌محیطی

مروری بر چارچوب‌های نوین کامپوزیت پلیمری اکسید گرافن: سنتز و کاربردها

سید مرتضی نقیب*، محمدعلی عبدل

تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده فناوری‌های نوین، گروه مهندسی نانوفناوری

چکیده ...

با کشف گرافن در سال ۲۰۰۴، روز به روز، وجوه جدیدی از خواص فوق‌العاده‌ی این ماده نمایان می‌شود. ضخامت اتمی، استحکام بالا و خواص الکتریکی عالی، قابلیت بالایی را برای کاربرد این ماده در زمینه‌های گوناگون به وجود آورده‌اند. کامپوزیت‌های این ماده شگفت‌انگیز حتی می‌توانند در مواردی کاربردهای جذاب‌تری را نسبت به گرافن، از خود به نمایش بگذارند. چارچوب‌های اکسید گرافنی (GOF) یکی از انواع کامپوزیت‌های نوین گرافنی است که اخیراً توجه محققان را به علت استحکام ساختاری، پایداری فیزیکی-شیمیایی، سطح بالا، فضای میانی و ساختمان متخلخل، به خود معطوف داشته است. یکی از راه‌های دستیابی به این ماده نوین، ایجاد پیوندهای عرضی کووالانسی میان لایه‌های اکسید گرافنی با استفاده از عامل‌های گوناگون پلیمری است. کاربردهای گوناگونی برای این ساختار در زمینه‌های غشایی، جذب و ذخیره‌سازی گاز، فرایندهای کاتالیزوری و حتی در باتری‌های سدیم یونی، شناسایی شده است. دانشمندان امیدوارند که بتوانند بسیاری از مشکلات زیست‌محیطی قرن اخیر را با استفاده از قابلیت‌های GOF برطرف سازند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

naghib@iust.ac.ir

۱ مقدمه

در قرن حاضر افزایش جمعیت جهانی و گرمای جهانی هوا، جامعه بشری را با بحران‌های کم‌نظیری در حوزه آب و انرژی مواجه ساخته است. امروزه نیاز گسترده‌ی جهانی به انرژی، با سوخت‌های فسیلی تجدیدناپذیر و غیر زیست‌محیطی تأمین می‌شود [۱]. همچنین در حال حاضر ۱/۱ میلیارد نفر با کمبود آب آشامیدنی مواجه هستند و بر طبق پیش‌بینی‌ها وضعیت در دهه‌های بعدی حتی بحرانی‌تر نیز خواهد شد [۲]. از این رو اصلاح سامانه‌های تصفیه آب فعلی و جایگزین کردن منابع تأمین انرژی، نیاز به اقدام فوری را طلب می‌کند. دانشمندان برای باورند که شاید راه‌حل مسائل زیست‌محیطی در نسل جدید نانو ساختارهای کربنی نظیر گرافن، اکسید گرافن و کامپوزیت‌های آن‌ها نهفته باشد. اکسید گرافن همانند گرافن، ماده‌ای دوبعدی است که ضخامتی اتمی دارد و پهنای آن به چند صد نانومتر می‌رسد [۳]. این ماده برخلاف گرافن به علت حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌داری نظیر: گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و اپوکسی، دارای خواص جذب‌کنندگی بیش از گرافن بوده، به علت خاصیت آب‌دوستی، پراکندگی بهتری از خود در آب نشان می‌دهد؛ همچنین با اصلاح شیمیایی می‌تواند به راحتی عامل دار شود [۱]. اکسید گرافن در واقع تک‌لایه‌ای از اکسید گرافیت است که می‌توان آن را از ورقه ورقه کردن اکسید گرافیت با روش‌های حرارتی و مکانیکی مختلف به دست آورد [۴].

در سال‌های اخیر مواد پایه اکسید گرافنی به علت قابلیت تغییر فواصل میان‌لایه‌ای به روش عامل دار کردن به کمک گروه‌های شیمیایی مختلف و ایجاد حفرات و سطوح در دسترس بیشتر، توانایی بالایی را در بحث ذخیره‌سازی گاز و فرایندهای کاتالیزوری به وجود آورده‌اند [۵]. میزان تخلخل و سطح در دسترس می‌تواند به آسانی با تغییر فاصله میان صفحه‌ای از طریق جای دادن گونه‌های مختلف در میان صفحات و یا اتصال کووالانسی لایه‌ها با آمین‌ها، مواد فعال سطحی و گروه‌های شیمیایی مختلف افزایش یابد [۶]. به عنوان مثال اتصال عرضی صفحات اکسید گرافنی با عامل‌های دی‌ایزوسیانات (Diisocyanate) می‌تواند سطح ویژه اکسید گرافن اولیه را از m^2/g^3 به مقدار 60 الی $170 m^2/g^3$ برساند [۵]. چالش اصلی در این نوع ساختارها حفظ

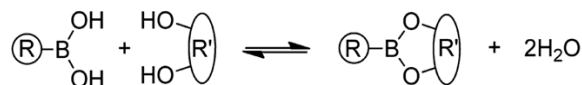
کردن فضای خالی میان لایه‌های اکسید گرافن است، به طوری که اصلاح ساختاری و فاصله انداختن میان صفحات موجب پر شدن فضای تهی میانی آن‌ها نشود [۷].

چندی است که، اسید برونیک‌ها (Boronic Acid) به عنوان بلوک‌های ساختمانی تطبیق‌پذیر در ساخت انواع ساختارهای مولکولی، توجه فوق‌العاده‌ای را به خود معطوف داشته‌اند [۵]. این مواد تحت شرایط نه‌چندان خشن، تمایل بالایی برای اتصال گزینشی به دی‌ال‌ها (Diol) و تشکیل پیوندهای کووالانسی استر بورونات (Esterboronate) دارند [۸]. اتصال سریع و پایدار میان اسید بورونیک‌ها و دی‌ال‌ها، و تشکیل استر بورونات‌ها می‌تواند زمینه‌ساز ساخت نوعی از مجموعه‌های مولکولی برگشت‌پذیر باشد (شکل ۱) [۹]. این خواص گزینشی و اتصال آسان اسید برونیک، موجب استفاده از این ماده به عنوان بلوک‌های ساختمانی در ساختارهای مولکولی گوناگون شده است [۸].

بسیاری از چارچوب‌های اکسید گرافنی نوعی از مواد متخلخل هستند که توسط اتصال لایه‌های اکسید گرافنی با واحدهای خطی اسید بورونیک تشکیل می‌شوند [۱۰]. این واحدها می‌توانند در میان لایه‌های اکسید گرافن قرار گرفته، با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح اکسید گرافن واکنش دهند. بدین صورت چارچوب‌های اکسید گرافنی با حفراتی سه‌بعدی به وجود می‌آیند (شکل ۲) [۱]. این ساختارها وابسته به ساختمان مولکول انتخابی و تراکم آن، می‌توانند حفرات و سطوح در دسترس قابل تنظیمی داشته باشند [۱۰]. پایداری چارچوب و سطح در دسترس آن به شدت به نوع و طول عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی و دمای سنتز وابسته است [۵]. مولکول‌های پلیمری دیگری نظیر مونومرهای دی آمین (Diamine) [۱۲]، آلدهیدها [۳]، درخت پاره‌های پلی (پروپیلن‌ایمین) (Poly(propyleneimine) Dendrimer) [۱۳]، یدوبنزن (Iodobenzene) [۱۴] و دی‌ایزوسیانات‌ها [۱۵] برای اتصال صفحات اکسید گرافن پیشنهاد شده‌اند [۱۱]. چارچوب‌های اکسید گرافنی با توجه به ساختار منحصر به فردشان می‌توانند در زمینه‌های گوناگونی نظیر جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن [۱۶، ۱۷، ۱۸]، تصفیه دی‌اکسید کربن [۱۷]، فرایندهای کاتالیزوری [۱۸]، تصفیه آب [۲] و جاذب‌ها [۱۹] مورد استفاده قرار گیرند. در این پژوهش ابتدا به روش‌های دستیابی به چارچوب‌های

دستیابی به چارچوبی با بالاترین سطح ممکن، از نسبت‌های وزنی مختلف پیوند دهنده و اکسید گرافن استفاده کرده، تأثیر مدت‌زمان واکنش سالوترمال را بر روی سطح ویژه ساختارهای به‌دست‌آمده مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها در ابتدا پودر اکسید گرافن را به روش هامر تهیه کرده، در نسبت‌های وزنی مختلف (۱:۱، ۱:۳، ۱:۶) با پیش ماده‌ی (14PDBA)، در محفظه واکنش ضدزنگ فولادی مخلوط کردند و به آن مقداری متانول افزودند. سپس محفظه واکنش، تحت گاز نیتروژن بسته‌شده و برای دوره‌های زمانی مختلفی از ۴ الی ۹۶ ساعت، در دمای 90°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفته است. در ادامه برای جدا کردن پودر از محلول متانول باقی‌مانده، از دستگاه سانتریفیوژ استفاده کردند و DBA واکنش نداده را به‌وسیله شستشو با متانول از نمونه خارج ساختند و نمونه نهایی GOF را تحت خلأ و در دمای محیط به مدت چند ساعت خشک کردند [۱۱].

Haque و همکاران نیز مشابه Srinivas، از روش سالوترمال و پیونددهنده‌های 14PDBA برای ساخت GOF استفاده کردند، با این تفاوت که به جای متانول، دی‌متیل فرم‌امید (DMF) را به‌عنوان حلال انتخاب کردند. آن‌ها ابتدا پودر اکسید گرافن را با حلال N,N-Dimethylformamide (DMF) مخلوط کرده، به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار دادند. متعاقباً لیگاند آلی 14PDBA را پس از یک ساعت به محلول تعلیقی اولیه افزودند. نسبت وزنی لیگاند آلی افزوده‌شده به اکسید گرافن یک‌به‌یک بوده است. سپس مخلوط به‌دست‌آمده را در اتوکلاو ریخته، آن را در کوره الکتریکی به مدت چند ساعت و تحت دمای 80°C قرار دادند. در ادامه نمونه را به‌منظور خارج ساختن لیگاندهای



شکل ۱ فرایند برگشت‌پذیر استری شدن (Esterification) میان اسید بورونیک و یک نوع دی‌آل [۹].

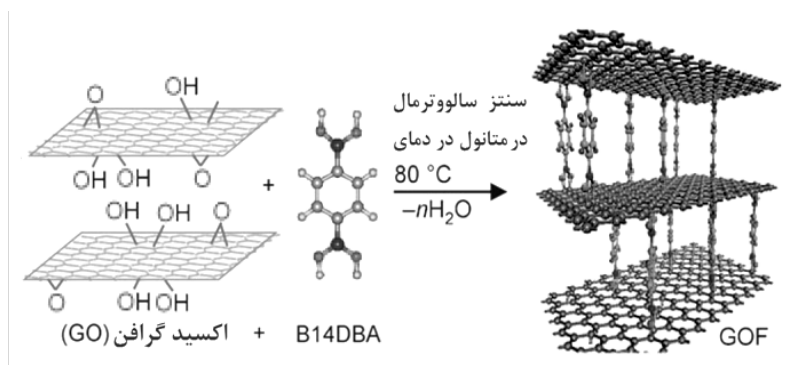
اکسید گرافنی پرداخته می‌شود و سپس کاربردهای مختلف زیست‌محیطی این ماده در سال‌های اخیر مرور می‌شود.

۲ فرایندهای ساخت GOF

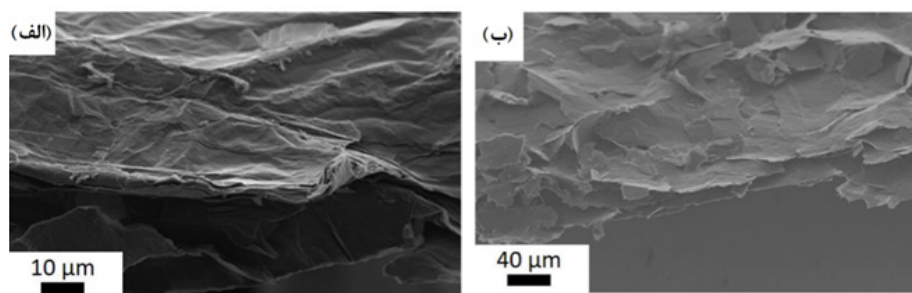
۲-۱ ایجاد GOF به روش سالوترمال

Srinivas و همکاران، نخستین افرادی بودند که توانستند در سال ۲۰۱۰ اولین چارچوب‌های متخلخل اکسید گرافنی را به‌صورت موفقیت‌آمیز سنتز کنند. ایشان برای ساخت چارچوب اکسید گرافنی از روش سالوترمال بهره گرفتند و در ساخت این چارچوب (GOF-14PDBA)، از اکسید گرافن کاهش‌یافته (rGo) و پیوند دهنده‌های 1,4-phenyldiboric acid (14PDBA) به‌عنوان عامل‌های ستون‌ساز (Pillar) در میان صفحات اکسید گرافن استفاده کردند. آن‌ها ابتدا در فرایند انجام‌گرفته، اکسید گرافن را به کمک روش هامر تهیه کرده، در ادامه پس از واکنش سالوترمال اکسید گرافن و اسید بورونیک در محیط متانول، توانستند به‌صورت موفقیت‌آمیزی GOF را سنتز کنند [۵،۷].

Mercier و همکاران نیز برای دستیابی به ساختار GOF از روش سالوترمال استفاده کردند. ایشان به‌منظور



شکل ۲ شکل‌گیری چارچوب اکسید گرافنی توسط اتصال لایه‌های اکسید گرافن و واحدهای خطی دی-اسید بورونیک [۷].



شکل ۳ تصویر SEM از الف) اکسید گرافن، ب) GOF [۱۷].

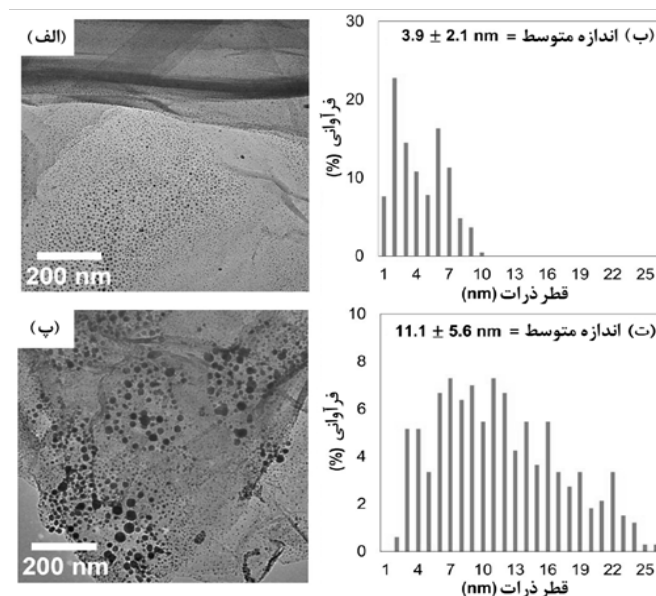
واکنش نداده از محصول نهایی، صاف کرده، چندین بار به وسیله‌ی حلال DMF شستشو دادند. در نهایت نمونه به دست آمده را برای حذف DMF به مدت یک شب در متانول غوطه‌ور ساختند. محصول نهایی را نیز به مدت یک شب دیگر تحت دمای 60°C خشک کردند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهند که حتی پس از اتمام این فرایندها، ریزساختار پولک مانند اولیه اکسید گرافن کاملاً حفظ شده است (شکل ۳) [۱۷].

Tran و همکاران، در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۷ منتشر شده است روش سنتزی را برای ایجاد نانوکاتالیزور کامپوزیتی GOF و نانوذرات پالادیوم، ارائه کرده‌اند، آن‌ها در واقع از ساختار منحصربه‌فرد GOF و فضای میانی آن به‌عنوان داریستی برای میزبانی از نانوذرات پالادیوم بهره برده‌اند. ایشان در ابتدا GOF را طبق روش سالوترمال Srinivas و با همان پیونددهنده نوع 14PDBA، تهیه کرده، در ادامه برای ایجاد کامپوزیت نانوذرات پالادیوم و GOF از تجزیه حرارتی کلرید پالادیوم (PdCl_2) در حضور تولوئن خشک (Dry Toluene) استفاده کردند. آن‌ها از به کار بردن هرگونه عامل کاهنده و تثبیت کننده پلیمری یا ماده فعال سطحی اجتناب کردند. در ادامه، نمونه GOF از قبل تهیه شده را با کلرید پالادیوم، تحت نیتروژن مخلوط کرده، سپس تولوئن خشک را به مخلوط GOF و کلرید پالادیوم افزودند و به مدت چند ساعت با نرخ هم زدن ثابت، تحت دمای 80°C قرار دادند. مخلوط را در دمای اتاق خشک کرده، توسط غشای پلی اتر سولفون (PES)، صاف کردند و توسط دی اتیل اتر (Diethylether) شستشو دادند. در انتها کامپوزیت پالادیوم-GOF را به وسیله خشک کن خلأ در دمای 60°C و در مدت ۸

ساعت به دست آوردند. برای مقایسه، نمونه‌ای دیگر را به همان روش برای کامپوزیت اکسید گرافن و نانوذرات پالادیوم آماده ساختند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از کامپوزیت Pd/GOF پراکندگی مناسب نانوذرات در نمونه را نشان می‌دهد، در حالی که در نمونه‌ی Pd/Go، کلوخه شدن نانوذرات پالادیوم کاملاً مشهود است (شکل ۴). همچنین توزیع گسترده اندازه ذرات برای نمونه Pd/Go، حاکی از پراکندگی ضعیف ذرات در این نمونه است. در واقع GOF به‌طور چشمگیری شکل‌گیری و پراکندگی نانوذرات پالادیوم را کنترل کرده است و از آنجایی که GOF اساساً خود از لایه‌های GO تشکیل شده است، این تأثیر چشمگیر می‌بایست ناشی از ساختار بخصوص GOF باشد [۱۸].

۲-۲ ایجاد GOF توسط فرایند هیدروترمال

آقای Zhou و همکارانش در سال ۲۰۱۴، طی فرایند ساخت این چارچوب، عامل‌های ۱-فنیل بورونیک اسید (IPBA) و ۴-کربوکسی فنیل بورونیک اسید (4CBPBA) را به‌عنوان پیونددهنده‌های میانی لایه‌های اکسید گرافن انتخاب کردند. ایشان ابتدا اکسید گرافن را به روش هامر تهیه کرد و سپس محلول اکسید گرافن را با پیونددهنده IPBA و به‌صورت جداگانه با 4CBPBA مخلوط کرده، در حمام یخ به مدت چند دقیقه تحت امواج فراصوت قرار دادند. در ادامه مخلوط‌ها را به‌منظور انجام فرایند هیدروترمال به داخل اتوکلاو منتقل کرده، در کوره قرار دادند. در نهایت پس از انجام واکنش، محصولات GOF-1PBA و GOF-4CBPBA را با موفقیت به دست آوردند [۶].



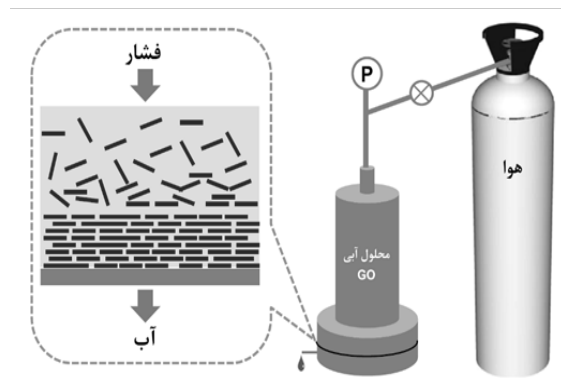
شکل ۴ تصاویر TEM و توزیع اندازه ذرات: الف، ب) کامپوزیت Pd/GOF و پ، ت) کامپوزیت Pd/GO [۱۸].

آن‌ها در ابتدا محلول رقیق اکسید گرافنی با پراکنندگی مناسب و یکنواخت ایجاد کرده، سپس آلدهیدهای مدنظرشان (گلو تار آلدهید (GTA)، گلیوکسال (GLX)، یا گلیوکسیلیک (GXA)) را داخل تعلیقی رقیق اکسید گرافن حل کردند. در ادامه توسط سامانه غشای پلی کربناتی تحت فشار، پس از جداسازی پسماندهای شیمیایی و عملیات خشک کردن، چارچوب‌های اکسید گرافن-گلیوکسیلیک اسید (GO-GXA)، اکسید گرافن-گلیوکسال (GO-GLX) و اکسید گرافن-گلو تار آلدهید (GO-GTA) را به ترتیب به دست آوردند (شکل ۶) [۳].

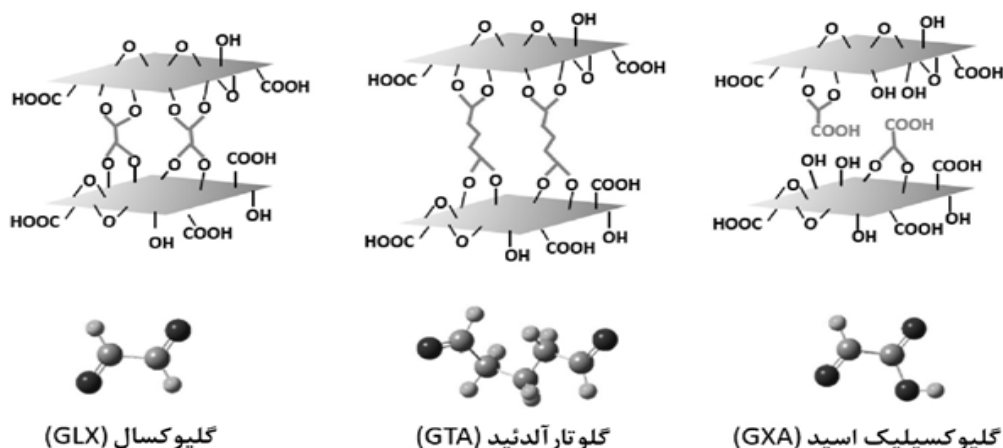
در اقدامی دیگر، Hung و همکاران به روشی مشابه اقدام به سنتز GOF کردند و مونومرهای دی آمین را به عنوان عامل‌های تشکیل پیوند کووالانسی در بین لایه‌های اکسید گرافن انتخاب کردند. به منظور ایجاد GOF، ابتدا اکسید گرافن تهیه شده به روش هامر را توسط مبدل فراصوت درون آب یون‌زدایی شده پراکنده ساخته، در نتیجه تعلیقی از آب و اکسید گرافن تهیه کردند. سپس مونومرهای اتیلن دی-آمین (EDA)، بوتیلن دی آمین (BDA) و پی-فنیل دی آمین (PPA) را به صورت جداگانه به ترتیب برای ایجاد سه GOF مختلف، اکسید گرافن-اتیلن دی آمین (GO-EDA)، اکسید گرافن-بوتیلن دی آمین (GO-BDA) و اکسید گرافن-پلی فنیل دی آمین (GO-

۲-۳ ایجاد GOF توسط سامانه صافش تحت فشار

سامانه صافش تحت فشار (Pressurized Ultrafiltration) ابزاری است که توسط آن تحت فشار حدود ۲ الی ۲۰ bar، محلول رقیق اکسید گرافن را روی سطح غشای فراصافشی با متوسط اندازه حفرات حدود ۰/۱ میکرومتری به صورت لایه به لایه فشرده سازی کرده، در نتیجه این فرایند، فیلم نازک اکسید گرافنی را به دست می آورند (شکل ۵) [۲۰]. Hua و همکاران برای سنتز GOF با عامل‌های میانی آلدهیدی از این سامانه بهره برده‌اند.



شکل ۵. طرح واره سامانه فراصافش تحت فشار [۲۰].



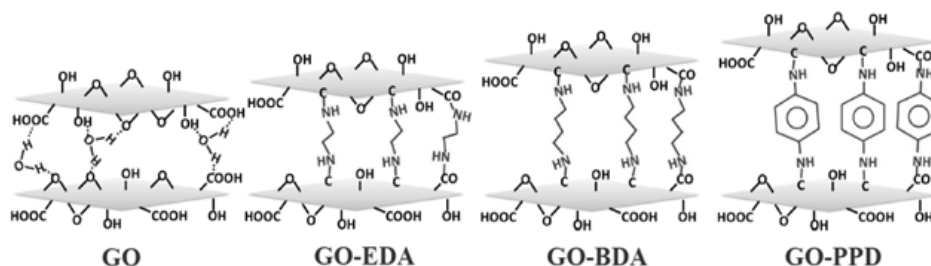
شکل ۶ الف) طرح‌واره ساختارهای (GO-GTA, GO-GTA, GO-GTA) هر یک از GOF ها با یک نوع آلدهید بخصوص عامل‌دار شده است. ب) ساختارهای مولکولی GLX, GTA و GXA [۳].

می‌شود و صفحات اکسید گرافنی به علت عرض زیادشان نسبت به حفرات غشا در پشت سطح به صورت لایه‌لایه تجمع کرده، خود تشکیل غشای اکسید گرافنی را می‌دهند. این روش به علت سادگی فرایند، هزینه پایین و سهولت افزایش مقیاس، برای ساخت غشاهای گرافنی در کاربردهای مختلفی نظیر تصفیه و نمک‌زدایی آب و ذخیره‌سازی انرژی، مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱]. Feng و همکاران نیز برای ساخت نوعی غشای تصفیه آب GOF با عامل‌های میانی ساختار (PhenyleneDiisocyanate (PDI-۱,۴))، از روش صافش تحت خلأ استفاده کردند. برای این منظور پس از تهیه پودر اکسید گرافن طی روش هامر، با ترکیب اکسید

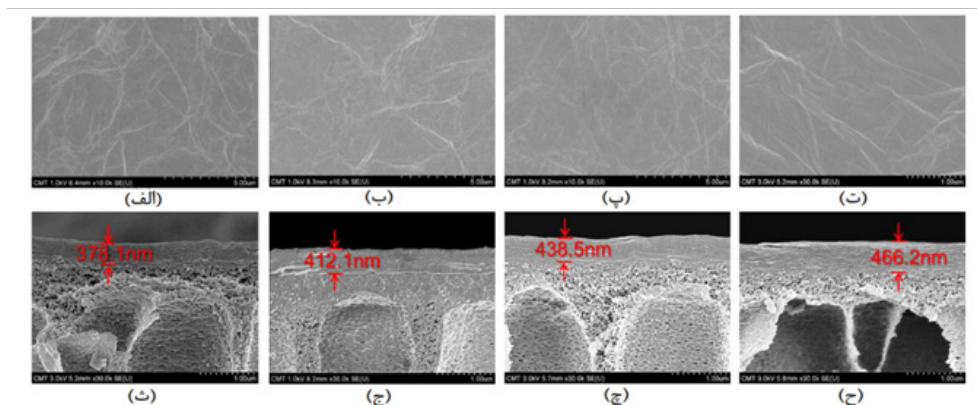
(PPD) (شکل ۷)، در آب حل کردند. در ادامه هر کدام از تعلیقی‌های تهیه‌شده از درون صافی استات سلولزی ((Cellulose Acetate (CA)) تحت فشار ثابت عبور داده شدند. در نتیجه این امر، غشای کامپوزیتی از لایه‌های اکسید گرافنی متصل شده با مونومرهای دی‌آمین بر روی سطح صافی شکل می‌گیرد (شکل ۸). در نهایت به منظور افزایش اتصالات عرضی در میان لایه‌های اکسید گرافن، غشای کامپوزیتی را به درون آن منتقل کردند [۱۲].

۲-۴ ایجاد GOF توسط روش صافش خلأ

در صافش تحت خلأ، محلول اکسید گرافنی توسط زیرلایه غشایی که به پمپ خلأ متصل گشته، تصفیه



شکل ۷ طرح‌واره ساختار GO و سه نوع غشای کامپوزیتی (GO-PPD, GO-BDA, GO-EDA) هر یک از GOF ها از طریق اتصال عرضی با مونومرهای دی‌آمین EDA, BDA و PPD تشکیل شده است [۱۲].



شکل ۸ تصاویر SEM غشای کامپوزیتی GO و GOF. سطر اول: تصاویر از سطح، سطر دوم تصاویر از سطح مقطع. (الف و ت): تصویر فیلم GO بر روی CA. (ب و ج): تصویر چارچوب GO-EDA بر روی CA. (پ و چ): تصویر چارچوب GO-BDA بر روی CA و (ت و ح): تصویر چارچوب GO-PPD بر روی CA [۱۲].

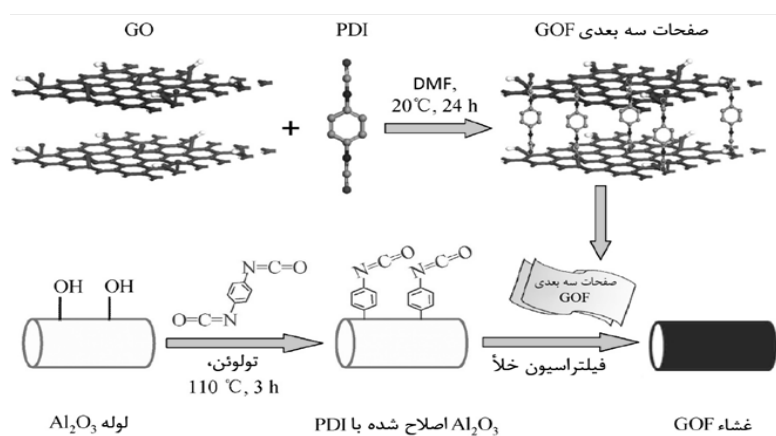
جلوی عبور سایر اجزا را به طور کامل بگیرد. از آن زمان تحقیقات به طور مداوم حول این ماده ادامه یافته، ویژگی‌های غشایی عالی این ماده نمایان گشته است [۲۲]. با این حال از آنجایی که پیوستگی فیلم اکسید گرافنی منحصراً توسط برهم‌کنش‌های میان پیوندهای هیدروژنی گروه‌های اکسیژن‌دار سطح اکسید گرافن حفظ شده است، این غشا فاقد استحکام ساختاری و فیزیکی شیمیایی است [۲۳]. همچنین این ماده به علت حضور فراوان عامل‌های اکسیژن‌دار بر روی سطح خود بسیار آب‌دوست بوده، تمایل بالایی به جذب آب دارد. از این رو در محیط‌های مرطوب یا آبی دچار تورم شده،

گرافن و محلول PDI در حلال DMF، تعلیقی همگنی از GOF به دست آورده، در ادامه با صاف کردن تعلیقی بر روی لوله اکسید آلومینیومی اصلاح شده با PDI، غشای GOF را به دست آوردند (شکل ۹) [۱۵].

۳ کاربردهای GOF

۳-۱ صافش غشایی توسط GOF

در سال‌های اخیر، اکسید گرافن توانایی بالایی را به عنوان غشای تصفیه آب از خود نشان داده است. در سال ۲۰۱۲، Neir و همکاران مشاهده کردند که غشای اکسید گرافنی، بخار آب را از خود عبور داده، می‌تواند



شکل ۹ طرح‌واره سنتز غشای GOF بر روی لوله اکسید آلومینیومی اصلاح شده با PDI به روش صافش خلأ [۱۵].

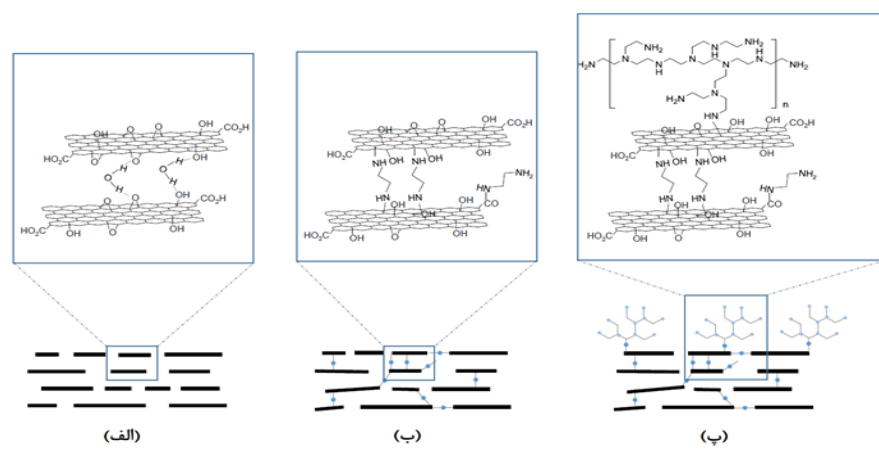
GOF را توسط پلی اتیلن ایمین هایپربرنج (HPEI)) به عنوان عامل باردار سطحی بهبود داده اند (شکل ۱۰). تشکیل اتصالات عرضی EDA میان صفحات GO، استحکام ساختاری و همچنین افزایش فاصله میان صفحات اکسید گرافن و در نتیجه نفوذپذیری بیشتر آب از ساختار GOF را موجب می شوند. این غشای نوین توسعه یافته، جریان آبی برابر با $5/01 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$ از خود عبور داده، به خوبی یون های Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Pb^{2+} ، Ni^{2+} ، Cd^{2+} را دفع می کند [۲۳].

در یکی دیگر از تحقیقات انجام شده، Feng و همکاران، عملکرد چارچوب GOF را در روش تراوش تبخیری (Pervaporation) مورد بررسی قرار داده اند. روش تراوش تبخیری به علت مصرف انرژی پایین و سهولت عملکرد، به طور گسترده در جداسازی انواع مخلوط های آب و مواد آلی مورد استفاده قرار می گیرد. به تازگی نیز، این روش به عنوان روشی امیدوارکننده در نمک زدایی از آب مطرح شده است. غشای توسعه یافته GOF، با توجه به دارا بودن ساختار سه بعدی، مانع کمتری نسبت به انتقال جرم از خود نشان می دهد، بنابراین جریان آب عبوری از این ساختار می تواند به طور چشمگیری افزایش یابد. طبق نتایج به دست آمده، جریان آب عبوری از غشای GOF با ضخامت $18 \mu\text{m}$ ، برابر با kg/m^2 $11/4 \text{ h}$ و بازدهی دفع نمک آن در غلظت $3/5 \text{ wt}\%$ آب دریا، برابر با $99/9$ درصد بوده است. علاوه بر این،

عملکرد مورد نظر ماده را تضعیف می کند [۲۴]. بنابراین می بایست توسط روش هایی، طراحی غشاهای اکسید گرافنی بهبود داده شود تا پایداری آن در شرایط مختلف حفظ شود.

ساختارهای GOF به علت پیوندهای کووالانسی میان لایه های GO از استحکام و پایداری مناسبی حتی در ضخامت های کم برخوردار هستند. بنابراین انتخابی مناسب به عنوان غشای تصفیه آب محسوب می شوند [۱۵، ۵]. دو عامل آب گریزی گرافن و امکان تغییر چگالی پیوندهای پیونددهنده ها در میان صفحات، تصفیه و نفوذپذیری عالی آب را در این ساختار موجب می شوند. مطالعات عددی انجام شده، نمک زدایی بی عیب و نقص و نفوذپذیری 100 برابری این ماده را نسبت به غشاهای مرسوم اسمز معکوس نشان می دهند. شبیه سازی های صورت گرفته بر روی این ماده حاکی از آن هستند که عبور آب از درون ساختار GOF با تغییر چگالی پیوند دهنده های میانی و تغییر ضخامت غشای توانا از 5 تا $400 \text{ L/cm}^2 \text{ day MPa}$ تغییر کند، در عین حال که این غشا می تواند از عبور 100 درصدی نمک های آب جلوگیری کند [۲].

Zhang و همکارانشان از دانشگاه ملی سنگاپور در اقدامی، توسط GOF نوعی غشای نانوصافش تصفیه آب ساخته اند. آن ها برای اتصال صفحات اکسید گرافن از اتیلن دی امین ((EDA) Ethylenediamine)) استفاده کردند، در ادامه برای بهبود عملکرد این غشا، سطح



شکل ۱۰ طرح واره (الف) اکسید گرافن، (ب) اکسید گرافن و اتصالات عرضی EDA، (پ) اکسید گرافن، اتصالات عرضی EDA و عامل های سطحی HPEI [۲۳].

بر روی اکسید گرافن کاهش یافته می‌تواند کارایی الکتروشیمیایی الکترودهای پایه گرافنی را با افزایش جذب سدیم، در باتری‌های سدیم یونی بهبود دهد. با این حال در دوره‌های طولانی مدت پُر و خالی شدن، الکترودهای گرافنی، احتمالاً به علت متراکم شدن صفحات حین چرخه‌های متوالی، اغلب کاهش تدریجی در ظرفیت اولیه از خود نشان می‌دهند. بنابراین استفاده از ساختارهای گرافنی پایدار، با فاصله میانی افزایش یافته می‌تواند عملکرد این گونه باتری‌ها را بهبود دهد. استفاده از عامل‌های ستون‌ساز در میان صفحات اکسید گرافنی رویکردی مطلوب برای دستیابی به چنین موادی با ساختار صلب، است. این ساختارها می‌توانند به صورت برگشت‌پذیر، حین فرایندهای الکتروشیمیایی یون‌ها را در خود جای دهند. از این رو Kumar و همکارانش از دانشگاه کوئینزلند در سال ۲۰۱۷ به صورت عملی و همچنین به کمک روش محاسبات نظری تابع چگالی (DFT)، نشان داده‌اند که استفاده از اجزای آلی نظیر پورفیرین (Porphyrin) به عنوان ستون‌هایی در میان صفحات اکسید گرافن، روش نویدبخشی برای توسعه الکترودهای آندی پایدار با بازدهی بالا در باتری‌های سدیم-یونی است. سل ساخته شده توسط آن‌ها ظرفیتی برابر با 200 mA h/g داشته، چگالی جریان آن 100 mA h/g است. میزان افت ظرفیت این الکتروود حتی پس از 700 چرخه پُر و خالی شدن ناچیز بوده است. همچنین ظرفیت ویژه سل پس از رهاسازی آن به مدت یک ماه پایدار مانده است. هر دو نتایج از آزمایش عملی و محاسبات DFT نشان داده‌اند که بازدهی برتر به دست آمده (پایداری و ظرفیت) آند ساخته شده از چارچوب اکسید گرافنی پورفیرینی ناشی از افزایش فضای میانی لایه‌ها بوده است [۲۵].

۳-۳ GOF در جذب و ذخیره سازی گاز

یکی از رویکردهای اساسی کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو، کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی در وسایل نقلیه است. وسایل نقلیه و سامانه‌هایی که در آن‌ها از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده می‌شود، تنها پسماندی که برجای می‌گذارند آب است. چالش اساسی در طراحی و ساخت چنین سامانه‌هایی، ذخیره هیدروژن به اندازه کافی و قابل رقابت با وسایل نقلیه فسیلی است. متأسفانه مواد موجود کنونی، توانایی ذخیره سازی مقدار لازم هیدروژن را در شرایط فناورانه مفید ندارند. بنابراین

غشای GOF مورد بررسی پایداری بالایی در نمک‌زدایی از آب دریا از خود نشان داده است. عملکرد جداسازی عالی همراه با ثبات بالا و فرایند ساخت آسان، همگی حاکی از آن هستند که چارچوب GOF توسعه یافته، می‌تواند غشایی ایده آل برای نمک‌زدایی از آب دریا و آب‌های شور باشد [۱۵].

Hua و همکاران نیز کارایی GOF در آب‌زدایی از چند نوع الکل مختلف را به روش تراوش تبخیری، مورد آزمایش قرار دادند. ایشان برای ساخت GOF از پیونددهنده‌های آلدهیدی استفاده کردند. طبق نتایج به دست آمده غشای کامپوزیتی GO و آلدهید، در مقایسه با غشای GO خالص، به مراتب عملکرد جداسازی بهتری از خود نشان می‌دهد. یکی از غشاهای مورد آزمون، غشای GO-GTA است. این غشا نه تنها عملکرد خوبی در آب‌زدایی از اتانول، ایزوپروپیل و بوتانول داشته، بلکه در طول مدت آزمون 160 ساعته، برای آب‌زدایی اتانول در دمای 60 درجه، پایداری نسبتاً خوبی از خود نشان داده است. غشاهای GO خالص به علت فشردگی نامطلوب و ضخامت بالا، جریان پایینی را از خود عبور داده، گزینش‌پذیری نسبتاً ضعیفی دارند. علاوه بر این عامل اصلی نگه‌دارنده صفحات در کنار یکدیگر نیروی جاذبه‌ی ضعیف واندروالسی است و از این رو پایداری غشای GO در روش تراوش تبخیری مبهم است. در GOF به کمک پیوندهای کووالانسی می‌توان صفحات GO را محکم به یکدیگر چسباند و غشای GO باثبات‌تری برای کاربردهای طولانی مدت ایجاد کرد. بنابراین غشاهای نوین GOF کامپوزیت شده توسط عامل‌های آلدهیدی، با دارا بودن میکروساختار قابل کنترل، توانایی بالایی برای جداسازی الکل و سوخت‌های زیستی داشته و ممکن است درک جدیدی را از طراحی غشاهای نسل آینده به وجود آورند [۳].

۳-۲ GOF در باتری‌های لیتیوم-یونی

در حالی که گرافیت به عنوان الکتروودی متداول در باتری‌های لیتیوم-یونی مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی در باتری‌های سدیم یونی، به علت داخل نشدن سدیم در میان لایه‌ها، نمی‌تواند ظرفیت مناسبی را از خود نشان دهد. از طرفی، اخیراً الکترودهای کم‌لایه گرافنی در ذخیره‌سازهای سدیم یونی به عنوان الکترودهایی امیدوارکننده پدیدار شده‌اند. مدل‌سازی‌ها و کارهای آزمایشگاهی نشان داده‌اند که وجود عیوب

گاز دی‌اکسید کربن است. از این رو، در سال‌های اخیر، مطالعات فراوانی به منظور توسعه و ایجاد ساختارهای نوین و مؤثر برای جذب این ماده انجام شده، تا به امروز ساختارهایی نظیر ژئولیت‌ها، کربن‌های متخلخل و چارچوب‌های آلی-فلزی برای جذب CO_2 مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ادامه روند این تحقیقات، دکتر Haque و همکارانش، کارایی مواد هیبریدی نوین GOF را در جذب CO_2 مورد بررسی قرار داده‌اند. GOF تهیه شده سطحی برابر با $506 \text{ m}^2/\text{g}$ داشته است، که حدود ۱۱ برابر بیش از اکسید گرافن با سطح $46 \text{ m}^2/\text{g}$ است (شکل ۱۱). این نشان‌دهنده آن است که اصلاح سطحی اکسید گرافن و قرارگیری پیوند دهنده‌های آلی اسید برونیک در بین صفحات، روشی مؤثر برای ایجاد ساختارهای متخلخل اکسید گرافن با سطحی بالا است. GOF سنتز شده نسبت به GO (با ظرفیت جذب 0.94 mmol/g)، ظرفیت جذب CO_2 بالاتری را برابر با 4.95 mmol/g از خود نشان می‌دهد (شکل ۱۱)، که این مقدار جذب از بسیاری دیگر از مواد متخلخل پایه کربنی بیشتر است [۱۷].

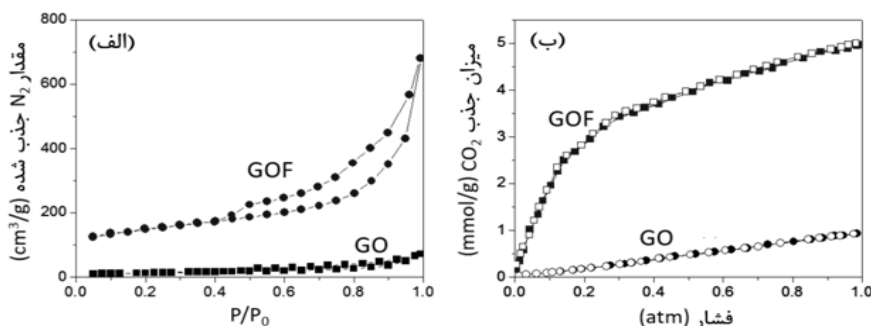
۳-۴ GOF در فرایندهای کاتالیزوری

مواد سه‌بعدی پایه گرافنی با ساختارهای متخلخل، به علت سطح بالا، چگالی جرمی پایین، تخلخل قابل کنترل و استحکام مکانیکی خوب، خود را به‌عنوان بستر مناسبی برای کاتالیز ناهمگن نشان داده‌اند، به ویژه وجود ساختارهای متخلخل که می‌تواند برای تثبیت نانوذرات فلزی و کنترل رشدشان به کار رود. باین حال بسیاری از این ساختارها توسط برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی نظیر الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و واندروالسی شکل گرفته‌اند. بنابراین حین فرایندهای کاتالیزوری

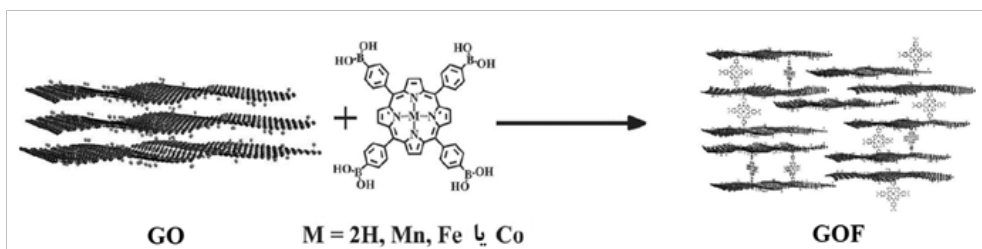
نیاز مبرمی به ایده‌ها و موادی نوین برای حل مشکل ذخیره‌سازی هیدروژن وجود دارد [۷].

در چارچوب‌های اکسید گرافنی، برخلاف اکسید گرافن که به علت حضور گروه‌های اکسیژنی و هیدروکسی، فضای کافی برای جذب هیدروژن وجود ندارد [۷]، حضور ساختارهای سه‌بعدی و فضای ایجادشده در میان لایه‌های گرافنی که به‌طور عمده ناشی از واحدهای میانی آلی است، می‌تواند بستر مناسبی برای جذب هیدروژن فراهم آورد. با به‌کارگیری عامل‌های میانی مختلف می‌توان فاصله صفحات گرافنی را برای دستیابی به حالت بهینه جذب هیدروژن بر روی هر دو سطح گرافن کنترل کرد که این مقدار جذب می‌تواند با چارچوب‌های آلی-فلزی (Metal-organic Framework) قابل مقایسه بوده، تا دو برابر مواد متخلخل کربنی معمول باشد [۱]. البته Burrell و همکارانش با به‌کارگیری محاسبات DFT ظرفیت ایده‌آل جذب هیدروژن توسط GOF را در دمای 77 K و فشار 1 bar برابر با $6/1 \text{ wt}\%$ تخمین زده‌اند، که این مقدار بیش از تمام مواد متخلخل دیگر شناخته‌شده تاکنون است [۷]. Kim و همکارانش با مقایسه GOFهای مختلف ایجادشده از قرارگیری سه نوع عامل دی‌آمینوآلکان (Diaminoalkane) مختلف در میان لایه‌های اکسید گرافن، فاصله بهینه میانی برای حداکثر شدن جذب هیدروژن را برابر با $6/3 \text{ \AA}$ گزارش کرده‌اند، نتایج کار ایشان اهمیت فاصله میان لایه‌ای را در طراحی مواد جاذب هیدروژن نشان می‌دهد [۱، ۲۶].

یکی دیگر از راه‌های مؤثر پیشنهاد شده برای مقابله و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو، جذب و حبس



شکل ۱۱ الف) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای GO و GOF در دمای 77 K ، ب) هم‌دمای جذب و واجذب CO_2 برای GO و GOF در دمای 298 K [۱۷].



شکل ۱۲ طرح‌واره ساختار و اجزای تشکیل‌دهنده GOF با عامل‌های میانی آلی پورفیرین [۲۷].

که برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای عملی باید جذاب باشد [۱۸].

در سال ۲۰۱۵ طی فرایندی از عامل‌های پورفیرینی برای متصل ساختن صفحات اکسید گرافن به یکدیگر استفاده شده است. این نوع از مواد آلی، به علت دارا بودن ویژگی‌های شگفت‌انگیز نوری، الکترونیکی و کاتالیزوری، به صورت گسترده در سنتز مواد متخلخل نظیر چارچوب‌های آلی-فلزی، چارچوب‌های آلی کووالانسی (COF) و پلیمرهایی با حفرات ریز و متوسط مزدوج (Conjugated Microporous Polymer) استفاده می‌شوند. همچنین اخیراً گمانه‌زنی‌های فراوانی برای جایگزین ساختن کاتالیزورهای پلاتینی در پیل‌های سوختی با پورفیرین‌ها، مواد کربنی و کامپوزیت‌های آن، به منظور انجام واکنش کاتالیزوری کاهش اکسیژن (ORR) صورت گرفته است. Yao و همکاران، برای ساخت GOF از پورفیرین 5,10,15,20-tetrakis[4-(Dihydroxyboryl)](phenyl)(TBPP) و مشتقات منگنز، آهن و کبالت آن به عنوان مولکول‌های ستون ساز در میان صفحات اکسید گرافن استفاده کرده‌اند (شکل ۱۲). این نوع از GOF ها فاصله میانی زیادی داشته، بنابراین از سطح ویژه بسیار بالاتری نسبت به اکسید گرافن برخوردار هستند. از آنجایی که اجزای اکسید گرافنی کاهش یافته می‌توانند کاتالیزورهایی با هدایت الکتریکی بالاتر برای انتقال بار فراهم آورند، بنابراین به منظور دستیابی به خواص الکتریکی بهتر از شکل کاهش یافته GOF بهره گرفته‌اند. rGOF، کاتالیزوری قوی برای واکنش ORR بوده، کارایی آن به نوع یون فلزی آن وابسته است. طی نتایج به دست آمده، rGOF کبالت قوی‌ترین فعالیت کاتالیزوری را دارا بوده، در حالی که rGOF آهن

ممکن است دوام کافی را نداشته باشند؛ ولی به کمک پیونددهنده‌ها می‌توان ساختارهایی کووالانسی ایجاد کرد که ثبات بالاتری داشته باشند [۱۸].

هر GOF، از الحاق لایه‌های اکسید گرافنی توسط پیوندهای کووالانسی با پیونددهنده‌هایی نظیر اسید برونیک ساخته می‌شود و می‌تواند استحکام ساختاری و حرارتی مناسبی ایجاد کند. Tran و همکارانش، نوعی کاتالیزور شامل نانوذرات پالادیوم کیسوله شده در داخل بستر GOF سنتز کرده‌اند (شکل ۴). ساختار متخلخل GOF، می‌تواند ورود تنظیم‌پذیر واکنش دهنده‌ها و رهایش قابل کنترل محصولات با اندازه مشابه به ابعاد منافذ را ممکن سازد. همچنین در این ماده بر اساس طول پیونددهنده‌های استفاده شده، فضای بین لایه‌ها و اندازه حفرات قابل کنترل است. به علاوه با توجه به درجه‌ی کاهش اکسید گرافن نیز می‌توان آب‌گریزی ساختار را تنظیم کرد. به علت این ویژگی‌ها، GOF، میزبان مناسبی برای محدود و بی‌حرکت کردن نانوذرات فلزی در کاتالیزور ناهمگن محسوب می‌شود. کاتالیزور Pd-GOF ساخته شده توسط آن‌ها، بازدهی بالای کاتالیزوری را تحت شرایط مورد مطالعه مختلف از خود نشان داده است. چنین بازدهی بالایی، بایستی از پراکندگی یکنواخت نانوذرات پالادیوم و همچنین تثبیت مناسب آن‌ها در چارچوب در مقابل کلوخه شدن و شسته شدن نشأت گرفته باشد. علاوه بر این، کاتالیزور Pd-GOF، می‌تواند بدون هیچ افتی در عملکرد، حداقل در پنج چرخه دیگر مورد استفاده مجدد قرار گیرد. این یافته‌ها GOF را به عنوان چارچوبی مناسب برای میزبانی نانوذرات فلزات نجیب و ساخت نانوکاتالیزورهای دلخواه فلز-GOF با عملکرد و دوام بهبود یافته مبدل می‌سازد

نیز همچون گرافن از خواصی شگفت‌انگیز برخوردار است که از ساختمان منحصر به فرد GOF نشأت گرفته است. در این ساختمان صفحات اکسید گرافن توسط پیوند دهنده‌های آلی متنوع به صورت کووالانسی به یکدیگر متصل شده و ساختمانی مستحکم‌تر از گرافیت را با فضای میانی بیشتر تشکیل می‌دهند. این ساختارهای چارچوب مانند می‌توانند در زمینه‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته، کاربردهای بسیاری داشته باشند، کاربردهایی در حوزه‌ی غشاهای تصفیه آب، ذخیره‌سازی و جذب گاز، فرایندهای کاتالیزوری و باتری‌ها. از آنجایی که این گونه از مواد فرایند سنتز آسانی داشته، هزینه کمی دارند، انتظار می‌رود قابلیت تولید انبوه را داشته، به زودی مراحل تجاری‌سازی را طی کنند.

می‌تواند بالاترین بازدهی کاتالیزوری را داشته باشد. میکروساختارهای متخلخل و تکه‌های پورفیرنی در این ماده به منظور اصلاح و تنظیم عملکرد کاتالیزوری قابل کنترل هستند. این تحقیق بینش جدیدی را برای توسعه GOFها با استفاده از مولکول‌های چند حلقه‌ای ماکروسیکلیک (Macrocyclic) فراهم آورده، نشان‌دهنده کاربردهای امیدوارکننده این ماده در فرایندهای الکتروکاتالیزوری است [27].

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تنوعی از چارچوب‌های کامپوزیت پلیمری اکسید گرافن مورد بحث و بررسی قرار گرفتند، همان‌طور که انتظار می‌رفت این ساختار فوق‌العاده

مراجع

- Li F., Jiang X., Zhao J., Zhang S., Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications, *Nano Energy*, 16, 488-515, **2015**.
- Nicolaï A., Sumpter B.G., Meunier V., Tunable Water Desalination Across Graphene Oxide Framework Membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8646-8654, **2014**.
- Hua D., Rai R.K., Zhang Y., Chung T.S., Aldehyde Functionalized Graphene Oxide Frameworks as Robust Membrane Materials for Pervaporative Alcohol Dehydration, *Chemical Engineering Science*, 161, 341-349, **2017**.
- Zhao J., Liu L., Li F., Graphene Oxide: Physics and Applications. Springer, Berlin, **2015**.
- Srinivas G., Burrell J.W., Ford J., Yildirim T., Porous Graphene Oxide Frameworks: Synthesis and Gas Sorption Properties, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 11323-11329, **2011**.
- Zhou L., Zhao H., Liu Y., Li J., Shi H., Wu Y., Wei D., Synthesis of Graphene Oxide Frameworks and Their Application in Electrocatalytic Preparation of Hydrogen Peroxide, *Advanced Materials Research*, 1090, 43-49, **2015**.
- Burrell J.W., Gadipelli S., Ford J., Simmons J.M., Zhou W., Yildirim T., Graphene Oxide Framework Materials: Theoretical Predictions and Experimental Results, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 8902-8904, **2010**.
- Nishiyabu R., Shimizu A., Boronic Acid as an Efficient Anchor Group for Surface Modification of Solid Polyvinyl Alcohol, *Chemical Communications*, 52, 9765-9768, **2016**.
- Bull S.D., Davidson M.G., Van Den Elsen J.M., Fossey J.S., Jenkins A.T.A., Jiang Y.B., Kubo Y., Marken F., Sakurai K., Zhao J., James T.D., Exploiting the Reversible Covalent Bonding of Boronic acids: Recognition, Sensing, and Assembly, *Accounts of Chemical Research*, 46, 312-326, **2012**.
- Zhu P., Sumpter B.G., Meunier V., Electronic, Thermal, and Structural Properties of Graphene Oxide Frameworks, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 8276-8281, **2013**.
- Mercier G., Klechikov A., Hedenström M., Johnels D., Baburin I.A., Seifert G., Mysyk R., Talyzin A.V., Porous Graphene Oxide/Diboronic Acid Materials: Structure and Hydrogen Sorption, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 27179-27191, **2015**.
- Hung W.S., Tsou C.H., De Guzman M., *An Q.F., Liu Y.L., Zhang Y.M., Hu C.C., Lee K.R., Lai J.Y.*, Cross-Linking With Diamine Monomers to Prepare Composite Graphene Oxide-Framework Membranes with Varying d-Spacing, *Chemistry of Materials*, 26, 2983-2990, **2014**.
- Tsoufis T., Katsaros F., Sideratou Z., Romanos G., Ivashenko O., Rudolf P., Kooi B.J., Papageorgiou S., Karakassides M.A., Tailor-Made Graphite Oxide-DAB Poly (Propylene Imine) Dendrimer Intercalated Hybrids and Their Potential for Efficient CO₂ Adsorption, *Chemical Communications*, 50, 10967-10970, **2014**.
- Kumar R., Suresh V.M., Maji T.K., Rao C.N.R., Porous Graphene Frameworks Pillared by Organic Linkers with Tunable Surface Area and Gas Storage Properties, *Chemical Communications*, 50, 2015-2017, **2014**.
- Feng B., Xu K., Huang A., Covalent Synthesis of Three-Dimensional Graphene Oxide Framework (GOF) Membrane for Seawater Desalination, *Desalination*, 394, 123-130, **2016**.
- Chan Y., Hill J.M., Hydrogen Storage Inside Graphene-Oxide Frameworks, *Nanotechnology*, 22, 305403, **2011**.
- Haque E., Islam M., Pourazadi E., Sarker S., Harris A.T., Minett A.I., Yanmaz E., Alshehri S.M., Ide Y., Wu K.C.W., Kaneti Y.V., Boron-Functionalized Graphene Oxide-Organic Frameworks for Highly Efficient CO₂ Capture, *Chemistry-An Asian Journal*, 12, 283-288, **2017**.
- Tran T.P.N., Thakur A., Trinh D.X., Dao A.T.N., Taniike T., Design of Pd@Graphene Oxide Framework Nanocatalyst with Improved Activity and Recyclability in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction, *Applied Catalysis A: General*, 549, 60-67, **2018**.
- Li M., Wang J., Jiao C., Wang C., Wu Q., Wang Z., Graphene Oxide Framework: An Adsorbent for Solid Phase Extraction of Phenylurea Herbicides from Water and Celery Samples, *Journal of Chromatography A*, 1469, 17-24, **2016**.
- Tang Y.P., Paul D.R., Chung T.S., Free-Standing Graphene Oxide Thin Films Assembled by a Pressurized Ultrafiltration Method for Dehydration of Ethanol, *Journal of Membrane Science*, 458, 199-208, **2014**.
- Tang B., Zhang L., Li R., Wu J., Hedhili M.N., Wang P., Are Vacuum-Filtrated Reduced Graphene Oxide Membranes Symmetric?, *Nanoscale*, 8, 1108-1116, **2016**.
- Joshi R.K., Alwarappan S., Yoshimura M., Sahajwalla V., Nishina Y., Graphene Oxide: The New Membrane Material, *Applied Materials Today*, 1, 1-12, **2015**.
- Zhang Y., Zhang S., Chung T.S., Nanometric Graphene Oxide Framework Membranes With Enhanced Heavy Metal

Removal Via Nanofiltration, *Environmental Science & Technology*, 49, 10235-10242, **2015**.

24. Zheng S., Tu Q., Urban J.J., Li S., Mi B., Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms, *ACS Nano*, 11, 6440-6450, **2017**.

25. Kumar N.A., Gaddam R.R., Suresh M., Varanasi S.R., Yang D., Bhatia S.K., Zhao X.S., Porphyrin-Graphene Oxide Frameworks for Long Life Sodium Ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 13204-13211, **2017**.

26. Kim B.H., Hong W.G., Moon H.R., Lee S.M., Kim J.M., Kang S., Jun Y., Kim H.J., Investigation on the Existence of Optimum Interlayer Distance for H₂ Uptake Using Pillared-Graphene Oxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14217-14222, **2012**.

27. Yao B., Li C., Ma J., Shi G., Porphyrin-Based Graphene Oxide Frameworks With Ultra-Large d-Spacings for the Electrocatalyzation of Oxygen Reduction Reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 19538-19545, **2015**.

واژه‌های کلیدی:

بسته‌بندی‌های فعال
لیپیدها
ضد اکسایش‌ها
رهایش

بسته‌بندی‌های بارهایش کنترل شده و حفاظت از لیپیدها

سعید گیلک حکیم‌آبادی^{*}، مرتضی احسانی^۱، حسینعلی خنکدار^۱، مهدی غفاری^۲

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲ گرگان، دانشگاه جامع گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر

چکیده ...

مواد غذایی، تحت تأثیر عوامل مختلف مانند رطوبت، نور خورشید، گازها و... دچار افت کیفیت یا خواص می‌شوند. بنابراین باید برای نگهداری بلندمدت، محافظت شوند. پلیمرها به دلیل انعطاف‌پذیری، سبکی، استحکام و مدول مناسب و مقاومت در برابر ترکیبات موجود در مواد غذایی و نفوذ ناپذیری در برابر گازها در صنعت بسته‌بندی، بسیار پر مصرف هستند. یکی از مهم‌ترین روش‌ها در صنعت بسته‌بندی که از مزایای بسیار زیادی برخوردار است بسته‌بندی‌های فعال و بارهایش کنترل شده است. در این بسته‌بندی‌ها عوامل فعالی مانند ضد اکسایش‌ها و ضد میکروب‌ها و رایحه‌ها به صورت کنترل شده و با سرعتی مشخص از فیلم بسته‌بندی خارج شده، با حذف عامل نامساعد یا ایجاد بو و طعم خوب، باعث افزایش ماندگاری و مشتری پسندی محصول می‌شوند. از جمله مهم‌ترین گروه‌های مواد غذایی که تحت اثر اکسیژن به شدت افت کیفیت دارند مواد لیپیدی هستند. این مواد که شامل طیف وسیعی از مواد غذایی از ویتامین‌ها تا اسیدهای چرب ضروری بدن می‌شوند، عضو جدانشدنی زنجیره غذایی انسان هستند. در این تحقیق به بررسی بسته‌بندی فعال و استفاده از آن برای نگهداری مواد لیپیدی پرداخته شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

saeidgilak.3@gmail.com

۱ مقدمه

توسعه و پیشرفت علوم، سبب توسعه کارآمد مواد و فناوری‌های جدید در جهت رفاه بشر شده است. در این راستا به‌کارگیری پلیمرها در صنایع مختلف به‌ویژه در صنایع بسته‌بندی سبب کاربردهای ویژه با ارزش افزوده بالا می‌شود که از آن جمله می‌توان به فیلم‌های ممانعت‌کننده (Barrier) و فیلم‌های با کاربرد حفاظت مواد غذایی در برابر اکسید شدن اشاره کرد. از این فیلم‌ها در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، پزشکی، دارویی و آرایشی استفاده می‌شود. این قابلیت‌های جدید باعث تولید بسته‌بندی بهتر، صرفه‌جویی هزینه به‌واسطه افزایش ماندگاری مواد غذایی، کاهش آلودگی مربوط به مصرف زیاد مواد بسته‌بندی و افزایش فروش به‌واسطه تبلیغات بهتر خواهد شد. پلیمرها به دلیل ویژگی‌های خاصی که دارند به‌صورت گسترده در صنعت بسته‌بندی استفاده می‌شوند [۱،۲،۳].

همان‌طور که می‌دانیم صنایع بسته‌بندی ارتباط نزدیکی با صنایع غذایی دارد. از آنجاکه صنایع غذایی ارتباط مستقیمی با سلامت بشر دارد ما را بر آن می‌دارد تا با نگاه ویژه‌ای به مشکلات موجود در این صنعت بنگریم. مهم‌ترین عوامل تهدیدکننده کیفیت و ایمنی محصولات غذایی، نور، رطوبت، آلودگی، گازها و آسیب‌های مکانیکی است. بنابراین باید از بسته‌بندی‌ها به‌صورت‌های مختلف برای محافظت از مواد غذایی استفاده کرد. شاید بتوان گفت مشکل اساسی صنایع غذایی بر سر راه ماندگاری محصولات، احتمال اکسید شدن آن‌ها است. این موضوع باعث فساد، تغییر رنگ و بو و مزه ماده غذایی، سمیت و در نهایت کاهش ماندگاری آن می‌شود [۴و۳].

۲ لیپیدها

تعریف دقیقی از لیپیدها وجود ندارد. به عنوان تعریف کلی، لیپیدها به مجموعه گسترده و متفاوتی از محصولات طبیعی گفته می‌شود که شامل اسیدهای چرب و مشتقات آن‌ها، استروئیدها (Steroid)، کاروتنوئیدها (Carotenoid)، ترپن‌ها (Terpene) و اسیدهای صفراوی (Bile Acid) است که به‌صورت عمومی در حلال‌های آلی مانند دی‌اتیل اتر، هگزان، بنزن، کلروفرم و متانول وجود دارند. در تعریف دیگری بیان شده است که هر ماده‌ای که

چهار شرط را دارا باشد لیپید است. اول غیرقابل انحلال بودن در آب، دوم قابل حل بودن در حلال‌های آلی مانند بنزن و کلروفرم، سوم دارا بودن زنجیر بلند کربنی در ساختار مولکولی و چهارم باید در جاننداری زنده حضور داشته یا از آن مشتق شده باشد [۵].

اگرچه در اغلب تعریف‌های مواد لیپیدی آمده است که این مواد در آب غیرقابل حل هستند اما برخی ترکیبات لیپیدی دارای زنجیر کوتاه، قابل حل در آب هستند. لیپیدها در اغلب محصولات غذایی وجود دارند و نقش‌های متفاوتی از قبیل مغذی بودن (Nutrition) غذا (مانند اسیدهای چرب و ویتامین‌های محلول در چربی)، طعم‌دهندگی (Mouth Feel) (مانند کره کائو در شیرینی‌ها) سیرکردن (Satiety) و افزایش سلامتی (اسیدهای چرب امگا-۳، لین-اولئیک اسیدهای جفت شده) ایفا می‌کنند [۶]. از جمله اصلی‌ترین دسته‌های عمومی لیپیدها می‌توان به اسیدهای چرب، اسپیل‌گلیسیرویل، استرول‌ها و استرهای استرول، واکس‌ها، فسفوگلیسیریدها، اترفسفوگلیسیریدها، گلیسیروگلیکولیپیدها، اسفینگولیپیدها، هیدروکربن‌ها و ویتامین‌های قابل حل در چربی هستند. در شکل ۱ برخی از مواد غذایی حاوی لیپید مشاهده می‌شود [۵].

۳ اکسایش لیپیدها در صنایع غذایی

لیپیدها از مهم‌ترین موادی هستند که تحت واکنش اکسید شدن قرار گرفته، به همین دلیل مشکلات فراوانی را برای محصولات غذایی طبیعی و فرایند شده به وجود می‌آورند. این واکنش‌ها می‌تواند باعث افت خواص کیفی غذا از جمله از دست دادن عطر و رایحه



شکل ۱ برخی مواد غذایی حاوی لیپیدهای مختلف [۵]

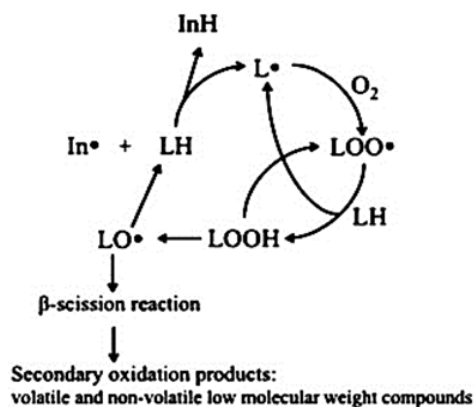
کاتالیزور به آرامی پیش می‌رود. با این حال اسیدهای چرب غیراشباع در حضور اکسیژن شروع به واکنش زنجیره‌ای رادیکال آزاد می‌کنند و دچار اکسید شدن خودکاتالیزوری می‌شوند. توانایی رادیکال‌های پراکسی (LOO•) در آغاز واکنش اکسید شدن تک‌الکترونی باعث اکسید شدن دائمی لیپیدهای غیراشباع می‌شود. رادیکال‌های آزاد ایجاد شده به سرعت رشد کرده، با اهداف مختلفی مستقیماً واکنش می‌دهند و تولید LOOH می‌کنند. این LOOH توسط فلزات کاهش‌یافته مورد حمله قرار می‌گیرد و باعث تولید محصولات تخریب می‌شود. برخی از این محصولات باعث اثرات مخرب دیگری می‌شوند. برخی دیگر نیز با تشکیل رادیکال‌های آزاد از طریق واکنش خودبه‌خودی رشد و باعث آغاز مجدد اکسید شدن می‌شوند. این مواد فرار و غیر فرار باعث به وجود آمدن بو و طعم غیرقابل قبول و فساد مواد غذایی می‌شوند. به‌علاوه در برخی تحقیقات ثابت شده است که وجود این مواد اکسیدشده لیپیدی در رژیم غذایی، به‌طور مستقیم باعث به وجود آمدن بیماری‌های مختلف مانند امراض قلبی و سرطان می‌شوند؛ بنابراین می‌توان گفت اکسید شدن لیپیدها اهمیت بسیار فراوانی از لحاظ اقتصادی و سلامت دارد [۵ و ۶].

۴ فناوری‌های مورد استفاده، از گذشته تا به امروز

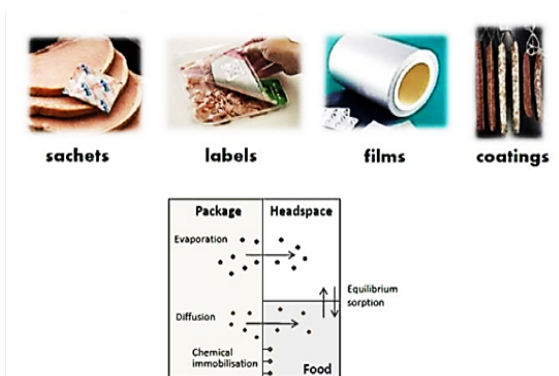
بررسی‌ها نشان می‌دهد که از گذشته نه‌چندان دور راه‌های مختلفی برای حفاظت مواد لیپیدی در مقابل اکسیژن به کار گرفته شده است. ابتدا از پلیمرهای ممانعت‌کننده در برابر اکسیژن استفاده می‌شد، اما اکسیژن باقی‌مانده در فضای فوقانی (Head Space) بسته‌بندی فساد و افت کیفیت مواد غذایی را در پی داشت. در ادامه از سامانه خلاً برای خروج هوای درون بسته‌بندی استفاده می‌شد و توسعه این روش سبب تولید بسته‌بندی‌هایی با جو اصلاح‌شده (MAP) شد. این روش در کنار مزایای عالی، هزینه‌بر بوده، باعث کاهش سرعت تولید می‌شد. این معایب محققان را بر آن داشت تا روش‌های دیگری برای رفع این مشکل بیابند. استفاده از مواد ضد اکسایش، جدیدترین روش برای حفظ مواد غذایی در برابر اکسیژن است. از

خوب، تغییرات رنگ و بافت غذا، از دست رفتن مواد مغذی و در کل افت زمان انبارداری محصول غذایی و در نهایت فساد آن شود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، اسیدهای چرب غیراشباع و اکسیژن دو جزء اصلی در واکنش اکسایش لیپیدی هستند [۵].

اکسایش اسیدهای چرب سبب تولید هیدروپراکسیدهای لیپیدی به‌عنوان محصول اولیه می‌شود که بی‌بو، بی‌رنگ و بی‌مزه هستند. با این حال این مواد غیر پایدار بوده، مستعد تخریب و تولید مواد مرحله دوم واکنش هستند. این مواد، مخلوط پیچیده‌ای از مواد فرار و غیر فرار با جرم مولکولی پایین هستند. اکسید شدن لیپیدها، فرایندی چند مرحله‌ای و چندعاملی است و به حساسیت اسید چرب، ساختار مولکولی لیپید، حالت فیزیکی لیپید، واکنش آغاز، کاتالیزورهای تخریب هیدروپراکسیدها (LOOH) (مانند فلزات)، حضور لیپیدهای اکسیدشده و میزان و انتخاب‌گری ضد اکسایش موجود در واکنش بستگی دارد. نتیجه ساده‌ای که از شیمی این مواد می‌توان گرفت این است که دستیابی به تعادل ترمودینامیکی شدیداً به اکسایش زیست‌مولکول‌های کربنی کاهش‌یافته وابسته است. پایداری سینتیکی تمام مولکول‌های زیستی در جو غنی از اکسیژن، نتیجه حالت چرخشی یکسان الکترون‌های جفت نشده حالت پایه در مولکول (سه‌تایی) اکسیژن در جو است. این خاصیت باعث بی‌اثر بودن سینتیکی اکسیژن جو برای کاهش زیست‌مولکول‌های پایه کربن می‌شود. از این‌رو واکنش بین اکسیژن با پروتئین‌ها، لیپیدها، پلی‌نوکلئوتیدها و کربوهیدرات‌ها بدون حضور



شکل ۲ واکنش خودبه‌خودی رشد و اکسید شدن مجدد [۶]



شکل ۳ انواع روش‌های استفاده از مواد فعال در بسته‌بندی فعال [۳]

۵ بسته‌بندی فعال

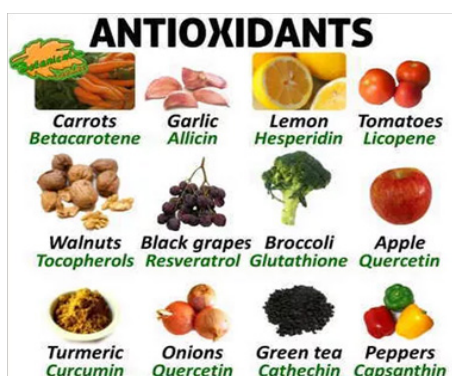
همان‌طور که بیان شد اکسید شدن مواد لیپیدی (به همراه رشد میکروب‌ها) دلیل اصلی فساد اغلب مواد غذایی مانند دانه‌ها، ماهی، گوشت، شیر خشک، سس‌ها و روغن‌ها است. این اکسایش باعث از بین رفتن مواد مغذی و تولید مواد سمی آلدئیدی می‌شود. همان‌طور که یکی از روش‌های نوین محافظت مواد غذایی از اکسایش لیپیدی، استفاده از بسته‌بندی‌های فعال (بسته‌بندی‌های با رهایش کنترل‌شده ضداکسایش) است [۲].

بسته‌بندی فعال همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، به‌صورت سامانه بسته‌بندی تعریف می‌شود که به‌طور هدفمند جزء فعال قرار گرفته درون آن به محیط ماده غذایی بسته‌بندی‌شده رهایش پیدا کند یا جزئی را از محیط اطراف آن جذب می‌کند. این کار به‌منظور افزایش طول عمر یا بهبود شرایط بسته‌بندی ماده غذایی صورت می‌گیرد؛ بنابراین بسته‌بندی فعال چیزی بیشتر از ممانعت ساده در مقابل عوامل مضر خارجی فراهم می‌کند. به همین خاطر، سامانه بسته‌بندی نقش فعالی در محافظت از ماده غذایی حین فرایند فروش خواهد داشت. دو حالت اصلی برای بسته‌بندی‌های فعال وجود دارد. اولین حالت رهایش عامل فعال مانند ضداکسایش به ماده غذایی، به‌منظور جذب و ربایش (Scavenge) اجزای نامطلوب مانند اکسیژن، رادیکال‌های آزاد ناشی از اکسایش و یون‌های فلزی یا یون‌های فلزی از ماده غذایی یا فضای فوقانی آن است؛ همچنین رابنده‌هایی که با قرارگیری در بسته‌بندی و طراحی خاص، جزء

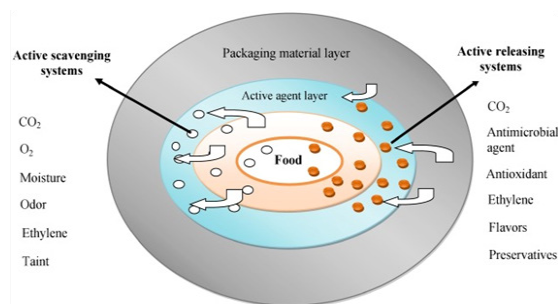
انواع پرکاربرد این مواد می‌توان پودر آهن، کاتکول (Catechol)، برخی آنزیم‌ها مانند گلوکز، اسیدهای چرب غیراشباع و در سال‌های اخیر آسکوربیک اسید (Ascorbic Acid) و آلفا-توکوفرول (Alpha-tocopherol) را نام برد [۷].

در ابتدا از این مواد درون کیسه‌های (Sachet) متخلخل که در بسته‌بندی قرار می‌گرفتند استفاده می‌شد، اما به دلیل ذهنیت بد مصرف‌کننده نسبت به حضور جاذب‌ها درون ماده غذایی و همچنین عدم توانایی در استفاده از این‌روش در مواد غذایی آبکی و خطر بلعیدن توسط مشتری استفاده از این‌روش محدود شده است. راه دیگر افزودن ماده ضداکسایش یا جاذب درون ماده غذایی است که این‌روش نیز به دلیل از بین رفتن جاذب در واکنش و طعم و بوی بدی که به غذا می‌دهند، مشکل‌ساز است. در ضمن مواد جاذب به‌طور مستقیم به نقطه‌ای که اکسیژن حضور دارد تزریق نمی‌شود و کل فضا را پر می‌کند؛ این موضوع باعث افزایش مصرف جاذب‌ها که اغلب گران‌قیمت هستند می‌شود. روش خوبی که در چند سال اخیر در حال توسعه است، استفاده از مواد جاذب درون فرمول‌بندی بسته‌بندی است. در این رابطه شاخه جدیدی از تحقیق با نام بسته‌بندی‌های با رهایش کنترل‌شده (CRP) به وجود آمده است. این بسته‌بندی‌ها قادر هستند تا مواد فعال را با نرخ مشخص در طول زمان دلخواه برای حفظ غلظت اکسیژن در زیر مقدار معین انتشار دهند. همچنین در این‌روش جاذب مستقیماً به سطح فوقانی بسته‌بندی نفوذ کرده، در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد. به همین خاطر میزان مصرف آن به حداقل می‌رسد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود انواع روش‌های استفاده از CRP به‌صورت پوشش‌ها، فیلم‌ها، کیسه‌ها و برچسب است [۳، ۴ و ۸].

در بسته‌بندی‌های فعال، ماده فعال به‌منظور رهایش یا جذب عوامل منفی (گاز، اشعه UV و رطوبت) درون بسته‌بندی قرار می‌گیرد که توسط راه‌های مختلف می‌توانند عمل کنند. از امتیازات این نوع بسته‌بندی می‌توان به افزایش ماندگاری، کاهش استفاده از مواد پلیمری برای بسته‌بندی، محافظت چندبعدی از مواد غذایی، کاهش استفاده از مواد فعال، جذابیت و مشتری‌پسندی، کاهش تماس مواد فعال با غذا اشاره کرد [۹].



شکل ۵ برخی ضداکسایش‌های طبیعی و منبع آن‌ها [۱۱].



شکل ۴ عملکرد بسته‌بندی‌های فعال برای محافظت از مواد غذایی [۷].

آنیسول بوتیل‌ه (BHA) هیدروکسی تولوئن بوتیل‌ه (BHT) و اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA) که بسیار عمومیت دارند، در کنترل تخریب اکسایشی سامانه‌های غذایی بسیار مؤثر هستند. باین حال در سال‌های اخیر به دلیل رویکرد مشتریان به غذاهای کاملاً طبیعی، دید منفی نسبت به این ضداکسایش‌ها به وجود آمده است [۱۰]. به این ترتیب می‌توان گفت که ضداکسایش‌های طبیعی (که برخی از اصلی‌ترین آن‌ها در شکل ۵ مشاهده شده) به دلیل مشتری‌پسندی، مزیت بسیار خوبی نسبت به نوع مصنوعی دارند. باین حال مقدار زیادی از ضداکسایش‌های طبیعی در مقایسه با نوع مصنوعی با همان فعالیت ضداکسایشی نیاز است و همچنین محدودیت‌های سلامت این ضداکسایش‌ها نیز اغلب ناشناخته باقی‌مانده است. برخی از ضداکسایش‌های طبیعی (مانند آسکوربیک اسید و توکوفرول) در غلظت‌های بالا فعالیت اکسایاری از خود نشان می‌دهند [۱۱]. همان‌طور که بیان شد، قرار دادن ضداکسایش (چه

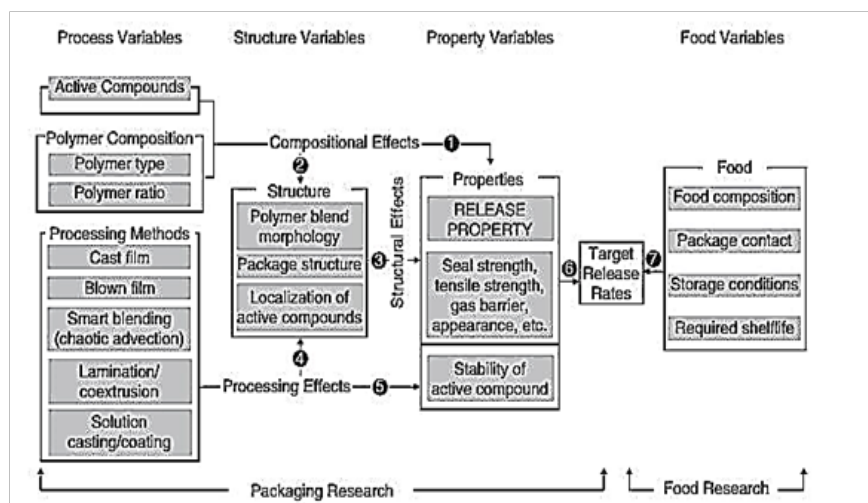
نامطلوب را از ماده‌ی غذایی یا محیط فوقانی آن جذب می‌کنند. یکی از مهم‌ترین مزایای رهایش ضد اکسایش نسبت به قراردادن آن درون ماده غذایی این است که در روش فعال، غلظت برای مدت طولانی می‌تواند در حد معینی ثابت بماند [۴-۲].

۶ ضداکسایش‌ها در محصولات غذایی

به دلیل مضرات و اثرات مخرب اکسایش لیپیدها، از ضداکسایش‌های سنتزی و طبیعی بسیار زیادی برای نگهداری آن‌ها استفاده می‌شود. واکنش اکسید شدن لیپید را می‌توان با جلوگیری از تشکیل هیدروپروکسید لیپیدی و رادیکال‌های آزاد یا با رهایی و جذب رادیکال‌های آزاد ایجادشده در سامانه غذایی کنترل کرد. بر اساس سازوکار، عملکرد ضداکسایش‌ها را می‌توان به دودسته اولیه و ثانویه تقسیم کرد. در جدول ۱ تقسیم‌بندی کلی از این ضداکسایش‌ها نمایش داده شده است [۶]. ضداکسایش‌های معروف سنتزی مانند هیدروکسی

جدول ۱ تقسیم‌بندی ضداکسایش‌ها [۶]

نوع ضداکسایش	نوع عملکرد	نمونه‌های عامل فعال
اولیه	رباینده‌های رادیکال آزاد	پروپیلن گلیکول، BHT، BHA، عصاره‌های چای سبز، رزماری، پونه کوهی، توکوفرول
	چترسازهای (Chelator) فلزات	پلی آکرلیک اسید، ستریک اسید، لاکتوفیرین (Lactoferrin)
	جاذب‌های UV	بنزوفنون، بنزوتریازول
ثانویه	رباینده‌های اکسیژن	پودرهای فلزی، آسکوربیک اسید، کاتچین، آنزیم‌ها
	اطفاکننده‌های اکسیژن منفرد (Singlet Oxygen Quencher)	توکوفرول‌ها، کاروتنوئیدها (Carotenoides)، پلی فنول‌ها



شکل ۷ دسته‌بندی عوامل مختلف برای رسیدن به بسته‌بندی‌هایی با رهایش کنترل‌شده [۱۳]

۲۰۱۰ تاکنون انجام شده است و گروه‌های خاصی در این زمینه کار کرده‌اند. گاوارا (Gavara) و همکاران در تحقیق خود توانستند فیلم پلیمری بر پایه EVOH را که حاوی ۵ درصد وزنی از ضداکسایش طبیعی استخراجی از چای سبز بود تولید کنند. انجام اختلاط به صورت مذاب و توسط اکسترودر دو ماردون همسوگرد صورت پذیرفت. افزودن ضداکسایش، باعث افزایش ممانعت فیلم در برابر رطوبت و اکسیژن شد اما حساسیت فیلم‌ها به رطوبت بیشتر شد؛ همچنین دمای انتقال شیشه‌ای و بلورینگی افزایش یافت و مقاومت حرارتی آن نیز بهبود یافت. به‌علاوه نتایج حاصل از آزمون HPLC نشانگر تخریب جزئی ضداکسایش در فرایند اختلاط بودند. این نتایج به صورت کاهش جزء کاتچین گالات (Catechin Gallates) و افزایش غلظت گالیک‌اسید (Gallic Acid) آزاد گزارش شدند. نتایج رهایش حاصل از فیلم‌های پلیمری به انواع مختلف مواد شبه‌غذایی آبدکی و چرب، نشانگر خروج تمام مواد موجود در عصاره چای سبز بودند. اگرچه سینتیک رهایش این مواد با هم متفاوت بود. در مواد غذایی آبدکی گالیک‌اسید ماده اصلی ضداکسایشی بود که با ضریب جدایش ۲۰۰ از فیلم خارج شد. در مواد شبه‌غذایی چرب (اتانول ۹۵ درصد) ضریب جدایش گالیک‌اسید به ۸ کاهش یافت و سهم قابل توجهی از رهایش مربوط به کاتچین (با ضریب جدایش در حدود ۱۰۰۰) بود. گالیک‌اسید نسبت به کاتچین با سرعت بیشتری از فیلم پلیمری خارج

حرارتی انجام شود. استفاده از ضداکسایش‌های طبیعی مانند عصاره چای سبز، کاتچین، عصاره رزماری، توکوفرول، آسکوربیک اسید و فرولیک اسید در تحقیقات مختلف بررسی شده‌اند [۶، ۱۳].

بسته‌بندی با رهایش کنترل‌شده (CRP) فناوری نوینی است که در آن مواد فعال مانند ضداکسایش یا ضد میکروب‌ها در نرخ کنترل‌شده‌ای از درون بسته‌بندی به محیط حضور ماده‌ی غذایی ورود می‌کنند و باعث حفظ یا بهبود کیفیت این مواد می‌شوند. در این زمینه تاکنون فعالیت‌های بسیاری صورت گرفته است اما مطالعات دقیق و نظام‌مند بر مبنای طراحی آزمایش و بررسی‌های نظری در زمینه تأثیر عوامل مختلف بر نرخ رهایش برای طولانی‌مدت چندان صورت نگرفته است. تحقیقات گروه پیام و همکاران جزء اندک مطالعات مبنایی در این زمینه است که عوامل مختلف را برای رسیدن به بسته‌بندی‌هایی با رهایش کنترل‌شده دسته‌بندی کرده است (شکل ۷). این گروه با معرفی مفهومی با عنوان سرعت رهایش هدف (Target Release Rate) بیان کردند که در صورت کنترل عوامل مختلف می‌توان به نرخ رهایش عامل فعال مورد نیاز برای ماده غذایی خاص دست یافت [۱۴ و ۱۵].

شک محققان مختلف با استفاده از مواد پلیمری و فعال مختلف سعی در بهبود کیفیت و حفظ ماندگاری مواد غذایی برای طولانی‌مدت داشته‌اند. البته باید بیان کرد که این علم به دلیل نوظهور بودن سابقه طولانی ندارد و اغلب تحقیقات در دو دهه اخیر و به‌ویژه از سال

نشان دادند که حضور این ضداکسایش‌ها باعث از بین رفتن ساختار بلوری پلیمر می‌شود. همچنین خواص مانع‌کنندگی کمتری نسبت به حالت استفاده از روش اختلاط اکستروژن داشتند [۱۷].

با توجه به شکل ۸ رهایش عامل فعال بستگی به سازگاری ضداکسایش با ماده شبه‌غذایی داشت؛ رهای شآسکوربیک و فرولیک اسید در مواد آبکی بیشتر بود و چای سبز و کوئرستین در مواد اتانولی بیشتر رهایش پیدا کردند.

روش بررسی فعالیت ضداکسایش‌ها مطالعه اکسایش لیپیدی ماهی ساردین، اندازه‌گیری میزان پراکسید بود. با توجه به نتایج، فیلم حاوی چای سبز بیشترین تأثیر را بر کاهش مقدار پراکسید داشت. در حضور این ضداکسایش همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، میزان پراکسید از ۲۷ meq/kg چربی ساردین در ۵ روز در نمونه بدون ضداکسایش به ۱۲ تقلیل یافت که بیشترین کاهش در میان تمام نمونه‌ها بود.

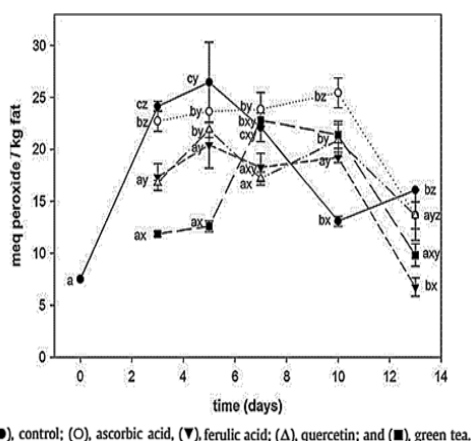
سوتوالدز و همکاران با استفاده از ضداکسایش‌های طبیعی کاتچین و اپیکاتچین (Epicatechin) درون پلی‌لاکتیک اسید غشاها و فیلم‌های بسته‌بندی فعال تولید کردند. برای این منظور از اکسترودر دو ماریپیچ برای اختلاط ۲۸ و ۱ و ۱/۵ درصد از کاتچین و اپیکاتچین با پلیمر استفاده شد. سینتیک نفوذ ضداکسایش‌ها درون مواد شبه‌غذایی چرب اتانول ۹۵ درصد، آب و روغن‌زیتون در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد با دستگاه HPLC بررسی شد. این نمونه‌ها در شرایط آزمایش رفتار رهایش فیزیکی داشتند و ضرایب نفوذ آن‌ها بین $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (۵۰-۰/۵) بود. همچنین با توجه به رابطه آرنیوس انرژی فعال‌سازی نفوذ برای کاتچین و اپیکاتچین در فیلم پلیمری به ترتیب حدود ۴۳ و ۱۱۰ و

شد که این موضوع به اندازه کوچک‌تر آن ارتباط داده شد. اگرچه دلیل مناسب‌تری که برای افزایش حدود ۱۰ برابری ضریب نفوذ ذکر شد اثر نرم‌کنندگی الکل بود. در مجموع نتایج نشانگر این موضوع بودند که از عصاره چای سبز برای انواع مختلف مواد غذایی چرب و آبکی قابل استفاده است [۱۶].

در سال ۲۰۱۲ نیز گاوارا و همکاران با استفاده از آسکوربیک و فرولیک اسید، چای سبز و کوئرستین به‌عنوان ضداکسایش در EVOH بسته‌بندی فعالی را تولید کردند. وجود این مواد در فیلم‌ها خواص فیلم‌ها را تغییر چندانی نداد، اما وجود دوز ضداکسایش اسیدی، ممانعت فیلم را در برابر بخار آب زیاد کرد که می‌تواند به دلیل تمایل بالای این مواد نسبت به آب و جذب خوب آب توسط آن‌ها باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت رهایش ضداکسایش از فیلم به نوع ضداکسایش و ماده شبه‌غذایی (Food Simulant) مورد استفاده وابسته است. آسکوربیک اسید بیشترین میزان رهایش را در مواد آبکی و کوئرستین و عصاره چای سبز بیشترین میزان رهایش را در ماده شبه‌غذایی چرب داشتند. با بررسی‌های انجام‌شده در زمینه بازدهی در شرایط کارکرد واقعی برای ساردین، چای سبز بهترین خواص مقاومتی و ماندگاری را در برابر اکسایش لیپیدی نشان داد. میزان ضداکسایش در فیلم‌ها ۵ درصد وزنی و رهایش به روش غوطه‌وری کامل و دوسویه در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد صورت پذیرفت. برای بررسی رهایش نیز از دستگاه UV-Vis استفاده شد. نتایج کار این گروه نشان دادند که فیلم بسته‌بندی فعال برمبنای کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل و ضداکسایش‌های طبیعی به خوبی ساخته شدند و عملکرد تقریباً خوبی داشتند. نتایج آزمون‌های حرارتی همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است،

جدول ۲ خواص حرارتی و بلورینگی EVOH حاوی انواع ضداکسایش و مقایسه با روش اختلاط مذاب در اکسترودر [۱۷].

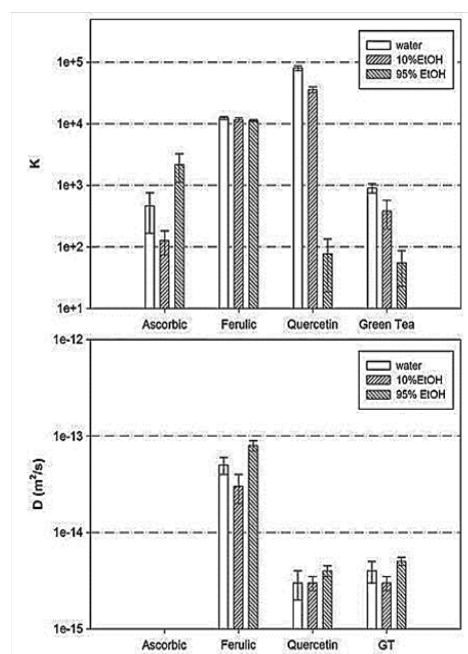
$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_g (\text{°C})$	$T_m(\text{°C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	Material
۷۰.۶	۴۷.۵	۱۸۶	۷۰.۶	EVOH
۶۵.۶±۱.۷	۴۶.۷±۲.۱	۱۸۳.۶ ±	۶۵.۶±۱.۷	Blank
۵۷.۲±۲.۴	۴۳.۸±۰.۷	۱۷۹.۳±۲.۴	۵۴.۳±۲.۰	Ascorbic acid
۶۴.۱±۱.۲	۴۳.۴±۱.۱	۱۷۶.۵±۶.۰	۶۰.۹±۱.۱	Ferulic acid
۶۶.۰±۱.۰	۴۶.۹±۲.۲	۱۷۷.۴±۲.۹	۶۲.۷±۰.۹	Quercetin
۶۷.۹±۴.۴	۴۸.۶±۲.۱	۱۷۹.۵±۱.۰	۶۴.۵±۴.۲	Green tea



شکل ۹ بررسی اکسایش ساردین بسته‌بندی شده در فیلم‌های حاوی ضد اکسایش‌های متفاوت به روش اندازه‌گیری شاخص پراکسید [۱۷]

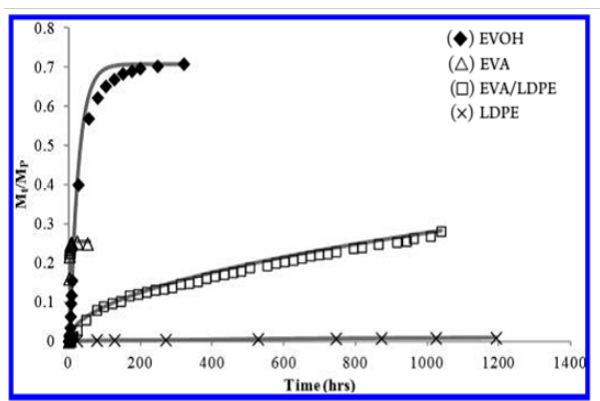
همچنین یام و همکاران در همین سال تحقیق دیگری بر روی بسته‌بندی‌های فعال انجام دادند. آن‌ها در این تحقیق به اثر مواد پلیمری مختلف که به‌عنوان ماتریس بسته‌بندی قرار گرفتند، بر رهایش پرداختند. آن‌ها از دو پلیمر تقریباً آب‌دوست EVA و EVOH و دو پلیمر آب‌گریز LDPE و PP برای بررسی رفتار رهایش کوئرستین و توکوفرول به‌عنوان ضد اکسایش در فیلم بسته‌بندی فعال به‌صورت مجزا و در حضور هم استفاده کردند. مقدار ضد اکسایش‌ها در فیلم‌های بسته‌بندی ۳۰۰۰ ppm بود و از اکستروژن برای اختلاط و دستگاه UV-Vis برای بررسی رفتار رهایش استفاده شد. همچنین در این تحقیق آلیاژ ۵۰/۵۰ دو پلیمر EVA و LDPE نیز به‌منظور کنترل کردن نرخ رهایش استفاده شد [۱۴]. این گروه نرخ رهایش متفاوت در پلیمرهای مختلف و آلیاژ آن‌ها را که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود به طبیعت آب‌دوستی آن‌ها مربوط دانستند و با بیان اینکه ضد اکسایش‌ها طبیعتی دوگانه دارند رهایش آن‌ها را توجیه کردند.

این گروه بیان کردند به دلیل قسمت آب‌دوست، این ضد اکسایش‌ها در پلیمرهای آب‌دوست خوب پخش می‌شوند اما به دلیل قسمت آب‌گریز رهایش پیدا می‌کنند. مشخصه‌های رهایش این فیلم‌ها نیز در جدول ۳ مشخص است. البته برای PP هیچ نوع رهایشی ملاحظه نشد. لو و همکاران در تحقیق خود با قرار دادن کوئرستین



شکل ۸ ضریب نفوذ و جدایش فیلم‌های EVOH حاوی ضد اکسایش‌های آسکوربیک و فرولیک اسید، کوئرستین و عصاره چای سبز در مواد شبه غذایی مختلف [۱۷]

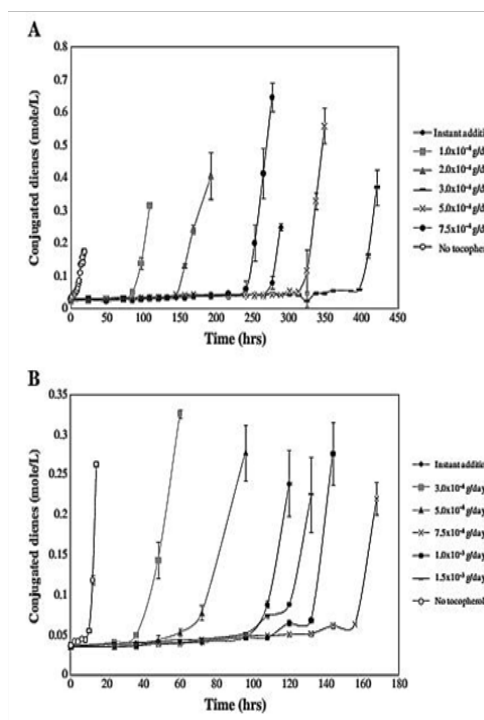
۹۸ و ۹۲ kJ/mol بودند [۱۸]. در تحقیق آقای یام و همکاران با معرفی مفهومی جدید با نام سرعت رهایش هدف سعی در به دست آوردن نرخ معینی برای رهایش ضد اکسایش به‌منظور القای بیشترین درصد بازدهی داشتند. برای این منظور از سرنگ برای رساندن توکوفرول به لین اولئیک اسید استفاده کردند و دی‌ان‌های مزدوج را که اولین محصول اکسایش لیپیدها است، در دو دمای ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود بهترین نرخ جلوگیری از اکسایش لیپیدی در دو دمای ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد حدود $3/3 \times 10^{-4}$ و $7/7 \times 10^{-4}$ g/day محاسبه شد [۱۹]. دلیل کاهش زمان جلوگیری از اکسایش لیپیدی در این تحقیق این‌گونه ذکر شده است که با افزایش سرعت رهایش توکوفرول از حد معینی (که همان سرعت رهایش هدف است) میزان توکوفرول در محیط بیش از اندازه مورد نیاز برای از بین رفتن رادیکال‌های آزاد لین-اولئیک اسید بوده، موجب تشکیل دیم‌های توکوفرول می‌شود. این موضوع باعث افت کارایی توکوفرول در میزان برابر اما سرعت‌های بیشتر می‌شود.



شکل ۱۱ بررسی نرخ رهائش کوئرستین از فیلم‌های پلیمری مختلف [۱۴]

ماده شبه غذایی الکلی و اتانول ۹۵ درصد به عنوان ماده غذایی چرب در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ روز توسط HPLC بررسی شد. نفوذ ضداکسایش از قانون فیک پیروی کرد. میزان رهائش در دو نوع ماده شبه غذایی اتانول ۵۰ و ۹۵ درصد به ترتیب ۷۰ و ۱۰ درصد و ضریب نفوذ نیز حدود 1.3×10^{-10} و 1.0×10^{-15} m^2/s و ضریب جدایش ۴۴ و ۵۸۶۳ بود. نتایج این تحقیق در شکل ۱۲ و رفتار رهائش در شکل ۱۳ دیده می‌شود [۲۰].

چونهنچوب (Chonhenchob) و همکاران با استفاده از ضداکسایش مانگیفیرین (Mangiferin) درون پلیمر EVA با جزء وینیل استات مختلف، بسته‌بندی‌های با رهائش کنترل شده تولید کردند. برای اختلاط ۰/۳ درصد وزنی از مانگیفیرین از روش ریخته‌گری و تبخیر حلال استفاده شد و رهائش این ضداکسایش توسط دستگاه UV-Vis بررسی شد. نتایج نشانگر افزایش نرخ رهائش ضداکسایش با افزایش درصد وینیل استات

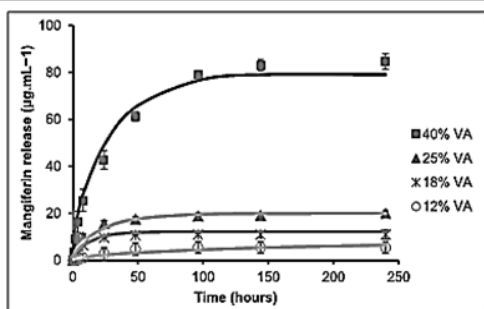


شکل ۱۰ اثر سرعت رهائش توکوفرول بر اکسید شدن لیپیدی در دو دمای ۳۰ (A) و ۴۰ درجه سانتی‌گراد [۱۹]

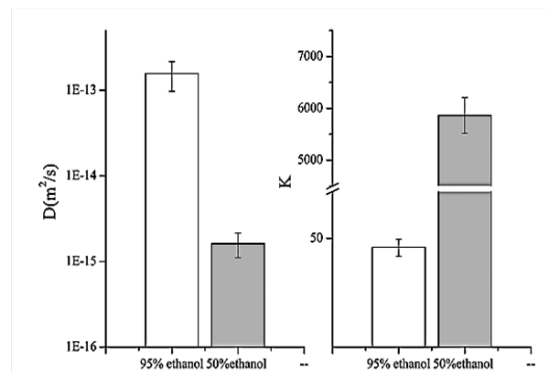
به میزان ۰/۷۴ و ۱/۲۳ درصد وزنی درون آلیاژ ۳۵/۶۵ HDPE و EVA فیلم بسته‌بندی فعال تولید کردند. اختلاط این مواد به صورت مذاب و درون مخلوط‌کن داخلی انجام شد. افزودن کوئرستین اثر قابل توجهی بر خواص پایداری حرارتی یا ممانعت اکسیژن فیلم‌ها نگذاشت. درحالی‌که ممانعت به بخار آب ضعیف شد. همچنین رهائش ضداکسایش نیز از فیلم‌های بسته‌بندی به دو نوع ماده شبه غذایی اتانول ۵۰ درصد به عنوان

جدول ۳ متغیرهای سنتیکی رهائش کوئرستین از فیلم‌های پلیمری [۱۴]

پلیمر	غلظت (ppm)	نفوذپذیری (m^2/s)	ضریب جدایش (C_f/C_p)
EVA	3000	1.33×10^{-12}	0.010
EVOH	3000	1.77×10^{-14}	0.023
LDPE	3000	1.15×10^{-19}	0.001
PP	3000		
EVA/LDPE(50/50)	3000	7.13×10^{-17}	



شکل ۱۴ اثر درصد وینیل استات بر رفتار رهایش مانگیفیرین از فیلم EVA [۲۲]



شکل ۱۲ متغیرهای رهایش کوئرتستین از آلیاژ HDPE/EVA به دو نوع ماده شبه غذایی [۲۱].

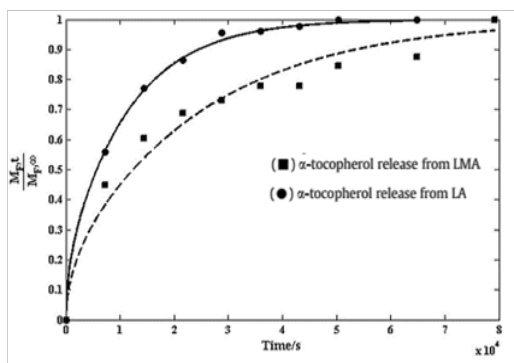
فرایند اکستروژن ساخته شد. خواص مختلف فیلم حاصل مانند استحکام کششی، خواص ممانعتی نیز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین قرارگیری ضداکسایش نیز روی MCM-41 و تأثیر آن بر رهایش مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار مهاجرت ضداکسایش در دمای ۴۰ درجه و درون ماده شبه غذایی لیپیدی اتانول ۹۵ درصد مطابق شکل تعیین شد. با قرارگیری ضداکسایش روی MCM-41 مدت رهایش تا ۳۶ درصد افزایش یافت و همچنین میزان رهایش نیز حدود ۵۳ درصد افت نشان داد [۲۰].

همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود حضور آلفا-توکوفرول چه در حالت آزاد و چه در حالت قرارگرفته روی MCM-41 تغییر چندانی روی خواص مکانیکی و

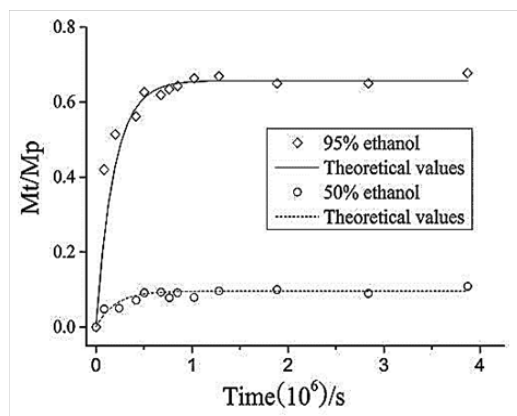
(و در واقع کاهش بلورینگی) بود که در شکل ۱۴ دیده می‌شود. همچنین رابطه خطی بین جزء وینیل استات و ضریب نفوذ در جزء وینیل استات بین ۱۸-۴۰ مشاهده شد. ضریب نفوذ ضداکسایش برای فیلم‌های حاوی EVA، ۱۸، ۲۵، ۴۰ به ترتیب ۰/۴۸۲، ۰/۵۱۲، ۰/۸۱ و $2/88 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ گزارش شد [۲۲].

همچنین نتایج خواص فیلم‌های حاصل نشان داد که افزودن ضداکسایش به فیلم‌ها تأثیر چندانی بر خواص ممانعتی و حرارتی نداشته است اما باعث کاهش مدول یانگ و استحکام کششی نمونه‌ها شدند.

در تحقیق لو و همکاران فیلم‌های بسته‌بندی فعال حاوی آلفا-توکوفرول که روی غربال مولکولی مزوپور (Mesoporous Molecular Sieve) MCM-41



شکل ۱۵ رفتار رهایش آلفا توکوفرول درون اتانول در حالت ساده و حالت قرارگرفته روی MCM-41 [۲۰]



شکل ۱۳ رفتار رهایش کوئرتستین از فیلم آلیاژ HDPE/EVA به دو نوع ماده شبه غذایی [۲۱]

جدول ۴ خواص مکانیکی نمونه‌های بدون ضداکسایش و حاوی آن در دو حالت ساده و اصلاح‌شده [۲۲]

LMA	LA	L	ویژگی
۱۷.۳۲	۱۹.۶۶	۱۷.۸۸	MD استحکام کششی (MPa)
۱۳.۱۴	۱۴.۵۹	۱۴.۰۵	TD
۳۲۳.۶۴	۳۹۷.۸۳	۴۳۱	MD تغییر طول (%)
۵۴۰.۱۴	۷۷۸.۵۱	۶۲۴	TD
۱۷.۸۵	۱۷.۴۶	۱۶.۱۱	عبوردهی اکسیژن ($10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s Pa}$)
۱۰.۳۹	۴.۸۳	۴.۹۱	عبوردهی بخار آب ($10^{-5} \text{ g cm/cm}^2 \text{ s Pa}$)

بررسی قرار گرفته‌اند. به همین دلیل، وجود چارچوب تحقیقی در این زمینه به شدت حس می‌شود [۱۵]. همچنین عوامل دیگری مانند تخریب ضداکسایش در فرایندهای شکل‌دهی و اختلاط پلیمرها (که اغلب تحت دما و تنش برشی زیاد قرار می‌گیرند)، قیمت ضداکسایش‌ها، مضرات ضداکسایش‌های شیمیایی، از دست رفتن برخی از مقادیر ضداکسایش در زمان حمل‌ونقل، افت خواص مکانیکی فیلم‌های پلیمری در حضور عوامل فعال خارجی و در نهایت پیچیدگی فرایند رهایش عوامل فعال از فیلم‌های بسته‌بندی دغدغه‌های اصلی محققان در این زمینه است [۲].

۹ نتیجه‌گیری

همان‌طور که بیان شد، بسته‌بندی فعال نقش بسیار مهمی در صنایع بسته‌بندی دارد و کارایی آن توسط محققان مختلف اثبات شده است. بسته‌بندی‌های با رهایش کنترل‌شده از مهم‌ترین زیرمجموعه‌های بسته‌بندی فعال هستند که به منظور افزایش ماندگاری مواد لیپیدی بسیار مورد توجه بوده‌اند. تحقیقات فراوانی در این زمینه صورت گرفته است اما برای توسعه این علم به صورت محصول صنعتی هنوز فعالیت‌های زیادی مورد نیاز است. این فعالیت‌ها باید در زمینه‌هایی انجام شوند که بر مشکلات عمده موجود غلبه کنند. با توسعه این محصولات می‌توان امید داشت که مصرف محصولات پلاستیکی کاهش چشمگیری داشته باشد و با افزایش ماندگاری محصولات غذایی دورریز این محصولات نیز کاهش یابد.

ممانعت در برابر اکسیژن نداشتن و تنها باعث بیشتر شدن عبور پذیری بخار آب شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود محققان مختلف در طی دهه گذشته تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام داده‌اند که نشانگر اهمیت این موضوع و توانایی بسیار زیاد کارکرد این زمینه است. این تحقیقات همچنین نشان می‌دهند که نیاز زیادی در علوم پلیمر و مواد غذایی برای دستیابی به محصول مناسب وجود دارد. مشکلات اساسی در راه پیشبرد این دانش را می‌توان عوامل زیر دانست:

الف) نبود مواد مناسب بسته‌بندی مواد بسته‌بندی در گذشته به دلیل استحکام خوبی که داشتند مورد توجه بودند در حالی که این مواد توانایی کمی در رهایش مواد جاذب دارند. همچنین مواد پلیمری به صورت تنها نیز گستره محدودی از خواص را دارا هستند که می‌توان در آینده برای رفع این مشکل با استفاده از روش‌های گوناگون مانند ریخته‌گری محلولی، لایه گذاری، آلیاژسازی و پوشش دهی به نرخ گسترده‌ای از میزان و سرعت رهایش از بسیار اندک تا بسیار زیاد برای مواد غذایی متفاوت دست یافت.

ب) نبود نگرش تحقیقی مناسب با وجود اثبات کارایی خوب سامانه‌های CRP تاکنون تحقیقات انجام‌شده اغلب تجربی بوده، نگرش دقیقی نسبت به عوامل مؤثر بر این سامانه‌ها وجود نداشته است. عواملی همچون ترکیب فیلم و جاذب، تأثیر شرایط فرایندی، ساختار میکروسکوپی فیلم، کنترل رهایش و عوامل مختلف مؤثر بر آن به ندرت در تحقیقات علمی مورد

مراجع

- In I., Packaging F., Han J. H., "Innovations in Food Packaging", Academic Press, USA, **2005**.
- Gómez-Estaca J., López-de-Dicastillo C., Hernández-Muñoz P., Catalá R., Gavara R., "Advances in Antioxidant Active Food Packaging", *Trends Food Sci. Technol.*, 35, 42–51, **2014**.
- Chen B., McClements D., Decker E., "Critical Reviews in Food Science and Nutrition", Taylor & Francis, London, **2010**.
- Dainelli D., Gontard N., Spyropoulos D., Zondervan-van den Beuken E., Tobback P., "Active and Intelligent Food Packaging: Legal Aspects and Safety Concerns", *Trends Food Sci. Technol.*, 19, S103–S112, **2008**.
- Akoh C. C., Min D. B., "Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology", 3rd Edition, CRC Press, Amazon, **2008**.
- Tian F., Decker E. A., Goddard J. M., "Controlling Lipid Oxidation Via a Biomimetic Iron Chelating Active Packaging Material", *J. Agric. Food Chem.*, 50, 12397–12404, **2013**.
- Ozdemir M., Floros J. D., "Active Food Packaging Technologies", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, Taylor & Francis, 44, 3, 185–193, **2004**.
- Bastarrachea L., Dhawan S., Sablani S. S., "Engineering Properties of Polymeric-based Antimicrobial Films for Food Packaging: A Review", *Food Eng. Rev.*, Springer, 3, 79–93, **2011**.
- Lavoine N., Guillard V., Desloges I., Gontard N., Bras J., "Active Bio-based Food-packaging: Diffusion and Release of Active Substances Through and from Cellulose Nanofiber Coating Toward Food-packaging Design", *Carbohydr. Polym.*, 149, 40–50, **2016**.
- Branen A. L., Davidson P. M., Salminen S., Thorngate J., "Food additives", CRC Press, New York, **2001**.
- Coles R., McDowell D., Kirwan M. J., "Food Packaging Technology", CRC Press, USA, **2003**.
- Brody A. L., Strupinsky E. P., Kline L. R., "Active Packaging for Food Applications", CRC press, USA, **2001**.
- Yam K. L., Zhu X., "Development of Controlled Release Packaging Technology", *Food Addit. Packag.*, 127–138, 62, **2014**.
- Chen X., Lee D. S., Zhu X., Yam K. L., "Release Kinetics of Tocopherol and Quercetin from Binary Antioxidant Controlled-release packaging films", *J. Agric. Food Chem.*, 60, 3492–3497, **2012**.
- LaCoste A., Schaich K. M., Zumbrennen D., Yam K. L., "Advancing Controlled Release Packaging Through Smart Blending", *Packag. Technol. Sci.*, 18, 2, 77–87, **2005**.
- López De Dicastillo C., Nerín C., Alfaro P., Catalá R., Gavara R., Hernández-Muñoz P., "Development of New Antioxidant Active Packaging Films Based on Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) and Green Tea Extract", *J. Agric. Food Chem.*, 59, 7832–7840, **2011**.
- Lopez-De-Dicastillo C., Gomez-Estaca J., Catala R., Gavara R., Hernandez-Munoz P., "Active Antioxidant Packaging Films: Development and Effect on Lipid Stability of Brined Sardines", *Food Chem.*, 131, 1376–1384, **2012**.
- Iñiguez-Franco F., Soto-Valdez H., Peralta E., Ayala-Zavala J. F., Auras R., Gámez-Meza N., "Antioxidant Activity and Diffusion of Catechin and Epicatechin from Antioxidant Active films Made of Poly (L-lactic acid)", *J. Agric. Food Chem.*, 60, 6515–6523, **2012**.
- Zhu X., Schaich K. M., Chen X., Chung D., Yam K. L., "Target Release Rate of Antioxidants to Extend Induction Period of Lipid Oxidation", *Food Res. Int.*, 47, 1–5, **2012**.
- Sun L. nan, Lu L. xin, Qiu X. lin, Tang Y. li, "Development of Low-density Polyethylene Antioxidant Active Films Containing -Tocopherol Loaded with MCM-41(Mobil Composition of Matter No. 41) Mesoporous Silica", *Food Control*, 71, 193–199, **2017**.
- Han T., Lu L., Ge C., "Development and Properties of High Density Polyethylene (HDPE) and Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA) Blend Antioxidant Active Packaging Films Containing Quercetin", *Packag. Technol. Sci.*, 5, 415–423, **2015**.
- Boonnattakorn R., Chonhenchob V., Siddiq M., Singh S. P., "Controlled Release of Mangiferin Using Ethylene Vinyl Acetate Matrix for Antioxidant Packaging", *Packag. Technol. Sci.*, 28, 241–252, **2015**.

واژه‌های کلیدی:

ریز جاندارها
گرانروی
برهم کنش‌های
هیدرودینامیکی

بررسی تأثیر ریزجاندارها بر رفتار رئولوژیکی سیال پلیمری

بهتاب منتصر کوهساری^۱، نادره گلشن ابراهیمی*

^۱ تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

بدون اغراق، امروزه استفاده از ریزجاندارها (Microorganisms)، انقلاب عظیمی در همه ابعاد زندگی انسان به وجود آورده است. هیدرودینامیک محلول‌های تعلیقی (Suspensions) فعال، با توجه به اهمیت زیاد آن، در صدر مطالعات بنیادی است. ریزجاندارهای زنده در اعداد رینولدز پایین، در سیالات حرکت می‌کنند. در این گزارش، گرانروی محلول تعلیقی حاوی باکتری‌های شناگر، مورد بررسی قرار گرفته است. دیده شده که برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی دوربرد، در سیال گرانرو، منجر به کاهش چشمگیر گرانروی مؤثر می‌شود. گرانروی، وابسته به حرکات جمعی و برهم‌کنش‌های بین شناگران است. این حرکات‌ها شدیداً تحت تأثیر حضور یا غیاب اکسیژن یا هرگونه ماده شیمیایی دیگر است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ebrahimn@modares.ac.ir

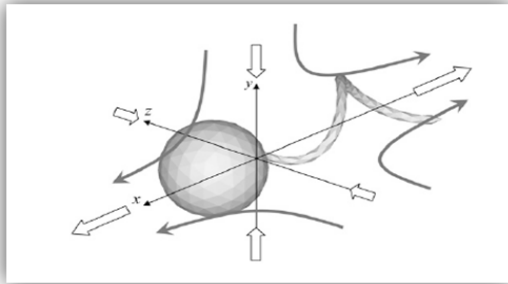
۱ مقدمه

ریزجاندارها موجودات ریز میکروسکوپی هستند که طول آن‌ها کمتر از یک میلی‌متر است و با چشم غیرمسلح دیده نمی‌شوند. ریزجاندارها با وجود ساختمان سلولی تقریباً ساده، دارای همان فعالیت‌های اساسی فیزیولوژیکی نظیر تغذیه، تولید مولکول‌های جدید و تولید انرژی هستند که در موجودات عالی با ساختمان چند سلولی دیده می‌شود. باکتری‌ها که از نظر تعداد، بزرگ‌ترین گروه ریزجاندارها هستند، بر اساس اختلاف فیزیولوژی تقسیم‌بندی می‌شوند. به بیان دیگر پاسخ گروه‌های مختلف باکتری به اکسیژن، منجر به طبقه‌بندی آن‌ها در سه دسته می‌شود: دسته اول باکتری‌های هوازی هستند که برای رشد و فعالیت به اکسیژن نیاز دارند. دسته دوم باکتری‌های غیر هوازی اختیاری هستند که قادر به رشد در حضور یا عدم حضور اکسیژن هستند و دسته سوم باکتری‌های غیر هوازی حقیقی هستند که فقط در محیط‌های عاری از اکسیژن رشد می‌کنند. باکتری‌ها و قارچ‌ها، در صورت وجود داشتن نیتروژن کافی و قبل از افزودن مواد آلی، اولین ریزجاندارهایی هستند که در هر محیطی شروع به رشد می‌کنند ولی در محیط‌های اسیدی غالباً کمتر از یک درصد از تعداد کل میکروب‌های زنده را تشکیل می‌دهند. هیدرودینامیک محلول‌های تعلیقی فعال، با توجه به اهمیت و کاربرد زیاد آن‌ها، توجه محققان را به خود جلب کرده است. ریزجاندارهای زنده در سیالات در اعداد رینولدز پایین حرکت می‌کنند. تحرک آن‌ها ناشی از تاژک (Flagella) موجود در آن‌هاست. نیروی محرکه برای حرکت باکتری ای -کولای (E- Coli) از چرخش تاژک مارپیچی شکل به وجود می‌آید که در قسمت عقب پیکر سلول (Cell Body)، نیروی دافعه ایجاد می‌کند [۱]. گروهی از محققان تأثیر باکتری بر رفتار جریان محلول تعلیقی خاک رس - آب دریا را مورد بررسی قرار داده‌اند. میکروب‌ها و ترشحات آن‌ها در همه جای رسوبات دریایی موجودند. این موجودات می‌توانند خواص مکانیکی و مقاومت فرسایشی رسوبات را تغییر دهند؛ بنابراین کیفیت آب و سابقه زمین‌شناسی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. مشاهده شده که فعالیت‌های باکتریایی به میزان قابل توجهی روی تنش تسلیم و گرانروی محلول تعلیقی خاک رس آب دریا اثر دارند. تنش تسلیم به‌عنوان تنش موردنیاز برای به

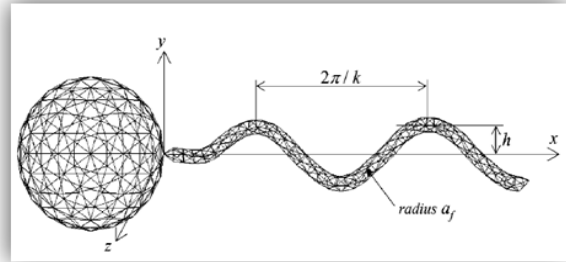
حرکت درآوردن محلول تعلیقی منسجم، تحت برش، تعریف می‌شود [۲]. گیاهان پلانکتونی (Planktonic) و باکتری‌ها به همراه دیگر مواد آلی که تولید می‌کنند، نقش مهمی در اقیانوس و غلظت گازهای اتمسفر شامل O_2 و CO_2 و در نتیجه کنترل آب و هوا دارند. باکتری‌ها و خزه‌های دریایی، خواص رئولوژیکی آب دریا را تغییر می‌دهند. آن‌ها باعث افزایش کشسانی می‌شوند. افزایش ویسکوالاستیسیته عمدتاً وابسته به غلظت باکتری است [۳]. گرانروی مهم‌ترین ویژگی محلول‌های پلیمری است. مطالعات اخیر نشان داده است که عوامل متعددی بر گرانروی تأثیرگذارند که از آن جمله می‌توان به تنش برشی، دما، pH و تأثیر ریزجاندارها بر محلول پلیمری اشاره کرد. هر فرایندی که سبب شکسته شدن ساختار مولکولی بزرگ مولکول‌های پلیمری شود، تخریب پلیمری (Polymer Degradation) نامیده می‌شود که ناپایداری پلیمری را در پی دارد. تخریب زیستی پلیمر، ناشی از وجود ریزجاندارها و فعالیت‌های آن‌ها است. ریزجاندارها در صورت وجود شرایط مناسب توانایی مصرف زنجیره کربنی پلیمر، به‌عنوان منبع کربن یا مصرف گروه‌های عاملی متصل به زنجیر کربنی را به‌عنوان منبع نیتروژن دارند. این فعالیت و مصرف پلیمر سبب شکست مولکول پلیمری می‌شود [۴].

۲ مدل میکروبی

در مدل میکروبی که فان تین (Phan-Thien) و همکاران پیشنهاد داده‌اند، فرض می‌شود که مرکز شناگری باکتری منطبق بر مرکز هندسی آن است، در نتیجه باکتری مدل شده بدون نیرو و گشتاور است. عدد رینولدز بر اساس سرعت شنا و طول بدن، معمولاً کوچک‌تر از ۳-۱۰ است، بنابراین فرض می‌شود که میدان جریان اطراف باکتری استوکس (Stokes) است. طول بدن باکتری معمولی همراه با تاژک آن ۲-۱۰ میکرومتر می‌شود که بسیار بزرگتر از آن است که تحت تأثیر حرکت براونی قرار گیرد. بنابراین حرکات براونی در نظر گرفته نشده است. با این حال وقتی دو باکتری دور از هم هستند، باید در مورد اثر حرکت براونی بحث شود زیرا این مهم یکی از عوامل اصلی برای تغییر جهت‌گیری باکتری منفرد است. برگ (Berg) گزارش داد که نفوذ زاویه‌ای ای -کولای، ده درجه در ۵/۰ ثانیه است. همچنین تغییر جهت‌گیری هر باکتری



شکل ۲ میدان سرعت تولیدشده توسط تنش باکتری منفرد [۱].



شکل ۱ متغیرهای شکل برای مدل میکروبی [۱].

آن بدین صورت است:

$$\begin{pmatrix} F_f \\ N_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V \\ \omega \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} F_b \\ N_b \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} A_0 & 0 \\ 0 & D_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v \\ \Omega \end{pmatrix} \quad (2)$$

که A, B, D, A_0, D_0 متناسب با گرانیروی حلال هستند. اگر بدن باکتری و تاژک آن، عاری از تنش و گشتاور در نظر گرفته شود:

$$\Omega = \frac{D(A_0 + A) - B^2}{D_0(A + A_0)} \omega \equiv \beta \omega \quad (3)$$

$$v = \frac{B}{A_0 + A} \omega \equiv \gamma \omega \quad (4)$$

که β و γ ثوابت هندسی مستقل از گرانیروی هستند. معادلات (۳) و (۴) پیش‌بینی می‌کنند که:

$$R_1 = \frac{\beta}{\gamma} \quad (5)$$

$$\Omega = R_1 V \quad (4)$$

$$\omega_m = \omega + \Omega = (1 + \beta^{-1}) \Omega \quad (6)$$

در رابطه (۷)، زیروند m مخفف کلمه موتور است. پروتئین موتور، مسئول چرخش تاژک باکتری است. اندازه‌گیری‌ها نشان داده است که $N(\omega_m)$ دو وضعیت را نشان می‌دهد. ارتباط N یا ω_m در شکل ۳ یا رابطه‌های

نه تنها توسط حرکات براونی است بلکه با عدم تقارن شکل تاژک، تغییر شکل تاژک، انحراف محور مرکزی ماریپیژی تاژک از محور بدن، برهم‌کنش‌های باکتری‌ها و ... نیز امکان‌پذیر است. بنابراین نمی‌توان گفت که نفوذ زاویه‌ای مشاهده‌شده در ای-کولای تنها به دلیل حرکات براونی است. با فرض این‌که طول بدن ای-کولای تقریباً ۲ میکرومتر و سرعت شنای آن تقریباً ۲۰ میکرومتر بر درجه است، باکتری منفرد ای-کولای، پس از شنای پنج برابر بیش‌تر از طول بدن خود، تقریباً ۱۰ درجه جهت‌گیری خود را تغییر می‌دهد. هندسه باکتری، جسم سلولی کروی با تاژک ماریپیج، در شکل ۱ نشان داده شده است. میدان جریان سه‌بعدی در اطراف باکتری که به دلیل شکل نامتقارن و ماریپیژی تاژک ایجاد می‌شود، سبب ناپایداری حرکت شنای باکتری می‌شود. در مطالعاتی که قبلاً حرکات جمعی باکتری را مورد بحث قرار داده‌اند، بی‌ثباتی حرکت شنا نادیده گرفته شده است [۱].

شکل ۲ میدان سرعت تولیدشده توسط تنش باکتری منفرد را نشان می‌دهد. تنش باکتری در جهت بردار جهت‌گیری، منفی است؛ زیرا از پشت نیروی رانش تولید می‌کند.

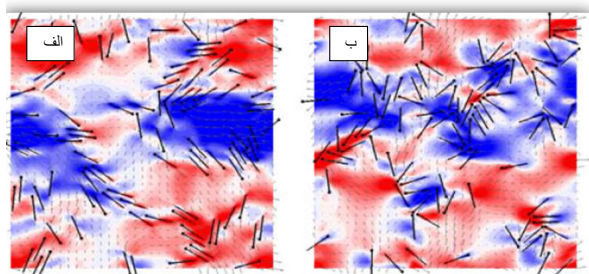
۳ توصیف مدل حرکتی باکتری‌ها

حرکت باکتری در مدل پورسل (Purcell's Model) توسط متغیرهای سینماتیکی سرعت شنا $(v, 0, 0)$ ، سرعت زاویه‌ای بدن $(\Omega, 0, 0)$ و سرعت زاویه‌ای تاژک $(-\Omega, 0, 0)$ ، توصیف می‌شود. اگر Ω, v مثبت باشند، نیروهای کشش (F) و گشتاور (N) ، روی بدن باکتری و تاژک‌های

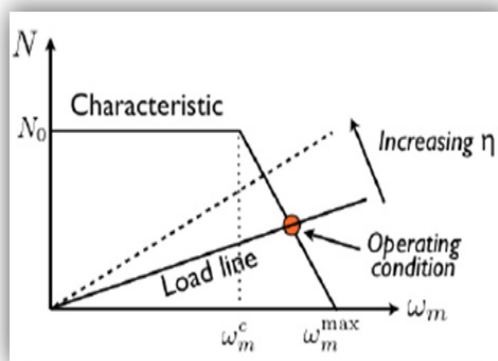
۴ حرکت جمعی ریزجاندارها در سیالات

باکتری ای-کولای، با فشار دادن سیال توسط تاژکی که در پشتش وجود دارد، خود را به جلو می‌کشانند. اگر تاژک باکتری در جلوی آن قرار گرفته باشد، سبب کشش سیال می‌شود. کشنده‌ها (Pullers) و فشار دهنده‌ها (Pushers) اثرات متفاوتی روی گرانروی کلی سیال دارند. حرکت جمعی ریزجاندارها که به عنوان "تلاطم فعال" (Active Turbulence) شناخته می‌شود، توسط نوسانات قوی، افزایش نفوذ و اختلاط سیال شناخته می‌شود. انرژی برای جریان متلاطم میکروبی، توسط ریزجاندارها در مقیاس میکرو تولید می‌شود و جریان در این اعداد رینولدز پایین، بسیار اتلافی است. ریزجاندارها وقتی که در سیالات غیرنیوتونی شنا می‌کنند، هر دو رفتار ویسکوالاستیک و گرانروی رقیق شونده با برش را نشان می‌دهند. برای شناگر در محلول تعلیقی رقیق، خواص رئولوژیکی سیال به شدت بر روی سرعت شنا اثر می‌گذارد. نقش خواص سیال در برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی ریزجاندارها در محلول تعلیقی ناشناخته است. میدان جریان، با مقیاس بسیار بزرگ‌تر از اندازه شناگر، در شکل ۴ نشان داده شده است [۶].

فشار دهنده‌ها تمایل دارند تا با همسایگان خود در یک صف درآیند و نظمی محلی نشان دهند. این در حالی است که کشنده‌ها به فرم خوشه در می‌آیند. نتایج مشابهی در محلول تعلیقی میکروشناگرها در سیال نیوتونی گزارش شده است. در سیال نیوتونی، فشار دهنده‌ها سریع‌تر ولی کشنده‌ها آرام‌تر شنا می‌کنند. باکتری فشار دهنده، سرعت جریان را افزایش می‌دهد، در حالی که باکتری کشنده آن را کاهش می‌دهد. پس در بحث گرانروی سیال، باکتری کشنده، باعث افزایش



شکل ۴ توزیع شناگرها و میدان جریان (الف) محلولی تعلیقی از فشار دهنده‌ها (ب) محلول تعلیقی از کشنده‌ها [۶].



شکل ۳ طرح‌واره ارتباط گشتاور تاژک با سرعت زاویه‌ای آن [۵].

۸ و ۹ مدل شده است.

$$\omega \leq \omega_m^c : N = N_0 \quad (7)$$

$$\omega \geq \omega_m^c : N = \alpha (\omega_m^{\max} - \omega_m) \quad (8)$$

که در آن $\alpha = \left| \frac{dN}{d\omega_m} \right| = \frac{N_0}{(\omega_m^{\max} - \omega_m^c)}$ ، شیب مطلق $N(\omega_m)$

با شرط $\omega_m^c < \omega < \omega_m^{\max}$ است.

اکنون Ω و $\nu = \frac{\Omega}{R_1}$ به عنوان تابعی از گرانروی حلال می‌تواند پیش‌بینی شود. در این صورت گشتاور موتور با گشتاور کشش بدن باکتری به تعادل رسیده است؛ یعنی:

$$N = D_0 \Omega = \left(\frac{D_0}{1 + \beta^{-1}} \right) \omega_m \quad (10)$$

برای جسم سلولی به شکل بیضی کشیده شده، با

محورهای اصلی و فرعی a و b و $D_0 = \frac{16\pi\eta ab^2}{3}$ می‌توان نوشت:

$$\omega \leq \omega_m^c : N = N_0$$

$$\omega \geq \omega_m^c : \Omega = \frac{\alpha^* \Omega^{\max}}{\alpha^* + D_0} = \frac{3\alpha^* \Omega^{\max} \eta^{-1}}{16\pi ab^2 + 3\alpha^* \eta^{-1}}$$

که در آن $\alpha^* = \left| \frac{dN}{d\Omega} \right| = \frac{N_0}{(\Omega^{\max} - \Omega^c)}$ ، شیب مطلق $N(\Omega)$ است. نتایج بالا نشان می‌دهند که در حالت گشتاور ثابت موتور $\omega \geq \omega_m^c$ ، $\Omega \propto \eta^{-1}$ است [۵].

کاهش گرانشی، تنها به علت غلظت کم شناگران اتفاق می افتد. به علاوه، افزایش غلظت شناگران سبب افزایش گرانشی می شود. در محلول تعلیقی حاوی باکتری شناگر باسیلوس سوبتیلیس، در غلظت ۲-۱ درصد کسر حجمی، کاهش گرانشی هفت برابر مشاهده شده است. کاهش گرانشی، تنها زمانی رخ می دهد که شناگران تحت تأثیر نفوذ چرخشی مانند جست و خیز کردن و غلت زدن (Tumbling) قرار گیرند. اما کاهش گرانشی باسیلوس سوبتیلیس، برای اکثر شرایط آزمایشگاهی، بدون در نظر گرفتن این جست و خیزها اندازه گیری شده است. البته شبیه سازی ها و نظریه های تحلیلی نشان می دهند که کاهش گرانشی اتفاق می افتد و نیاز به غلت زدن نیست. همچنین شبیه سازی ها نشان می دهند که وقتی غلظت افزایش می یابد، گرانشی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد که این مورد در شکل ۶ نشان داده شده است [۹ و ۱۰].

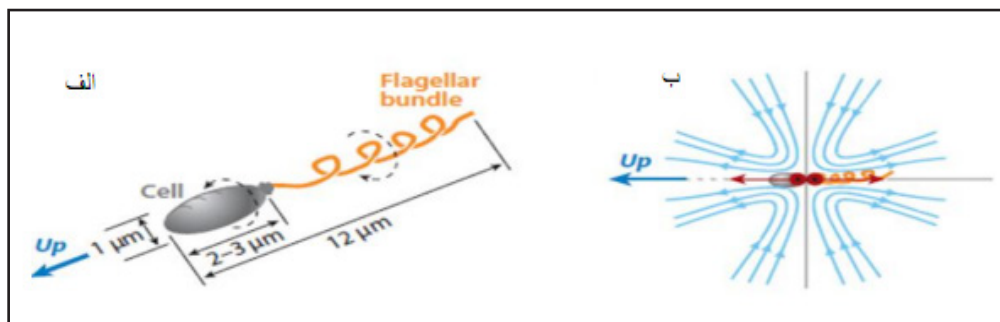
۶ کاربرد ریزجاندارها در صنعت

بعضی از چاه های نفتی موجود در طبیعت، به علت تزریق آب، قادر به تولید نفت نیستند یا به اصطلاح غرقاب شده اند. همچنین چاه هایی وجود دارند که به دلیل رسوب ترکیبات آلی و معدنی مسدود شده اند. لذا بعد از استخراج اولیه و ثانویه نفت، قسمت اعظم آن (حدود ۸۰ درصد) در چاه ها باقی می ماند. بنابراین استفاده از روش های مختلف به منظور استخراج مابقی نفت، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. یکی از این روش ها، روش ازدیاد برداشت میکروبی در

گرانشی و باکتری فشار دهنده موجب کاهش آن می شود. محققان نشان دادند که محلول باسیلوس سوبتیلیس (Bacillus-Subtilis)، باکتری میله ای شکل از نوع فشار دهنده، یک هفتم گرانشی آب را دارد. هر چه باکتری ها آرام تر شنا کنند، کاهش گرانشی کمتر خواهد بود. در اصل این محققان می گویند که باکتری ها انرژی شیمیایی را به حرکت سیال تبدیل می کنند. در نتیجه جریان سیال را آسان تر و محلول را رقیق تر می کنند. چند تن از محققان، آزمایش هایی را روی ریزجانداران کشنده انجام دادند. این افراد نمونه هایی از هر دو نوع سلول های مرده و زنده را آزمایش کردند. برای اندازه گیری گرانشی نمونه ها، آن ها از رنومتر استاندارد استفاده کردند که در آن نیروی پیچشی شناخته شده به مخروط غوطه ور در مایع اعمال می شود و چرخش حاصله، اندازه گیری می شود. گرانشی برای هر دو سلول های زنده و مرده با غلظت، افزایش یافته است، اما برای سلول های زنده، این افزایش بسیار سریع تر بوده است. در غلظت ۱۵ درصد، گرانشی محلول سلول زنده دو برابر محلول سلول مرده بود [۷].

۵ بررسی گرانشی محلول های تعلیقی حاوی ریز جاندار

طبق مطالعات انجام شده، برهم کنش های هیدرودینامیکی دوربرد، در سیال گرانشی، منجر به کاهش چشمگیر گرانشی مؤثر می شود. طبق آزمایش های انجام شده روی محلول تعلیقی باسیلوس سوبتیلیس، نشان داده شد که کاهش گرانشی، به علت برهم کنش های بین شناگران است. در شکل ۵ طرحواره سلول ریزجاندار نشان داده شده است.



شکل ۵ (الف) سلول باکتری که توسط چرخش تاژک پیچ مانندش به جلو رانده می شود. (ب) میدان سرعت دوقطبی تولید شده توسط باکتری شناگر [۸].

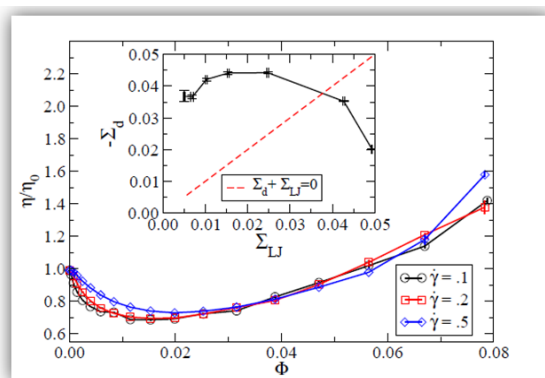
داشته باشد و از تحرک لازم داخل چاه برخوردار باشد. (د) تحمل مواد ضد میکروبی و ضد خوردگی را داشته باشند. (ه) برای رشد به مواد مغذی پیچیده‌ای نیاز نداشته باشند.

انواع باکتری‌های مورد استفاده در روش MEOR عبارتند از:

اشرشیاکولای (E-Coli)، سودوموناس (Pseudomonas)، میکروکوکوس (Micrococcus)، کلسترییدیوم (Clostridium)، انتروباکتریاسه (Enterobacteriaceae)، مایکوباکتریوم (Mycobacterium).

در حفاری چاه‌های نفت و گاز از گل حفاری استفاده می‌شود. این گل به دلیل نقش‌های متعدد، در مقاطع مختلف حفاری خواص متفاوتی دارد که باید از نظر خواص رئولوژی، رفتار مناسبی از خود نشان دهد. برای حصول رفتار مورد نظر، مواد متنوعی از جمله پلیمرها به گل اضافه می‌شود. افزودنی‌های پلیمری به خوبی می‌توانند خواص رئولوژی گل حفاری را بر حسب شرایط مورد نیاز، بهبود بخشند. به منظور افزایش سرعت حفاری نیاز به گلی است که در سرعت‌های برشی و حرارت زیاد، از کمترین گرانیروی و در فضای حلقوی چاه، از گرانیروی بهینه برخوردار باشد تا بتواند کنده‌های حفاری را به بیرون چاه هدایت کند. انواع پلیمرهای طبیعی، مصنوعی و اصلاح‌شده برای این هدف می‌تواند استفاده شود. به عنوان مثال، صمغ زانتان پلیمر آلی استخراج‌شده از سلولز و زیست‌پلیمری است که برای کنترل گرانیروی استفاده می‌شود. زانتان شبه‌پلاستیکی است که با افزایش تنش برشی روی محلول، گرانیروی آن کاهش می‌یابد. در شرایطی که میزان برش اعمال‌شده خیلی زیاد باشد (مثلاً در نازل‌های مته حفاری) گرانیروی سیال آنقدر کاهش می‌یابد که شبیه گرانیروی آب می‌شود. در شرایطی مانند شرایط داخل فضای حلقوی چاه که میزان برش اعمال‌شده کمتر است، دوباره پیوندهای هیدروژنی سیال تشکیل شده و گرانیروی آن افزایش می‌یابد. حضور ای-کولای در مواردی که نیاز به گرانیروی کمتر است، این مهم را فراهم می‌سازد.

یکی دیگر از این پلیمرها، کربوکسی متیل سلولز (Carboxymethyl Cellulose (CMC))، از مشتقات سلولز است. در اثر افزایش غلظت CMC، گرانیروی افزایش



شکل ۶ کاهش و سپس افزایش گرانیروی با افزایش کسر حجمی برای باکتری‌های فشاردهنده [۹ و ۱۰].

صنعت (Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR)) است که در آن به وسیله میکروب‌های مخصوص و مشخص، میزان نفت استخراجی از چاه‌ها را افزایش می‌دهند. پیشرفت‌های اخیر در شناخت و غربال‌گری ریزجاندارها و نیز تولید انبوه آن‌ها، روش MEOR را به عنوان جایگزینی مناسب برای بسیاری از روش‌های مرسوم از دیداد برداشت معرفی کرده است. به‌علاوه مزیت‌هایی مانند هزینه‌های کمتر این روش، نسبت به سایر روش‌ها، وجود کارکردهای متفاوت این فناوری در مخزن و کمک به حفاظت از محیط زیست از دیگر عوامل توجه به این فناوری است [۱۱]. میکروب‌ها به سه طریق می‌توانند باعث ازدیاد برداشت از مخازن نفتی شوند: الف) با اکسایش نفت، اسید چربی تولید می‌کنند که باعث کاهش گرانیروی نفت می‌شود. ب) با تولید مقادیر نسبی از گاز CO_2 باعث افزایش فشار در مخزن می‌شوند از این رو مانند تزریق گاز عمل می‌کنند. ج) میکروب‌ها با به‌وجود آوردن توده زیستی میان سنگ و نفت مخزن، باعث جابجایی فیزیکی نفت می‌شوند. شرایط فیزیکی نفت مثل دما، فشار، نمک و ... عامل محدودکننده استفاده از MEOR است. از آنجا که شرایط فیزیکی چاه‌های نفت با هم فرق می‌کنند، نمی‌توان برای همه آن‌ها از یک نوع ریزجاندار استفاده کرد. باکتری‌های مورد استفاده در روش MEOR باید این خصوصیات را داشته باشند: الف) کوچک باشد. ب) قادر به تحمل شرایط محیطی چاه باشد. ج) رشد سریعی

می‌یابد که در نتیجه مقدار تنش تسلیم نیز زیاد می‌شود. در اینجا هم در مواردی که گرانش کم برای گل حفاری مورد نیاز است، باکتری ای-کولای می‌تواند کارساز شود [۱۲].

۷ نتیجه‌گیری

برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی دوربرد، در سیال گرانش، منجر به کاهش چشمگیر گرانش مؤثر می‌شود. این نتیجه موافق با آزمایش‌هایی است که روی محلول تعلیقی باسیلوس سوبتیلیس (باکتری فشاردهنده) انجام شده است. کاهش گرانش به دلیل برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی بین شناگرها اتفاق می‌افتد. با افزایش غلظت باکتری، گرانش در ابتدا کاهش و سپس افزایش

می‌یابد. در واقع در لحظات اول، باکتری‌ها دارای اکسیژن کافی هستند ولی از آنجایی که آن‌ها مصرف‌کننده اکسیژن هستند، سرعت متوسط و ضریب نفوذ آن‌ها کاهش می‌یابد و پس از مدتی تثبیت می‌شود. پایداری حرکت جمعی در محلول‌های تعلیقی باکتریایی مهم است. بسیاری از خواص سیال، ناشی از فعالیت‌های شنای باکتری‌هاست. تغییر در جهت شنای آن‌ها، تحت تأثیر جهت‌گیری‌های اولیه، زاویه و شکل تاژک است. بعضی از باکتری‌ها تاژکشان در عقب و برخی دیگر تاژکشان در جلو قرار دارد. برخی خود را با فشار دادن سیال توسط تاژکی که در پشتشان قرار دارد، به جلو می‌کشاند و گروه دیگر برعکس عمل می‌کنند.

مراجع

1. Ishikawa T., Sekiya G., Imai Y., Yamaguchi T., Hydrodynamic Interaction Between Two Swimming Bacteria, *Bio-physical Journal*, 93, 2217-2225, **2007**.
2. Dade W.B., Self R.L., Pellerin N.B., Moffet A., Jumars P.A., The Effects of Bacteria on Flow Behavior of Sea-water Suspensions, *Journal of Sedimentary Research*, 66, 39-42, **1996**.
3. Jenkinson I.R., Chen J., Li Z., Mitchell J.G., Wang P., "Rheology and Nano/microfluidics Around Non-living Particles and Living Organisms in Natural Waters", *International Congress of Rheology*, **2016**.
4. ا.ظریفی، ر.خراط، ش.آیت اللهی، «بررسی تأثیر باکتری بومی مخزن جنوب ایران بر رئولوژی پلیمر پلی (آکریلامید) در فرایند ازدیاد برداشت»، سومین همایش ملی نفت و گاز و صنایع وابسته، ۱۳۹۴.
5. Martinez V.A., Schwarz-Linek J., Reufer M., Wilson L.G., Morozov A.N., Poon, W.C.K., Fellelaged Bacterial Motility in Polymer Solutions, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1-18, **2014**.
6. Li G., Ardekani A.M., Collective Motion of Microorganisms in Complex Fluids, "XXIV ICTAM, Canada, **2016**.
7. Gachelin J., Rousselet A., Lindner A., Clement E., "Collective Motion in an Active Suspension of Escherchia Coli Bacteria", *New Journal of Physics*, 1-9, **2014**.
8. Koch D.L., Subramanian G., "Collectiv Hydrodynamics of Swimming Microorganisms: Living Fluids", *Annual Review of Fluid Mechanics*, 43, 637-659, **2011**.
9. Ryan Sh.D., Effective Properties and Collective Dynamics in Bacterial Suspensions", Chapter 2, The Pennsylvania State University: The Graduate School, **2014**.
10. Ryan Sh.D., Haines B.M., Berlyand L., Ziebert F., Aranson I.S., "Viscosity of Bacterial Suspensions: Hydrodynamic Interactions and Self-induced Noise", *Physical Biology*, 87, 1-5, **2011**.
11. <http://blog.Persianec.ir>.
12. Patteson A.E., Gopinath A., Goulian M., Arratia P.E., "Running and Tumbling with E. Coli in Polymeric Solutions", *Scientific Reports*, 5, 15761, **2015**.

واژه‌های کلیدی:

هیبرید
پلی یورتان پایه آبی
آکریلات
سنتز
پوشش

مروری بر هیبریدهای پلی یورتان‌های پایه آبی / آکریلات

غزل مینوفر، هنگامه هنرکار*، مهدی باریکانی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و پلیمرهای پیشرفته

چکیده ...

امروزه پلی یورتان‌های پایه آبی (Water Polyurethane (WPU)) از لحاظ علمی، صنعتی و تجاری، بسیار کاربردی و رو به توسعه هستند. این گروه از پلی یورتان‌ها نسبت به نوع خالص، خاصیت جذب رطوبت (آب) بهتر، خواص شیمیایی و مکانیکی مطلوب‌تر، گرانشی کم در وزن مولکولی زیاد، انعطاف پذیری بهتر و چسبندگی فوق‌العاده به سطوح از جمله ایاف پلیمری را دارند. همچنین به علت استفاده کم از حلال یا حتی عاری بودن از حلال‌های آلی، قابل توجه هستند. پلی یورتان‌های پایه آبی به علت داشتن معایبی مانند مقاومت کم در محیط‌های مرطوب، براقیت کم، طولانی بودن زمان تهیه فیلم و پایین بودن سختی در کاربردهای خاص، به طور خالص قابل استفاده نیستند؛ بنابراین برای اصلاح این نواقص از روش‌هایی از جمله هیبرید کردن پلی یورتان آب پایه با گروه‌های آکریلاتی استفاده می‌شود. هیبرید پلی یورتان‌های پایه آبی / آکریلات (Water Polyurethane/acrylate (WPUA)) در واقع پیوند قوی بین دو جزء پلی یورتان پایه آبی و آکریلات است. برای سنتز آن‌ها از پلیمر شدن امولسیون و نیمه‌امولسیونی استفاده می‌شود. کاربرد مختلف این هیبریدها در زمینه‌های مختلف و بیشتر در پوشش (Coating) قابل توجه است. این مقاله، مروری بر سنتز و خواص هیبریدهای پلی یورتان‌های پایه آبی / آکریلات است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.honarkar@ippi.ac.ir

امقدمه

پلی یورتان نوع خاصی از مواد سنتزی است و سنتز آن به وسیله واکنش بین پلی ال‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها انجام می‌گیرد و شامل گروه‌های یورتانی است. پلی یورتان‌ها به دلیل تنوع مزایا و خواصی چون استحکام زیاد، چسبندگی خوب و مقاومت حرارتی مورد توجه قرار می‌گیرند [۱].

عمده کاربرد آن‌ها در پوشش‌ها، چسب‌ها، چرم مصنوعی و در صنعت ساختمان است. اما امروزه دنیا به سمت تولید و استفاده از موادی پیش‌روی می‌رود که کمترین آلایندگی را برای محیط زیست داشته باشند. پلی یورتان‌ها نیز از این قاعده مستثنی نبوده، پلی یورتان‌های آب پایه به همین منظور رو به توسعه‌اند. چراکه ترکیبات آلی فرار اندک، مقاومت شیمیایی بالا و خواص مکانیکی مطلوبی دارند؛ همچنین آسیب کم تری به محیط زیست می‌رسانند [۲]. اما معایبی از جمله مقاومت کم در برابر آب و رطوبت (به دلیل گروه‌های آب دوستی که در ساختار این نوع پلی یورتان وجود دارد)، براقیت و سختی کم در فیلم نهایی، طولانی بودن زمان تهیه فیلم را دارند [۳]. بنابراین پلی یورتان‌های پایه آبی را اصلاح می‌کنند که در بیشتر مقالات مرتبط، این کار با استفاده از اکریلات‌هایی نظیر پلی متیل متاکریلات، اپوکسی اکریلات و ... انجام شده است.

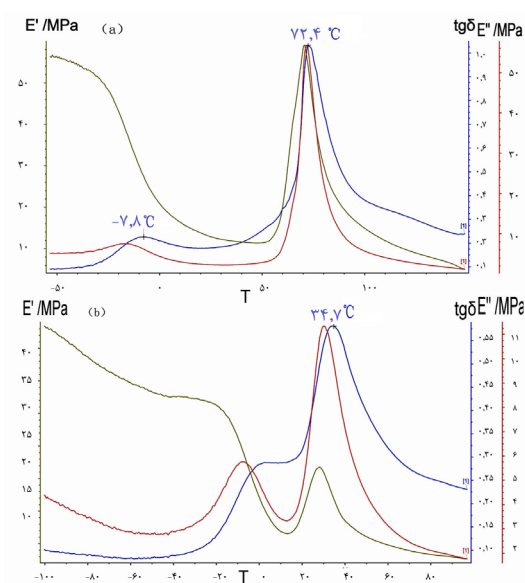
اکریلات‌ها مقاومت خوبی در برابر آب، خواص مکانیکی قابل تنظیم، هزینه کم و مقاومت سایش پایینی دارند. بنابراین کوپلیمر (هیبرید) پلی یورتان پایه آبی/ اکریلات به علت خواص هم‌افزایی (Synergistic Effect) دو پلیمر، مقاومت زیاد در برابر سایش، چقرمگی، مقاومت پارگی، مقاومت شیمیایی، خواص خوب در دمای پایین و خواص نوری مطلوب را دارد [۴]. در پژوهشی [۵] که در مورد ساختار و خواص پلی یورتان‌های پایه آبی/ اکریلات انجام گرفته، بهبود خواص با افزودن اکریلات بررسی شده است.

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود هر دو نمونه پلی یورتان پایه آبی و پلی یورتان پایه آبی/ اکریلات، دارای دو قله یعنی دو دمای انتقال شیشه‌ای هستند. در واقع بیانگر این است که سامانه‌ها دوفازی هستند؛ اما در پلی یورتان پایه آبی/ اکریلات این دو دما به هم نزدیک‌تر هستند. پس می‌توان نتیجه گرفت که سازگاری دو فاز سخت و نرم بهبود یافته است [۵].

۲ هیبریدهای پلی یورتان/ اکریلات

باید توجه کرد که مبحث هیبرید (Hybrid) و آمیخته (Blend)، کاملاً متفاوت هستند. منظور از رزین‌های هیبریدی رزین‌هایی است که بین دو جزء، در اینجا پلیمرها، پیوند شیمیایی برقرار است و در نتیجه محصول نهایی هیچ‌گونه جدایی فازی ندارد یا جدایی فازی حداقل است. در حالی که در آمیخته، عمل اختلاط ساده بین دو جزء، اتفاق افتاده است و در صورتی که دو جزء (پلیمر) سازگاری نداشته باشند، جدایی فازی در فیلم نهایی تهیه شده، رخ داده، تأثیر منفی بر خواص فیزیکی-مکانیکی همچون شفافیت کم، استحکام کششی پایین و عدم یکنواختی ظاهری در پوشش دارد [۶].

در پژوهشی که پابلو پرازو و همکارانش [۳] انجام دادند مشاهده شد که ذرات در هیبرید به شکل هسته و پوسته هستند یعنی جزء اکریلاتی هسته و پلی یورتان پوسته را تشکیل می‌دهد در حالی که آمیخته فیزیکی از این قانون پیروی نمی‌کند و ذرات با اندازه‌های مختلف هستند. یعنی اکریلات‌ها ذرات کوچک‌تر و پلی یورتان ذرات بزرگ‌تر هستند. در نوع هیبرید هر ذره شامل تمام اجزا است در حالی که در آمیخته هر ذره شامل فازی جداگانه است.



شکل ۱ آزمون DMA (a) WPU (b) PUA

آنیونی، کاتیونی و جفت یونی (Zwitterions) هستند [۸].

۲-۱-۱-۱-۱ آنیون‌های یورتانی

آنیون‌های پلی یورتانی به وسیله ترکیب دی‌ایزوسیانات‌های شامل گروه‌های یونی با دی‌ال‌های مرسوم یا ترکیب دی‌ال‌های دارای گروه‌های یونی با دی‌ایزوسیانات‌های مرسوم تهیه می‌شوند. دی‌ال‌های شامل گروه‌های یونی به‌طور وسیعی مطالعه شده‌اند که از بین آن‌ها گروه‌های سولفونیک، فسفریک و اسیدهای کربوکسیلیک بیشترین کاربرد را دارند [۸-۱۰].

۲-۱-۱-۲ کاتیون‌های یورتانی

کاتیون‌های پلی یورتانی اساساً از طریق واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با آلکیل دی‌ال‌های شامل نیتروژن یا با دی‌ال‌های شامل سولفور به دست می‌آیند. راه دیگر برای سنتز کاتیون‌های پلی یورتانی، جایگزینی دی‌ال‌های معمولی با دی‌آمین‌های شامل سولفور یا N-آلکیل دی‌آمین است. بنابراین، پلیمر به دست آمده، پلی (یورتان اوره) است.

۲-۱-۱-۳ جفت یونی

جفت یون به پلیمرهایی گفته می‌شود که در آن‌ها بارهای مثبت و منفی روی اتم‌های مختلف قرار می‌گیرند و در مجموع خنثی هستند. سنتز این یون‌ها کاملاً شبیه کاتیون‌ها است.

۲-۱-۲ سنتز پلی یورتان‌های آب پایه

سنتز پراکنه‌های یورتانی به چند روش متداول شامل فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر، فرایند استون، فرایند مذاب داغ و فرایند کتیمین-کتازین، انجام می‌گیرد [۱۱].

۲-۱-۲-۱ فرایند امولسیون‌سازی

بیشترین روش مورد استفاده در سنتز پراکنه‌های یورتانی، روش اول (امولسیون‌سازی پیش‌پلیمر) است. در توضیح مختصر این فرایند باید اشاره کرد که سنتز درون راکتور سه‌دهانه شامل هم‌زن، گاز نیتروژن و دماسنج انجام می‌گیرد. معمولاً ابتدا پلی‌ال مدنظر مانند پلی‌پروپیلن گلایکول (وزن مولکولی ۲۰۰۰) به همراه مرکز یونی مانند دی-متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد درون راکتور خشک همراه با گاز نیتروژن مخلوط می‌شود. سپس دی‌ایزوسیانات مانند ایزوفورن دی‌ایزوسیانات به همراه کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین-دی‌لورات (DBTDL) که در چند قطره NMP (cc) ۱۰ خشک حل شده، قطره قطره

تصاویر TEM نشان داد که آمیزه هیبریدی حاصل از پیوند شیمیایی بین اجزا است به طوری که سامانه‌ای همگن و یکنواخت تشکیل می‌شود. همچنین، اندازه ذرات با افزایش مقدار آکریلات در هیبرید، کاهش می‌یابد (شکل ۲).

هیبریدهای پلی یورتان آبی/آکریلات، سامانه‌های دو جزئی و در واقع کوپلیمری از پلیمرهای آکریلاتی و پلی یورتان‌ها هستند.

۲-۱-۲ پلی یورتان آب پایه

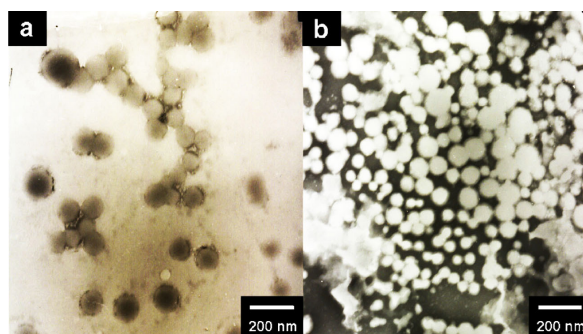
به طور کلی پلی یورتان‌ها طبیعت آب‌گریز دارند و در آب حل نمی‌شوند؛ بنابراین، برای پراکنده‌کردن آن‌ها در آب باید ساختارشان اصلاح شود. این کار با وارد کردن گروه‌های یونی یا اجزای آب‌دوست غیر یونی به ساختار آن‌ها انجام می‌شود [۷].

۲-۱-۲ ساختار پلی یورتان‌های پایه آبی

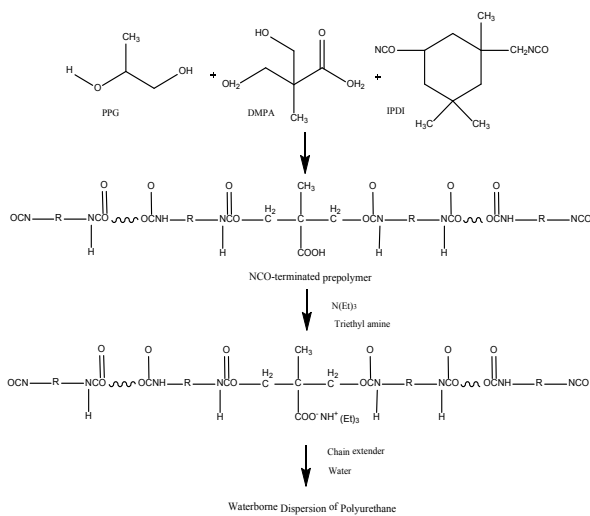
پلی یورتان‌های پایه آبی از دو قسمت کلی تشکیل شده‌اند:

- بدنه اصلی زنجیر پلی یورتان
- امولسیون‌کننده

امولسیون‌کننده‌ها، موادی آب‌دوست و دو محیط‌دوست (Amphiphilic) هستند و منجر به توزیع خوب پلی یورتان در آب و پایداری آن می‌شوند. در واقع قسمت سخت (شامل دی‌ایزوسیانات و زنجیر افزایشنده) و گروه‌های یونی، آب‌دوست هستند و قسمت‌های نرم (شامل پلی‌ال) نقش آب‌گریز را ایفا می‌کنند. گروه‌های یونی یا به شکل عامل واکنش (دی‌ال‌های یونی یا دی‌ایزوسیانات‌های یونی) یا از طریق پلیمر شدن پلی یورتان با واکنشگر یونی، وارد زنجیر می‌شوند. امولسیون‌کننده‌های داخلی شامل مراکز غیر یونی مانند پلی‌اتیلن اکسید و مراکز یونی مانند



شکل ۲ تصاویر TEM، (a) هیبرید ۵۰/۵۰ آمیخته ۵۰/۵۰ [۳]



شکل ۳ روش سنتز پلی یورتان پایه آبی به روش امولسیون سازی [۱۲]

متاکریلات، هیدروکسی بوتیل آکریلات، هیدروکسی اتیل آکریلات می‌توانند در ساختار پلیمر وجود داشته باشند. البته تنها از مونومرهای هیدروکسیل دار در ساختار پلیمری استفاده نمی‌شود، بلکه سایر مونومرهای آکریلاتی یا هیبرید عامل دار (مثل گلیسیدیل متاکریلات)، با توجه به کاربری نهایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نوع مونومرها، مقدار هر یک از آن‌ها، توالی افزودن آن‌ها، دمای راکتور، زمان خوراک‌دهی، نوع کاتالیزور به کار رفته، شرایط انجام واکنش، نکاتی هستند که تأثیر بسیار زیادی بر خواص پلی‌ال و فیلم یورتانی نهایی خواهند داشت. هر یک از عوامل فوق برشاخه‌ای شدن (Branching)، مقدار ژل (Gel Content)، جرم مولکولی و توزیع مونومر در زنجیره مؤثرند. خواص عمومی رزین، همچون نفوذپذیری، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و انعطاف‌پذیری را می‌توان با توجه به نوع مونومرها تنظیم کرد.

خواص مفیدی که مونومرهای متداول ایجاد می‌کنند به این شکل است:

- استایرن: افزایش آب‌گریزی، کاهش قیمت، افزایش سختی
- مونومرهای قطبی فاقد گروه‌های هیدروکسیل (مثل کربوکسیلیک مونومرها): افزایش مقاومت کششی و درصدکشش
- مونومرهای آلیل‌الکیلی: افزایش جرم مولکولی البته

اضافه می‌شود. پس از گذشت ۳ تا ۴ ساعت پیش پلیمر حاوی گروه‌های NCO تشکیل می‌شود. در این لحظه دمای سامانه را تا حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده سپس، تری‌اتیل‌آمین (عامل خنثی‌کننده اسید) اضافه می‌شود و هم‌زدن به مدت ۶۰-۲۰ دقیقه ادامه می‌یابد و در آخر آب وارد مجموعه می‌شود [۱۲]. شکل ۳ روش سنتز را نشان می‌دهد.

۲-۲-۱-۲ فرایند استون

فرایند استون نیز مانند روش امولسیون سازی است. با این تفاوت که در سامانه بعد از افزودن پلی‌ال و مرکز یونی، استون اضافه می‌شود و در انتها پلیمر پلی یورتان پایه آب به دستگاه تبخیر روتاری منتقل شده، در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و تحت خلأ، استون تبخیر می‌شود.

۲-۲-۱-۲ فرایند مذاب داغ

فرایند مذاب داغ به این صورت انجام می‌گیرد که درپوشی (End Capping) از اوره روی پیش پلیمر پلی یورتان گذاشته می‌شود و در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در آب پخش و فرمالدهید به عنوان زنجیر افزایش‌دهنده در مجاورت آب استفاده می‌شود که پلی یورتان اوره به دست می‌آید.

۲-۲-۱-۲ فرایند کتیمین-کتازین

نوعی از فرایند اختلاط پیش پلیمر، روش کتیمین-کتازین است که از زنجیرافزاینده دی‌آمین بلوکه شده با کتون (کتیمین) یا هیدرازین بلوکه شده با کتون (کتازین) استفاده می‌شود که به طور مستقیم با پیش پلیمر مختوم به NCO واکنش می‌دهد. در واقع در طول مرحله پخش آب، کتیمین یا کتازین آب کافت شده، به ترتیب دی‌آمین یا هیدرازین، آزاد و منجر به گسترش زنجیره خواهد شد.

۲-۲ آکریلات

آکریلات‌ها یا به عنوان پلی‌ال به ایزوسیانات برای تهیه پیش پلیمر پلی یورتانی یا به شکل پلیمر به پلیمر نهایی یورتانی برای تشکیل کوپلیمر اضافه می‌شوند. شایان گفتن است که پلی‌ال‌های آکریلاتی به اندازه پلی‌ال‌های اتری و استری کاربرد ندارند.

۲-۲-۱ تهیه پلی‌ال‌های آکریلاتی

پلی‌ال‌های آکریلاتی همچون اغلب آریلیک‌ها به وسیله پلیمرشدن رادیکالی تهیه می‌شوند. هر مونومر آکریلاتی حاوی گروه‌های هیدروکسیل همچون هیدروکسی اتیل

بعد از این مراحل در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خنثی‌کننده تری‌اتیل‌آمین به درون واکنش ریخته، به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده می‌شود. سپس مونومرهای آکریلاتی به مخلوط واکنش اضافه می‌شود. به‌طورمثال در پژوهشی که سال ۲۰۱۰ گروه مهندسی شیمی دانشگاه جیانگسو چین انجام دادند، از مخلوط بوتیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات استفاده کردند. سپس مخلوط مونومر/پیش‌پلیمر در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آب دوبار تقطیر توزیع و در ادامه AIBN (شروع‌کننده) وارد سامانه می‌شود [۱۴].

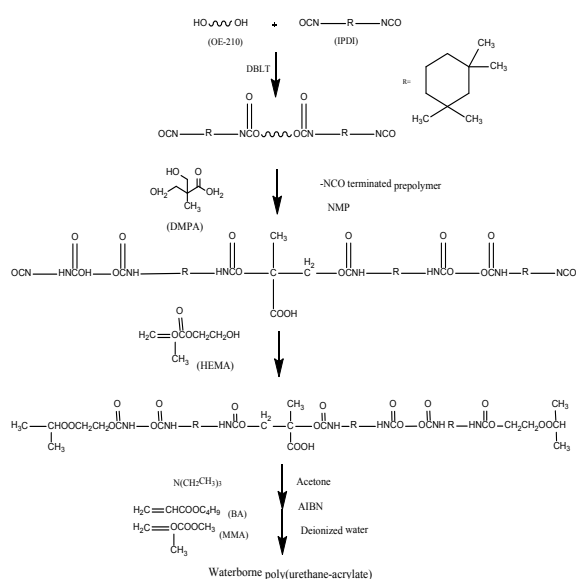
شکل ۴ طرح‌واره روند سنتز پلی‌یورتان آبی/آکریلات را نمایش می‌دهد.

۲-۳-۲ روش نیمه‌امولسیون

در این روش اندازه ذرات از حالت قبل کوچک‌تر خواهد بود و در تنش‌های بالا مثل فراصوت (Ultrasound) یا هم‌زن‌هایی فشار بالا، تهیه می‌شوند [۱۵]. در واقع روش سنتز، همانند روش امولسیون‌سازی است. با این تفاوت که قبل از اضافه کردن فاز آبی (بعد از افزودن HEMA) هم‌زدن به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط فراصوت انجام خواهد شد.

۲-۴ بررسی روند بهبود خواص هیبریدهای WPUA

در توضیح خواص و کارایی پلی‌یورتان‌های آبی/



شکل ۴ سنتز پلی‌یورتان پایه آبی/آکریلات [۱۴]

بسته به نوع پوشش و خواص مورد نیاز جرم مولکولی پلی‌ال تنظیم می‌شود. به‌عنوان مثال برای تهیه پوشش با براقیت بالا، باید جرم مولکولی حداکثر حدود ۱۰۰۰ باشد، از طرفی برای رسیدن به خواص فیزیکی-مکانیکی همچون چقرمگی بالا باید جرم مولکولی بالاتر از ۱۵۰۰۰ باشد.

۲-۲-۲ تهیه پلیمرهای آکریلاتی پایه آبی

سنتز پلیمرهای آکریلاتی به دو روش امکان‌پذیر است.

۲-۲-۲-۱ روش حلالی

پراکنده کردن درون آب و استخراج حلال که این روش، چندمرحله‌ای بوده، هزینه بالایی دارد. لازم به ذکر است که این روش خواص منحصر به فردی ارائه می‌دهد.

۲-۲-۲-۲ پلیمر شدن امولسیون مونومرهای آکریلاتی

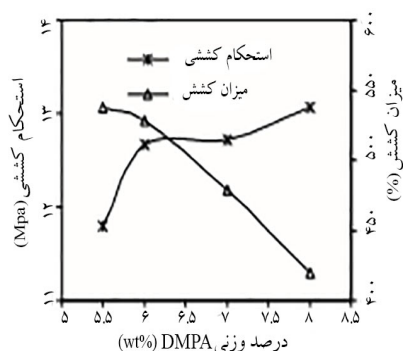
قدم اول تنظیم خواص مورد نظر و انتخاب نوع مونومرها، تعیین عدد هیدروکسیل با توجه به مونومرهای مورد استفاده است. در قدم بعدی پلیمر شدن امولسیون مونومرها انجام می‌گیرد. در پلیمر شدن امولسیون مونومرهای آکریلیکی، به منظور تهیه رزین‌های متداول صنعت پوشش و رنگ، رسیدن به جرم مولکولی زیاد، مزیت مهم تلقی می‌شود. هر چه جرم مولکولی بیشتر باشد، مقاومت حلالی بالاتر خواهد بود [۱۳].

۲-۳-۲ سنتز هیبرید پراکنده‌های پلی‌یورتانی/آکریلات

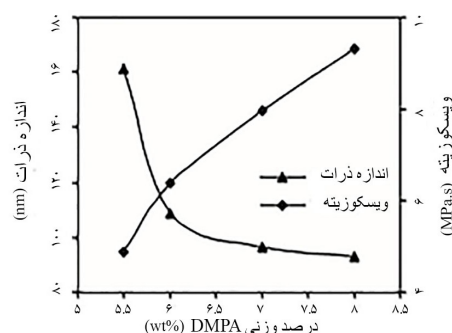
برای سنتز این هیبریدها از روش‌های امولسیون و نیمه‌امولسیون استفاده شده که رایج‌ترین آن‌ها روش امولسیون است که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۲-۳-۲-۱ روش امولسیون‌سازی

در این روش، پلیمر شدن در راکتور چهار دهانه ۲۵۰ ml شامل دماسنج، هم‌زن مکانیکی، چگالنده و لوله خشک‌کننده (Drying Tube) انجام می‌گیرد. به این ترتیب که پلی‌ال مانند پلی‌استر GE-۲۱۰ و دی‌ایزوسیانات مانند ایزوپرن دی‌ایزوسیانات و کاتالیزوری مثل DBTDL به درون راکتور خشک ریخته می‌شوند و تا دمای حدود ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت هم‌زده می‌شوند تا پیش‌پلیمر پلی‌یورتانی مختوم به گروه NCO ظاهر شود. سپس مقداری DMPA (مرکز یونی و در واقع امولسیون‌کننده) در NMP حل و به سامانه اضافه می‌شود. پس از گذشت دو ساعت، دمای واکنش را تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده، هیدروکسی‌اتیل‌متاکریلات (HEMA) به صورت قطره‌قطره اضافه شده، پس از پنج ساعت پیوندهای اتیلنی پدیدار می‌شوند.



شکل ۶ میزان استحکام کششی و کشش هیبرید پلی یورتان پایه آبی / آکریلات با افزایش درصد وزنی DMPA [۱۶]



شکل ۵ اثر DMPA بر گرانروی و اندازه ذرات [۱۶]

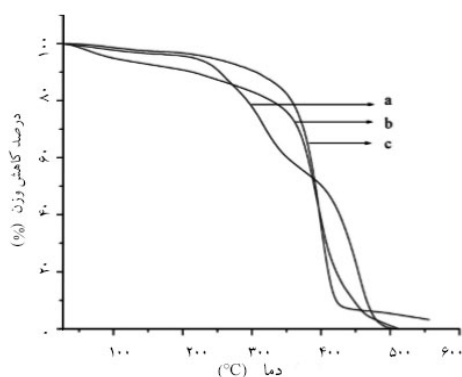
همچنین نتایج آزمون SEM (شکل ۹) هم حاکی از آن است که اندازه ذرات در حالت آمیزه فیزیکی بزرگتر و در حدود ۲-۴ میکرومتر است. در نوع هیبریدی با افزایش جزء وزنی آکریلات، دامنه فازی بزرگتر شده و سازگاری بین آکریلات و WPU کاهش می یابد پس نسبت ۵۰:۵۰ این دو، توزیع ذرات ریزتر (Finer) و آمیزه یکنواخت تر و در واقع سازگاری عالی بین دو فاز را نتیجه می دهد [۱۷].

در ادامه بحث تأثیر میزان آکریلات می توان اشاره کرد اگر به طور مثال از آکرلیک اسید استفاده شده باشد، پایداری گرمایی با افزایش میزان آکرلیک اسید (AA) کاهش می یابد (شکل های ۱۰ و ۱۱) و از طرفی سختی

آکریلات، باید گفت که هر کدام از اجزا تأثیر چشمگیر کاهش یا افزایشی بر این هیبریدها دارند. به طور مثال افزایش میزان دی متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) سبب کاهش اندازه ذرات در امولسیون ولی افزایش گرانروی خواهد شد (شکل ۵).

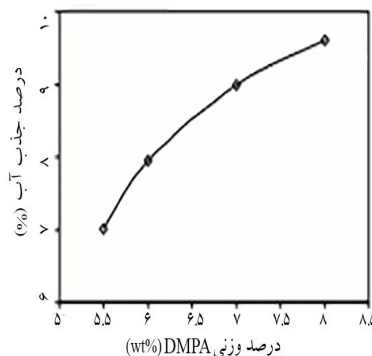
همان طور که در شکل ۶ مشخص است، در مورد فیلم های ریخته گری، استحکام کششی، افزایش ولی میزان کشیدگی، کاهش می یابد. همچنین ظرفیت جذب آب با مقدار DMPA رابطه مسقیم خواهد داشت (شکل ۷) [۱۶]. عامل موثر دیگر نسبت های وزنی آکریلات و WPU است که مقدار بهینه که Athawale و همکارانش در سال ۲۰۰۹ ارائه کردند نسبت ۵۰:۵۰ بود [۱۷].

همان طور که از شکل ۸ پیداست به علت برهم کنش قوی آکریلات و پلی یورتان پایه آب، ترکیب ناشی از این دو، شاخص حرارتی بالاتری دارد. همچنین نوع هیبریدی به دلیل پیوندهای شیمیایی در مقایسه بانوع آمیزه فیزیکی پایداری گرمایی بیشتری خواهد داشت.



A: پلی یورتان پایه آب
B: آمیزه فیزیکی پلی یورتان پایه آبی / آکریلات بانسبت وزنی ۵۰/۵۰
C: هیبرید امولسیون پلی یورتان پایه آبی / آکریلات بانسبت وزنی ۵۰/۵۰

شکل ۸ منحنی TGA [۱۶]



شکل ۷ میزان جذب آب با تغییر میزان درصد وزنی DMPA [۱۶]

خواص ظاهری و حتی مکانیکی خود را از دست می‌دهند. برای تهیه این گونه از هیبریدها، همانند روش امولسیون برای هیبریدهای پلی یورتان آبی/آکریلات عمل می‌شود. با این تفاوت که بعد از پایان تمام مراحل، فیلم تهیه شده تحت تابش لامپ جیوه فرابنفش (۴۰۰ وات) در دمای اتاق و مدت زمان لازم قرار گرفته، در مجاورت آغازگر نوری مناسب مانند ۲-هیدروکسیل-۲-متیل پروپوفنول پخت صورت می‌گیرد. سپس ۴۸ ساعت به فیلم داده تا آب موجود در نمونه خارج شود [۱۹].

در واقع می‌توان گفت پخت پذیر کردن هیبریدهای پلی یورتان آبی / آکریلات در دو مرحله انجام می‌شود:

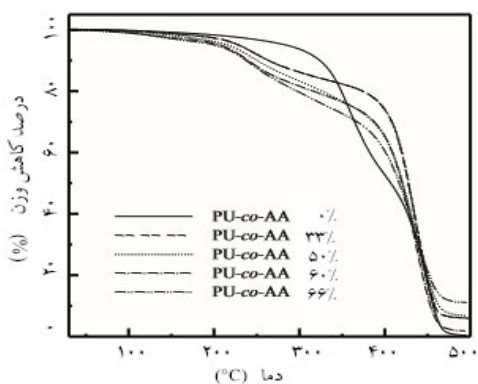
(۱) تبخیر سریع آب (Water Flash-off) و

(۲) فرایند پخت با تابش فرابنفش.

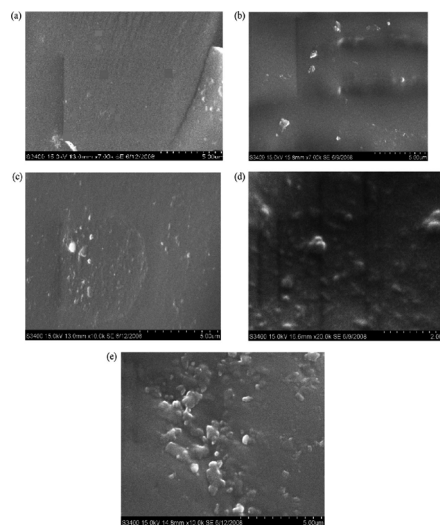
مرحله اول شامل تشکیل شبکه‌های فیزیکی به وسیله واکنش‌های درون مولکولی قوی و تشکیل پیوندهای هیدروژنی در طی عملیات تبدیل امولسیون به فیلم است و در مرحله دوم نیز شبکه‌های شیمیایی ناشی از پلیمر شدن رادیکالی بین شروع کننده نوری و پیوندهای دوگانه آکریلاتی خواهد بود [۲۰].

۴ کاربرد

به‌طور کلی پلی یورتان‌های توزیع شده در آب طی سال‌های اخیر کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند و دامنه کاربرد آن‌ها بیشتر در زمینه چسب و روکش است. این مواد پلیمری با کمترین مقدار حلال یا بدون آن، قابلیت تشکیل فیلم در دمای محیط را دارند. در پلی یورتان‌ها



شکل ۱۱ TGA برای ترکیب درصدهای متفاوتی از آکریلیک اسید [۱۸].

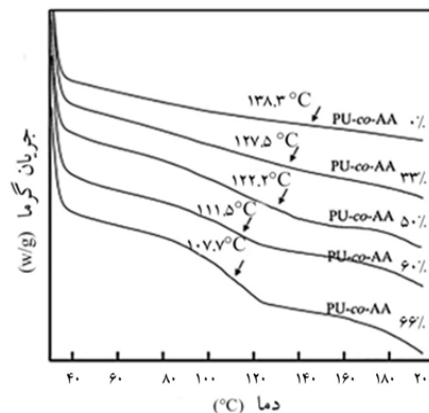


شکل ۹ تاثیر مقدار آکریلات با استفاده از نتایج آزمون SEM برای هیبرید [۱۷]

نیز افت می‌کند. با توجه به منحنی TGA می‌توان دریافت که دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) به طور قطعی به میزان آکریلیک وابسته است. در واقع محدوده T_g بین ۱۰۷/۷-۱۳۸/۳ درجه سانتی‌گراد متغیر بوده، با افزایش آکریلیک اسید کاهش می‌یابد [۱۸].

۳ هیبریدهای پلی یورتان آب پایه / آکریلات پخت پذیر با تابش

پخت پذیر کردن این دسته از مواد بیشتر برای صنعت پوشش حائز اهمیت است؛ زیرا پوشش‌ها در معرض نور خورشید و اشعه فرابنفش بعد از گذشت زمان،



شکل ۱۰ DSC برای ترکیب درصدهای متفاوتی از آکریلیک اسید [۱۸].



شکل ۱۳ پلی یورتان پایه آبی / آکریلات برای روکش نهایی چرم [۲۸]

فلزات به ویژه در صنعت خودروسازی و پوشش‌هایی مناسب برای چوب است. همچنین این مواد در صنعت کفپوش مانند کفپوش سالن‌های ورزشی و مکان‌های پر رفت و آمد به دلیل دارا بودن مقاومت سایشی عالی کاربرد دارند (شکل‌های ۱۴-۱۲) [۲۸-۲۶].

۵ نتیجه گیری

هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی زیرمجموعه نسبتاً جدیدی از پلی یورتان‌ها هستند. این مواد به دلیل عاری از حلال بودن یا حاوی کمترین مقدار حلال و در نتیجه عدم تولید مواد فرار آلی (VOC)، در راستای بهبود شرایط زیست محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد با وجود برخورداری از مزایا، معایبی مانند براقیت کم فیلم‌های حاصل از آن‌ها، جذب رطوبت بالا و سریع، مقاومت سایشی و پارگی کم و حلال‌پذیری اندک دارند. برای رفع این عیوب از موادی که دارای گروه‌های آکریلاتی هستند مانند بوتیل آکریلات استفاده می‌کنند. هیبریدهای پلی یورتان آب پایه / آکریلات دارای شفافیت خوب، خواص مطلوبی در دمای پایین و مقاومت شیمیایی، سایشی و پارگی بالاتری نسبت به پلی یورتان پایه آبی خالص هستند. برای ساخت این هیبریدها روش‌های امولسیون و نیمه‌امولسیونی کاربرد دارد که در بیشتر تحقیقات روش امولسیون‌سازی ارجح است. امروزه گروه جدیدی از این هیبریدها، هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی پخت‌پذیر با تابش به خصوص در صنایع روکش در مواردی که در محیط باز و در معرض نور خورشید هستند، اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند. به طور کلی این مواد علاوه بر پوشش‌ها در صنایع مختلف رنگ، چسب و چرم مصنوعی کاربرد دارند.



شکل ۱۲ کاربرد پلی یورتان آبی / آکریلات در صنعت کفپوش [۲۸]

استفاده از حلال به دلیل حساسیت لایه زیرین و احتمال اشتعال‌پذیری مطلوب نیست. به همین منظور برای رفع این مشکل از آب به عنوان جایگزین حلال استفاده می‌شود. از سوی دیگر اصلاح خواص پلی یورتان‌های پایه آبی و جبران معایبی چون براقیت کم فیلم نهایی، به وسیله آکریلات‌ها انجام می‌گیرد.

پلی یورتان‌های پایه آبی / آکریلات به علت عدم آلودگی و سمیت، خواص مکانیکی عالی مانند سختی بالا، مقاومت شیمیایی مناسب در شاخه‌های مختلف کاربرد دارند. از جمله در صنعت مبلمان، دیودهای نوری، سلول‌های خورشیدی و مواد فتوکرومیک [۲۱، ۲۲]. کاربرد عمده هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی / آکریلات در پوشش‌هایی با خاصیت ضد خوردگی مخصوصاً در صنعت خودرو، چسب کفش به علت خاصیت چسبندگی خوب [۲۳، ۲۴]، چرم مصنوعی برای استفاده در لباس، کیف و... [۲۵]، در روکش‌ها به ویژه روکش‌هایی با خاصیت چسبندگی عالی به بسیاری از سطوح از جمله



شکل ۱۴ روکش صنعتی مناسب برای چوب از جنس هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی / آکریلات [۲۸]

مراجع:

1. Pengling L., Hui R., Fengxian. Q., Jicheng X., Zongping Y., Pengfei Y., Binbin X., Yan J., Dongya Y., "Preparation and Properties of Graphene Oxide-modified Waterborne Polyurethane-acrylate Hybrids", *Polym. Plast. Technol. Eng*, 53, 1408-1416, **2014**.
۲. سید محمد سید محقق، مهدی باریکانی و علی اکبر انتظامی. "روش نوین تهیه‌الاستومرهای پلی‌یورتانی پراکنده در آب و بررسی‌اندازه ذرات و ویسکوزیته"، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۳.
3. Pablo J. P., Pablo S. A., Oscar R. P., Jorge V., Carlos A. C., Fernando G., Javier I. A., "Waterborne Polyurethane/acrylate: Comparison of Hybrid and Blend Systems." *Prog. Org. Coat*, 72, 429-437, **2011**.
4. Sultan M., Haq Nawaz B., Zuber M., Barikani M., "Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Acrylate Copolymers", *Korean. J. Chem. Eng*, 30, 488-493, **2013**.
5. Wu Z., Guo Q., Jia R., Liu F., "Structure and Properties of UV-curable Waterborne Polyurethane/acrylate Composite Resin", *Adv. Mat. Res*, 177, 677-681, **2011**.
6. Tong Z., Wenjian W., Xiaojie W., Yuping M., "Effect of Average Functionality on Properties of UV-curable Waterborne polyurethane-acrylate." *Prog. Org. Coat*, 68, 201-207, **2011**.
7. Hong C., Dongzhong C., Quli F., Xuehai Y., "Synthesis and Properties of Polyurethane Ionomers Based on Carboxylated-Polycaprolactone", *J. App. Poly. Sci*, 76, 2049-2056, **2000**.
8. Honarkar H., "Waterborne Polyurethanes: A review", *J. Dispers. Sci. Technol*, 39, 507-516, **2018**.
- [9] Kakati. D. K., Gosain R., George, M. H. "New Polyurethane ionomers Containing Phosphonate Groups", *Polymer*, 35, 398-402, **1994**.
10. Visser S. A., Cooper S. L., "Comparison of the Physical Properties of Carboxylated and Sulfonated Model Polyurethane Ionomers", *Macromolecules*, 24, 2576-2583, **1991**.
۱۱. هنگامه هنرکار، "مروری بر پلی یورتان‌های پایه آبی"، مجله پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، ۴، ۵-۱۶، ۱۳۹۵.
12. Cakic S. M., St amenkovic J. V., Djordjevic D. M., Ristic I. S., "Synthesis and Degradation Profile of Cast Films of PPG-DMPA-IPDI Aqueous Polyurethane Dispersions Based on Selective Catalyst", *Polym. Deg. Stab*, 94, 2015-2022, **2009**.
13. <https://www.pushrang.com/forum/showthread.htm>, **2017**. <http://php?tid=34&pid=43#pid43.htm> available in February **2017**.
14. Dongmei W., Fengxian Q., Heping X., Jingli Z., Dongya Y., "Preparation, Characterization, and Properties of Environmentally Friendly Waterborne Poly (Urethane Acrylate)/Silica Hybrids", *J. Appl. Polym. Sci*, 119, 1683-1695, **2011**.
14. Dongmei W., Fengxian Q., Heping X., Jingli Z., Dongya Y., "Preparation, Characterization and Properties of Environmentally Friendly Waterborne Poly (Urethane Acrylate)/Silica Hybrids." *J. Appl. Polym. Sci*, 119, 1683-1695, **2011**.
15. Ravindra U., Elise D. C., Costantino C., Christian G., Timothy F. L. Mc., Elodie B. L., "Synthesis of Acrylic- polyurethane Hybrid Latexes by Miniemulsion Polymerization and Their Pressure-sensitive Adhesive Applications", *Macromolecules*, 44, 2632-2642, **2011**.
16. Guo Y. H., Li Sh. C., Wang G. Sh., Ma W., Huang Z., "Waterborne Polyurethane/poly (N-butyl Acrylate-styrene) Hybrid emulsions: Particle Formation, Film Properties, and Application", *Prog. Organ. Coat*, 74, 24 8-256, **2012**.
17. Athawale V. D., Kulkarni M. A., "Preparation and Properties of Urethane/acrylate Composite by Emulsion Polymerization Technique", *Prog. Org. Coat*, 65, 392-400, **2009**.
18. Seul-Gi L., Jung-Mi C., Jae-Hwan C., Young-Hee L., Mohammad-Mizanur R., Han-Do K., "Preparation and Properties of Emulsifier/N-methylpyrrolidone Free Crosslinkable Waterborne Polyurethane-acrylate Emulsions for Footwear Adhesives. I. Effect of the Acrylic Monomer Content", *J. Appl. Polym. Sci*, 133, 43758, **2016**.
19. W. C. Lin., C. H. Yang., T. L. Wang., Y. T. Shieh., W. J. Chen., "Hybrid Thin Films Derived from UV-curable Acrylate-modified Waterborne Polyurethane and Monodispersed Colloidal Silica", *Exp. Polym. Let*, 6, 2-13, **2012**.
20. Jicheng X., Yan J., Tao Z., Yuting D., Dongya Y., Fengxian Q., Zongping Y., Pengfei Y., "Synthesis of UV-curing Water-Borne Polyurethane-acrylate Coating and Its Photopolymerization Kinetics Using FT-IR and Photo-DSC Methods", *Prog. Org. Coat*, 122, 10-18, **2018**.
21. Fang Z.H., Duan H.Y., Zhang Z.H., Wang J., Li D.Q., Huang Y.X., Shang J.J., Liu Z.Y., "Novel Heat-resistance UV Curable Waterborne Polyurethane Coatings Modified by Melamine", *Appl. Surf. Sci*, 257, 4765-4768, **2011**.
22. Suzana M. C., Jakov V. S., Dragan M. D., Ivan S. R., "Synthesis and Degradation Profile of Cast Films of PPG-DMPA-IPDI Aqueous Polyurethane Dispersions Based on Selective Catalysts", *Polym. Deg. Stab*, 94, 2015-2022, **2009**.
23. Joon-Suk Ch., Jongchul S., Sher Bahadar Kh., Eui Sung J., Haksoo H., "Effect of Acrylic Acid on the Physical Properties of UV-cured Poly (Urethane Acrylate-co-acrylic Acid) Films for Metal Coating", *Prog. Org. Coat*, 71, 110-116, **2011**.

24. Hsien-Tang C., Hui-Min Y., Chung-Shane L., "Synthesis, Morphology, and Properties of Waterborne M-TMXDI-based Anionic Polyurethane and Hybrids", *Polym. Sci.*, 56, 247-256, **2014**.
25. Liu. R., Chen. Y., Fan. H., "Design, Characterization, Dyeing Properties, and Application of Acid-dyeable Polyurethane in the Manufacture of Microfiber Synthetic Leather", *Fib. Poly.*, 16, 1970-1980, **2015**.
26. Zheng. G., Lu. M., Rui. X., Sun.Y., "The Effect of Acrylate on Structure and Properties of Waterborne Polyurethane Porous Coated Fabrics", *J. Appl. Poly. Sci.*, 135, 45783, **2018**.
27. Guikai Z., Ming L., Xiaoping R., Yongxin S., "In-situ Polyurethane/polyacrylate Microemulsion Formation: The Effects of Acrylic Content in Wood Coating Application", *Iran. Polym. J.*, 26, 753-763, **2017**.
28. <https://www.bondpolymers.com/applications/polyurethane-leather.html>.

کاربردهای پزشکی و بهداشتی نانوسلولز باکتریایی

الهام پیری^۱، محمد هادی آریائی منفرد^{۲*}

۱ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشجوی کارشناس ارشد،
۲ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه علوم و مهندسی کاغذ، استادیار،

چکیده ...

سلولز، فراوانترین پلیمر زیستی، حاصل سنتز زیستی گیاهان، حیوانات و باکتری‌ها است. نانو سلولز ماده‌ای طبیعی و زیست تخریب پذیر است که از سلولز خام به دست می‌آید و به دلیل ویژگی‌های مطلوب مورد توجه قرار گرفته است. نانو سلولز انواع مختلفی مانند: نانو بلورسلولز، نانوالیاف سلولز، سلولز باکتریایی دارد. نانوسلولز باکتریایی ((Bacterial Nano Cellulose (BNC)) یا سلولز میکروبی، پلیمری زیستی است که توسط باکتری‌های متعلق به جنس‌های استوباکتر، گلوکوناستوباکتر، ریزوبیوم و سرسینا سنتز شده است. ((Bacterial Cellulose (BC)) دارای خلوص بسیار بالا است و هیچ ماده دیگری از جمله لیگنین، پکتین و همی سلولز موجود در سلولز گیاهی را ندارد. سلولز باکتریایی (BC) به دلیل زیست‌سازگاری، ساختار شبکه سه بعدی الیاف، خواص مکانیکی و نوری خوب، سطح ویژه بالا و ظرفیت جذب آب و همچنین درجه بلورینگی بالا و غیرسمی بودن به عنوان ماده زیستی مطلوب در کاربردهای پزشکی، مانند پوست مصنوعی، رگ‌های خونی مصنوعی و ریز جانداران، پانسمان زخم و ... استفاده می‌شود. علاوه بر این BC می‌تواند به آسانی اصلاح شود تا ویژگی‌های آن بهبود یابد و در نتیجه چندین نانوکامپوزیت بر پایه BC ایجاد شود.

واژه‌های کلیدی:

نانوسلولز
نانوسلولز باکتریایی
زیست پزشکی
زیست پلیمر
زیست‌سازگاری

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

hadiaryaie@gmail.com

۱ مقدمه

سلولز فراوان‌ترین ماده روی زمین است، وکل منابع سلولز در طبیعت به یک تریلیون تن می‌رسد. نانوسلولز را می‌توان با استفاده از روش‌های مکانیکی، شیمیایی یا آنزیمی از منابع مختلف گیاه لیگنوسلولزی استخراج کرد. زیست توده لیگنوسلولزی مواد زیستی پیچیده‌ای است که شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین است. سلولز در زیست توده لیگنوسلولزی می‌تواند با استفاده از روش‌های مناسب به ابعاد نانوبرسد [۱].

سلولز عمدتاً از بیوستنز گیاهان، حیوانات و یا باکتری تولید می‌شود، اما اصطلاح عمومی نانوسلولز به عصاره‌های سلولزی اشاره دارد که دارای ابعاد ساختاری در مقیاس نانو هستند. خانواده نانوسلولز را عموماً به سه نوع: نانو بلور سلولزی، نانو کیف سلولزی، و سلولز باکتریایی تقسیم می‌کنند. تولید نانوسلولز بلوری و نانو سلولز لیفی از روش تبدیل واحدهای بزرگتر (cm) به واحدهای کوچکتر (nm) به دست می‌آید [۲].

نانو بلور سلولز (Cellulose Nanocrystals) از طریق آبکافت اسیدی سلولز خام که در آن ناحیه آمورف از بین می‌رود و ناحیه بلورین حفظ می‌شود، تولید می‌شود. ساختار نانوذرات CNC دارای قطر ۵-۳۰ نانومتر و طول ۱۰۰-۵۰۰ نانومتر (از سلولز گیاهی) یا طول ۱۰۰ نانومتر تا چند میکرومتر (از سلولز تونیکات و جلبک) است. ذرات سلولز نانو لیفی، لیفچه‌های سلولزی ظریف تری است، فرایند بیوستنز نانو لیفی شده یادآور لیفچه‌های اولیه چوب و گیاهان بوده، آنها متشکل از ۳۶ زنجیره سلولزی در ساختار بلوری هستند و سطح مقطع مربع شکل تقریباً ۱۰۰ درصد سلولزی دارند، و نواحی آمورف و بلوری

در آنها دیده می‌شود. در جدول (۱) مقایسه بین انواع نانوسلولز نشان داده شده است [۳].

تفاوت سلولز نانولیفی شده و سلولز میکرولیفی له شده در فرایندهای جداسازی الیاف است. ذرات تولیدشده سلولز نانولیفی له شده از سلولز میکروفیبریله شده کوچک‌تر است. باکتری نانوسلولز از سایر انواع نانوسلولز سازگاری بهتری دارد، همچنین به دلیل ویژگی‌های بی‌ظیری مانند تخلخل، جذب آب، زیست تخریب پذیری و سازگاری بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۴].

۲ سلولز

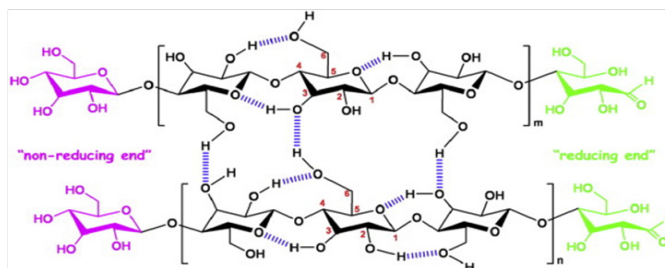
سلولز یک هوموپلی ساکارید تشکیل شده از واحدها B-D-گلوکوپیرانوزی است که بپیوندهای گلیکوزیدی ۱ به ۴ به یکدیگر متصل شده اند. مولکول سلولز کاملاً خطی هستند و تمایل شدیدی به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی دارند. در نتیجه، دسته‌هایی از مولکول‌های سلولز با یکدیگر مجتمع می‌شوند و ریزلیفچه را تشکیل می‌دهند. در ریزلیفچه‌ها نواحی بسیار منظم و نواحی نسبتاً نامنظم به طور متناوب در مجاورت یکدیگر قرار دارند. از تجمع ریزلیفچه‌ها، لیفچه، و از تجمع لیفچه‌ها، لیف سلولزی تشکیل می‌شود. برآثر همین ساختار لیفی و پیوندهای هیدروژنی محکم، سلولز از مقاومت کششی بالایی برخوردار است و در اغلب حلال‌ها نامحلول است [۵].

۳ تولید سلولز باکتریایی

سلولز باکتریایی، توسط باکتری‌های مختلفی مانند گلوکون

جدول ۱ مقایسه انواع نانوسلولز [۴]

نوع نانوسلولز	منبع	ابعاد	روش تهیه
NFC نانو سلولز الیاف	چوب، سیب زمینی، کتان، کنف	قطر ۵-۶۰ نانومتر و طول چند میکرومتر	از پیش ماده چوبی و ماده همگن کننده در فشار بالا
NCC میکرو سلولزهای میله-ای، بلور منفرد کوچک	چوب، کاه گندم، جلبک و باکتری	قطر ۵-۷۰ نانومتر و طول ۱۰۰-۲۵۰ نانومتر	به روش آبکافت اسیدی و محلول‌های غلیظ نمک‌های معدنی و اسیدسولفوریک و اسید کلریدریک
BNC سلولز زیستی و سلولز میکروبی	قندها و الکل با وزن مولکولی پایین	۲۰-۱۰۰ نانومتر	سنتر باکتریایی



شکل ۱ ساختار مولکولی سلولز [۵]

۴ ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی

ساختار و خواص مکانیکی BC با خواص سلولز گیاهی، علی‌رغم ترکیبات شیمیایی یکسان متفاوت است. BC ویژگی‌های مکانیکی عالی در دو حالت خشک و خیس، استحکام کششی و مدول زیاد، ظرفیت نگه داشتن آب بالا، شکل پذیری، زیست تخریب پذیری، درجه بلورینگی زیاد و زیست سازگاری بالا با بافت دارد. همچنین درجه بلورینگی زیاد آن تغییرات ساختار سلولزی ناشی از درمان‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی را کاهش می‌دهد. این ویژگی‌های مطلوب باعث شده است که از آن در کاغذسازی، منسوجات، لاستیک، کاغذ الکترونیکی، غشاهای جداکننده، استفاده شود. همچنین به دلیل زیست سازگاری، سمیت کم، غیرآلژیک بودن در زیست پزشکی به آن توجه ویژه می‌شود [۷،۸].

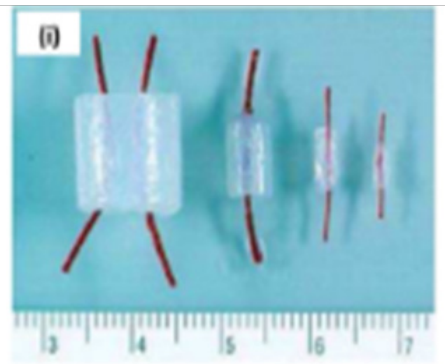
اندازه لیاف سلولزباکتریایی حدود ۱۰۰ مرتبه کوچک‌تر از سلولز گیاهی است این مرفولوژی نانوی بی نظیر در سطح مقطع بزرگ می‌تواند سبب ظرفیت بالای نگهداری آب و الاستیسیته‌ی زیاد، استحکام مرطوب بالا

استو باکترزای لنیوم (Gluconacetobacterxylinum)، آگروباکتریوم (Agrobacterium)، ریزوبیوم (Rhizobium)، سارسینا (Sarcina)، تولید می‌شود، که از میان آن‌ها گونه گلوکون استو باکترزایلینیوم بیشترین کاربرد را دارد.

استو باکتر زایلینیوم تنها گونه شناخته شده است که قادر به تولید سلولز در مقیاس تجاری است. این باکتری گرم منفی است که توانایی تولید مقدار زیادی سلولز با کیفیت بالا را دارد که به صورت نوارهای پیچیده در بسته‌های میکرولیفی قرار می‌گیرد. ساختار شیمیایی سلولزباکتریایی از زنجیرهای انیدرو دی گلوکوپیرانوزی با پیوندهای گلیکوزیدی ابه ۴ تشکیل شده است [۶]. سلولز باکتریایی کاملاً خالص است، دارای ۹۹/۸ درصد آن آب و ۰/۲ درصد آن پلی ساکارید خنثی است. در حالی که فاقد لیگنین، همی سلولز، پکتین و موم‌ها است. مرفولوژی BC را می‌توان با تغییر نوع گونه‌های باکتریایی، مواد مغذی اضافی به محیط، روش‌های مختلف شرایط رشد و روش‌های خشک کردن پس از پردازش تغییر داد [۷،۸]. در جدول ۲ مقایسه بین سلول‌های گیاهی و لیف BC نیز آمده است.

جدول ۲ مقایسه بین سلول‌های بنیادی گیاهی و لیف‌های BC [۷]

معیار	سلولز گیاهی	سلولز باکتریایی
زمان تولید	سال‌ها بستگی به نوع درخت	روزها، بسته به گونه‌های باکتریایی و سرعت رشد
شرایط رشد	شرایط خاک، مواد مغذی، شرایط آب و هوایی	شرایط کنترل راکتور زیستی: pH، دما، مخلوط کردن، هوادهی و مواد مغذی
ترکیب	اجزای اصلی چوب: سلولز، لیگنین، همی سلولز	سلولز خالص تولید شده پس از حذف سلول‌های باکتریایی، بدون لیگنین یا سایر اجزای موجود است.
مراحل فرایند	مراحل چندگانه فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و کاهش اندازه	مراحل اصلی فرایند زیستی شامل مصرف قندهای سلول‌های باکتریایی، جداسازی لیاف و حذف سلول‌هاست.



شکل ۲ لوله های BNC با قطرهای مختلف (قطر داخلی = ۰/۶-۶ میلی متر) برای کاربردهای پیوندزنی [۹]

جراحی پیوند عروق کرونر است، که برای تامین خون به بافت قلب با جایگزینی مناسب انجام می شود. نانو سلولز (مخصوصا BC) با داشتن مقاومت مکانیکی خوب (فشار خروجی تا ۸۸۰ میلیمتر جیوه) و زیست سازگاری با خون، می توان آن را به عنوان ماده ای برای لوله های مصنوعی برای پیوند عروق با اندازه های کوچک (کمتر از ۴ میلی متر) یا (بزرگتر از ۶ میلی متر) استفاده کرد، که در این صورت از پدیده لختگی و تنگی مجرا جلوگیری کند [۱۰]. با توجه به شرایط بالینی لختگی خون و انسداد، موادی که اغلب برای جایگزینی پیوند عروق استفاده می شوند، به دلیل کوچکی عروق خونی مناسب نیستند. پیگیری برای مواد غیر ترمبوز (Thrombogenic) جدید با خواص مکانیکی که شبیه به رگ های خونی بود منجر به شناسایی BC شد و آزمایش های بر روی رگ های خونی خوک، نشان داد خواص مکانیکی BC نسبت به شریان کاروتید خوک قابل مقایسه و بهتر از پلی تترافلوئوراتیلن بود [۱۱].

هیدروژل نانو سلولز باکتریایی به عنوان مواد بیولوژیکی امیدوار کننده برای عروق خونی مصنوعی پیشنهاد شده است. با این حال، برخی از خواص BNC به تمام الزامات رگ خونی طبیعی پاسخ نمی دهد. به همین منظور تانگ و همکاران (۲۰۱۵) برای بهبود خواص لوله های BNC، از پلی وینیل الکل (PVA) در لوله های BNC برای ساخت کامپوزیت ها استفاده کردند و نتایج نشان داد که PVA آغشته به لوله های BNC به طور قابل توجهی خواص BNC، به خصوص خواص مکانیکی و نفوذ پذیری آب را بهبود می بخشد. لوله

و قابلیت تطبیق پذیری شود. سطح لیف BC دارای سایت فراوان غنی از گروه های هیدروکسیل است که ویژگی آن جذب یون های فلزی یا نانو ذرات فلزی را امکان پذیر می سازد. لیف سلولز میکروبی دارای درجه بالایی از بلورینگی است. با استفاده از اندازه گیری مستقیم نانومکانیکی، مشخص شد که این لیف ها بسیار قوی هستند و در هنگام استفاده با مواد دیگر سازگار با مواد زیستی، باعث تولید نانوکامپوزیت ها به ویژه برای استفاده در داروهای انسانی و دامپزشکی می شوند. علاوه بر این، نانوساختار و شباهت های مرفولوژیکی BC با کلاژن، آن را برای تحمل سلول و حمایت سلولی جذب می کند [۸].

۵ کاربرد نانو سلولز باکتریایی

برخی از مهم ترین کاربردهای زیست پزشکی در ذیل آمده است:

۵-۱ قلب و عروق (Cardiovascular)

بیماری های قلبی عروقی یکی از علل مرگ و میر زنان و مردان در سراسر جهان است. به گفته سازمان بهداشت جهانی و بنیاد قلب بریتانیا، بیماری های قلبی عروقی به ترتیب ۳۰ درصد مرگ و میر در سراسر جهان و ۴۲ درصد در اروپا است. هر ساله هزاران بیمار جراحی بایپس قلبی انجام می دهند. به دلیل کمبود کاشتنی های بایپس مصنوعی تاکنون، عروق از پاها یا قفسه سینه بیماران گرفته شده است. کاشتنی های بایپس مصنوعی ساخته شده از پلی تترافلورو اتیلن، پلی اتیلن ترفتالات، پلی اتیلن و پلی اورتان برای جراحی قلب و عروق ناموفق بوده اند.

گروه های تحقیقاتی متعددی کاشتنی های مبتنی بر BNC را تولید کرده اند، که سازگاری با خون و بافت، رشد سلولی، جراحی، و روش های معمول ضد عفونی کردن مطابقت دارد. در مجموعه ای از تحقیقات، شکل اولیه لوله های BNC (نام تجاری BASYC) با قطرهای مختلف توسعه یافته؛ که می تواند برای برنامه های پیوند شریانی استفاده شود (شکل ۲). دیواره لوله BASYC دارای ۹۰ درصد آب یا بیشتر است. مطالعات اولیه نشان داد که لوله های BNC برای جراحی بسیار مناسب هستند و می توانند به روش های استاندارد ضد عفونی شوند [۹].

۵-۲ جایگزینی عروق خونی

یکی از رایج ترین درمان ها برای بیماری های قلبی عروقی

گاما نسبت به تاییده نشده بود [۱۲]. غشای BC نیز به عنوان نانوساختارهای جدید سامانه‌های تحویل برای دیکلوفناک سدیم (Diclofenac Sodium) مورد بررسی قرار گرفته شد، که در آن دیکلوفناک سدیم با غشای BC ترکیب شده و گلیسرول به عنوان نرم‌سازکننده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که دیکلوفناک حاوی غشای BC کاملاً انعطاف پذیر، همگن و رفتار تورمی دارد و میزان نفوذپذیری آنها به نسبت محصولات تجاری دیگر بیشتر است [۱۶].

غشاء BC برای تحویل بربرین هیدروکلرید (Berberine Hydrochloride) و بربرین سولفات نیز استفاده شده است، بربرین ایزوکینولین آلکالوئید (Isoquinoline Alkaloid) مشتق شده از تعدادی از منابع گیاهی است، که فعالیت ضد قارچی است. محققان ادعا می‌کنند که استفاده از BC به عنوان حامل، زمان انتشار را در مقایسه با محصولات تجاری افزایش می‌دهد [۱۶].

۷ کاربرد در سامانه‌های اسکلتی، غضروف

۷-۱ پروتز استخوان

کلاژن، که توسط هیدروکسی آپاتیت (Hydroxyapatite) پوشیده می‌شود، بخش مهمی از ماتریس استخوان را تشکیل می‌دهد. بازسازی هدایت شده استخوان (Guided Bone Regeneration) عملی پزشکی است، که با استفاده از پرکننده‌ها و غشاهای استئوپروموتومی، رشد مجدد بافت استخوانی را در آزمایش‌های درون تنی In-vivo منجر می‌شود. الیاف BC به عنوان ماده کلاژن مانند، برای رشد HAp با هدف نهایی ساخت مواد پرکننده GBR، مورد استفاده قرار گرفتند. اندازه کوچک و ناهمگونی منافذ در هیدروژل‌های باکتری نانو سلولز (BNC) باعث محدودیت رشد درونی سلول‌ها و استفاده از آنها در مواد کاشتنی مهندسی بافت می‌شود [۱۶].

ساکا و همکاران (۲۰۱۱) از خواص بیولوژیکی غشاهای نانوکامپوزیت باکتری سلولز-هیدروکسی آپاتیت (BC-HA) برای بازسازی استخوان استفاده کردند. آنها نانوکامپوزیت‌هایی از غشای سلولز باکتریایی تهیه کردند که به صورت متوالی در محلول‌های CaCl_2 و سپس Na_2HPO_4 انکوباتور شد. غشاهای BC-HA در کمبود استخوان موش صحرائی ۱، ۴ و ۱۶ هفته مورد بررسی قرار گرفتند. در آزمایش‌های درون تنی پس از یک هفته واکنش التهابی نشان داده نشد. پس از ۴ هفته، مشاهده شد که با بافت

BNC خود نقش مهمی در عملکرد کامپوزیت‌ها به عنوان مواد پایه اسکلت ایفا کرده است. لوله‌های کامپوزیتی PVA-BNC می‌تواند گزینه‌های جدید زیست ماده برای پیوند عروق ایجاد کنند [۱۲].

تانگ و همکاران (۲۰۱۶) فرآیندهای زیست سنتز لوله‌های BNC را در دو نوع زیست راکتور، لوله دوتایی سیلیکون (D-BNC) و تک لوله سیلیکون (S-BNC) را در مقایسه با آماده سازی و خواص لوله‌های BNC با استفاده از فروکتوز یا گلوکز مقایسه کردند. دو زیست راکتور فرایندهای مختلف زیست سنتز تولید BNC را نشان دادند. زیست راکتور D-BNC به دلیل عرضه اکسیژن بیشتر، بازده بالا، عملکرد مکانیکی لوله‌ها را بهتر می‌کند. غلظت بالای فروکتوز منجر به افزایش تولید (D-BNC) شد. همچنین، پیوترا و همکاران دریافتند، که کشت BC در لوله‌های سیلیکون نفوذ پذیر با اکسیژن، با قطر داخلی کمتر از ۸ میلی متر باعث می‌شود، که ژل BC لوله‌ای با طول مورد نظر، قطر داخلی و ضخامت با الیاف تک محوری به دست آید. لوله‌ها خواص مکانیکی عالی را ارائه می‌دهند و می‌توان آنها را به عنوان مواد ریز رگ یا بافت نرم در برنامه‌های پزشکی و دارویی استفاده کرد [۱۳].

۶ تحویل رسانی دارو

تغییرات شیمیایی از جمله استری کردن، اتری کردن، آمید سازی یا فسفری کردن BNC می‌تواند آن را برای تغییرات انتشار و ثبات دارو با اتصالات پیوند کووالانسی، الکترواستاتیک یا آبگریز مورد استفاده قرار دهد. سلولز باکتریایی با ویژگی‌هایی همچون اندازه و توزیع نانو لیف، خواص مکانیکی، سازگاری و توانایی قالب سازی، ماده بیولوژیکی ضروری در بخش بهداشت است. بهبود نفوذ فیزیکی و شیمیایی می‌تواند در ارتباط با غشای باکتری سلولز برای تأمین سطح مطلوب دارو رسانی مورد استفاده قرار گیرد [۱۴].

تابش یونیزه منبع انرژی موثر برای اصلاح سطوح پلیمر است، تا سامانه‌های ترمیمی متفاوت با خواص رهایش راکتور کند. از اشعه گاما برای ایجاد تغییرات در غشاهای سلولزی باکتری استفاده کردند. انتشار و نفوذ دارو (تتراسایکلین) از غشاهای تابش شده و تابش نشده با استفاده از سلول انتشاری انجام شد، که نتیجه آن انتشار سریع تر دارو از غشاهای تاییده شده با اشعه

با RGD برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج پردازش پلازما و نتایج لخته شدن کامل خون نشان دهنده همبستگی BC بود [۲۰].

۷-۳ پرده صماخ

سوراخ شدن پرده صماخ (Tympanic Membrane) مشکلی رایج است که باعث کاهش شنوایی مزمن می شود. سوراخ های مزمن TM به جراحی هایی مانند مینرپلاستی یا تیمپانوپلاستی نیاز دارند. برنامه های کنونی مهندسی بافت جراحی های معمول را از بین می برد. با این حال، برای درک عوامل موثر در موفقیت و یا شکست درمان TM سوراخ کردن حیاتی است. به همین ترتیب، چندین داربست و زیست مولکول برای مهندسی بافت TM ارزیابی شده است. BC به عنوان جایگزینی ارائه شده، ایمن، زیست سازگار و غیرسمی است.

آزمایش بالینی تصادفی توسط سیلویرا و همکاران که در آن ۴۰ بیمار مبتلا به سوراخ شدن پرده صماخ ثانویه که درد مزمن داشتند و به صورت تصادفی در دو گروه قرار گرفتند، انجام شد: گروه آزمایشی اول، ۲۰ بیمار تحت درمان با پیوند BC و گروه شاهد ۲۰ بیمار تحت درمان با اتولوژیک موقتی (Autologous Temporal) قرار گرفتند. مدت زمان جراحی، مدت زمان بستری در بیمارستان، زمان اپیتلیالیزاسیون و میزان بستن سوراخ TM مورد بررسی قرار گرفت و هزینه های بیمارستان نیز مقایسه شد. با وجود این که بستن سوراخ ها در هر دو گروه مشابه بود، میانگین زمان عمل در گروه فیشا به ترتیب ۷۶/۵۰ دقیقه و ۱۴/۰۶ دقیقه برای BC بود. در نهایت، هنگامی که هزینه بیمارستان گروه فیشا با گروه BC مقایسه شد، ۹۲ درصد کاهش قابل توجه در سیستم بهداشت عمومی مشخص شد [۲۱].

۸ ترمیم بافت پوست و پانسمان زخم

پانسمان زخم برای تسریع التیام زخم و جلوگیری از عفونی شدن زخم انجام می شود. استفاده از پانسمان های مرسوم زمان ترمیم طولانی، تعویض دردناک زخم و... را شامل می شود. بنابراین محققان درصدد پانسمانی بودند، که ویژگی های مطلوبی داشته باشد، آنها از سلولز باکتریایی استفاده کردند، که شبیه به سلولز گیاهی است.

سلولز باکتریایی توسط باکتری های جنس استوباکتر به عنوان زیست فیلم ساخته می شود. در این جنس، گونه گزیلینوم بیشترین مقدار سلولز را تولید می کند. در طول

استخوانی جدید کامل شده است و غشاهای BC-HA برای بازسازی استخوان ها موثر بودند [۱۷].

BC می تواند ماتریس خوبی برای به دست آوردن انواع مختلف بلورهای کربنات کلسیم با بهبود سازگاری زیست محیطی باشد. استویکا و همکاران نیز از کلسیم کلرید و سدیم کربنات به عنوان آغاز کننده واکنش ها برای ترویج رسوب کربنات کلسیم در غشای BC استفاده کردند. غشای متشکل از BC و هیدروکسی آپاتیت (Hap) به عنوان زیست ماده برای بازسازی بافت استخوانی ایجاد شده که رشد پایدار سلول های استئوبلاست را افزایش می دهد و سطح بالای فعالیت آلکالین فسفاتاز و تشکیل گره های استخوان بیشتر می شود [۱۸]. ترکیب باکتری سلولز (BC) و آپاتیت استخوان بز (Goat Bone Apatite) با روش حلال ۴-متیل مورفولین ۴-اکساید (NMMO) به عنوان حلال برای BC استفاده شد. آپاتیت استخوانی بز به محلول NMMO از BC اضافه شد، تا شکل مواد به راحتی به تواند با استفاده از قالب های مناسب کنترل شود. کامپوزیت های مورد انتظار از NMMO با غوطه وری در حمام آب و توسط لیوفیلیزه شدن تشکیل شد. نتایج نشان داد، که کامپوزیت BC/GBA می تواند موجب افزایش تکثیر سلولی و تسهیل تمایز سلولی شود و همچنین زیست کامپوزیت BC/GBA آماده شده می تواند مواد پرکننده استخوان را برای تعمیر و ساخت نقص استخوان داشته باشد [۱۹].

۷-۲ پروتز قلبی

پروتز قلب شامل جایگزینی دریچه های قلبی بیمار با دریچه های مصنوعی مناسب است و عمل جراحی پیشرفته ای است که باعث کاهش مرگ و میر در بیماران قلبی می شود. مواد زیست پزشکی مختلف مورد آزمایش قرار گرفته اند و برخی از آنها در حال حاضر در عمل پزشکی قابل استفاده هستند. با این حال، مواد موجود محدودیت در استفاده طولانی مدت، مانند آهک سازی، واکنش های اکسایش با خون و عوارض جانبی شدید دارند. بنابراین تلاش های تحقیقاتی برای یافتن مواد جایگزین برای ساخت دریچه های قلب مصنوعی منجر به استفاده از BC و نانوکامپوزیت های آن برای تهیه دریچه مصنوعی شد. برای بهبود سازگاری مواد با خون، قبل از پوشش با تری پتید به کمک اندوتلیالیزه کردن (Endothelialize)، لختگی خون کاهش می یابد. سازگاری طبیعی خون و سلولز باکتریایی اصلاح شده

شبکه لیفی محکمی با منافذ کوچک تر از BC بود. همچنین هردو غشا برای نگه داشتن سطح رطوبت مناسب برای دوره‌ای طولانی بدون کم آب شدن حفظ می‌شوند. مطالعات کشت سلولی نشان داد که BC و BC-CH هیچ سمیت سلولی ندارد. آثار هردو بر ترمیم زخم پوست توسط مدول موش‌ها بررسی شد. معاینات نشان داد که زخم‌ها با BC-CH سریع‌تر از درمان با BC احیا و بهبود می‌یابد، بنابراین BC-CH به عنوان ماده برتر برای ماده‌های پوششی (پانسمن) زخم هستند.

لیاسکینا و همکاران (۲۰۱۷) از سلولز نانو باکتری به همراه آنتی بیوتیک اسید فوسیدیک که با آن اشباع شده بود، یک زلی شفاف و بی رنگ برای پانسمن زخم به دست آوردند. به علت ساختار شبکه‌ای سه بعدی منحصر به فرد نانو ذرات، BC دارای رطوبت زیاد، مقاومت مکانیکی بالا و قابلیت زیست سازگاری عالی است که همه آن را قادر می‌سازد تا به عنوان داربستی طبیعی برای بازسازی انواع بافت‌های مختلف به کار رود. و مشخصه مهم آن توانایی جذب ترشح التهاب در طی فرآیند پوشش و همچنین حذف آنها از سطح زخم پس از بهبودی است [۲۶].

۸-۱ درمان سوختگی

سوختگی، صدمات بسیار خطرناکی است که باعث آسیب جدی به بافت‌های پوست می‌شود. فرایند بهبود شامل بازسازی اپیدرم و ترمیم غشای میانی پوست است که هر دو باعث تشکیل بافت اسکار (Scar) یا همان بافتی که در اطراف زخم ایجاد شده، می‌شود. هدف اصلی در طول درمان بیماران سوختگی این است که سریعاً زخم را برای افزایش میزان بهبودی ببندیم و درد را کاهش دهیم. علاوه بر این، برای مدیریت زخم مناسب باید زخم را از ابتلا به آلرژی و خشکی دور کرد. علیرغم این واقعیت که بسیاری از پانسمن زخم‌های زیستی و مصنوعی مختلف در حال حاضر توسعه یافته است، اما نانو پوست سلولز باکتریایی تقریباً تنها محصولی است که تمام شرایط مورد نظر را مورد ارزیابی قرار می‌دهد. به علت ویژگی‌های منحصر به فرد آن، نانو زیست سلولز به عنوان مواد بسیار مؤثر برای پوشیدن زخم شناخته شده است که در شکل (۳) بهبود زخم را با نانو پوست باکتری سلولز نشان داده شده است [۲۷].

خواص سازگاری و خواص انعطاف پذیری TBC

زیست سنتز سلولز، این باکتری ترکیبات مختلف محیط شرام- هسترین را مصرف کرده، زنجیرهای خطی بتا و ۴ گلوکان را تولید می‌کند. این زنجیرها توسط منافذی از سطح سلول به خارج ترشح و با اتصال به یکدیگر نهایتاً نوارشل و ژلاتینه با ماهیت سه بعدی را تشکیل می‌دهند، که شامل نانولیف‌های فوق نازک و بسیار شفاف با مقاومت مکانیکی بالا است. ساختار ظریف و منظم در بافت سلولز باکتریایی و ظرفیت بالای نگهداری آب و مبادله بخار با محیط عامل برتری آن است [۲۲].

پوشش‌های سلولزی به صورت روکش موقتی برای درمان زخم‌هایی مانند: فشارهای دردناک، ایستایی و ریندی، زخم‌های اسکیمی و دیابتی و سوختگی‌های درجه دوم، محل‌های جراحی پوست، خراش‌های عمیق و پارگی‌ها استفاده می‌شود. هدف اصلی استفاده از آنها: هزینه کم، چسبندگی خوب بر روی زخم، نفوذپذیری بخار آب، کشسانی، مقاومت و ممانعت فیزیکی و دسترسی آسان با حداقل سرمایه‌گذاری است. مکانیسم عمل پوشش‌های زخم کاملاً مشخص نشده است، اما بعضی از محققان مکانیسم درد را شامل: دستگیری آنیون‌ها از طریق پیوندهای هیدروژنی سلولز یا نانوباکتری سلولز با شبکه سه بعدی در سطح پوست می‌دانند که شرایط بهینه‌ای برای التیام و احیای زخم ایجاد می‌کنند [۲۳].

اگرچه نانوسلولزهای باکتریایی (BNC) ممکن است به عنوان ایده‌ای برای پانسمن زخم به کار برده شوند، اما هیچ خصوصیات ضد باکتریایی را به خودی خود نشان نمی‌دهند. بنابراین، موریتز و همکاران (۲۰۱۴) از BNC و اکتینیدین که داروی ضد عفونی کننده است، استفاده کردند که ترکیبی از هر دو ماده منجر به پانسمن زخم با بهبودی سریع‌تر و خواص برتر مواد می‌شود، همچنین باعث کنترل کارآمد عفونت و عوارض جانبی ناخواسته را به حداقل می‌رساند [۲۴].

وانا و همکاران (۲۰۱۳) از ترکیب BC با کائولن (عامل لخته‌ی خون) که ماده‌ای برای التیام زخم در دوره‌های کوتاه مدت (کائولن) و بلند مدت (باکتری) است، استفاده کردند. سلولز باکتریایی عامل اتصال دهنده موثری برای ذرات کائولن است که ساختارهای شبکه‌ای را تشکیل می‌دهد [۲۵].

لین و همکاران ۲۰۱۳ غشای سلولز باکتریایی BC و غشای سلولز-کیتوزان باکتریایی (BC-CH) را در مقیاس وسیع تولید کردند. تصاویر SEM نشان داد که BC-CH دارای



شکل ۴ پوشش سلولز باکتری بر روی صورت و بدن سوخته [۲۸]

شبکه لیفی فوق العاده و بسیار خالص بود. خواص مکانیکی و توانایی جذب رطوبت ژل نانو سلول‌های باکتریایی با سیرسین ابریشمی نسبت به ماسک کاغذی موجود در بازار بهبود یافته است. سیرسین ابریشمی می‌تواند از طریق ژل آزاد شود. علاوه بر این، ژل نانو سلولز باکتریایی سیرسین ابریشمی چسبندگی کم و غیر سمیت سلولی نسبت به ماسک کاغذی موجود در بازار است. آزمایش ایمنی درون تنی تایید کرد، که ژل نانو سلول‌های باکتریایی سیرسین ابریشمی حساسیت‌زا نیست. بنابراین ژل نانو سلولز باکتریایی سیرسین ابریشمی عامل برجسته در استفاده از تیمارهای صورت است [۲۹].

۹ داربست

بافت و اندام آسیب دیده مشکلی هزینه بر در بهداشت و درمان است که در بعضی موارد با استفاده از درمان‌های متداول پزشکی قابل حل نیست. روش‌های مهندسی بافت برای اصلاح بافت و اندام آسیب دیده، جایگزین مناسب برای پیوند، پروتز و جراحی هستند. این رویکردها سلول‌های کشت را بر روی داربست‌ها قرار می‌دهند که در محل آسیب قرار می‌گیرند. داربست به عنوان پشتیبان از سلول‌ها عمل می‌کند و چارچوبی سه بعدی برای سلول‌ها برای تکثیر، تولید ماتریس خارج سلولی و ایجاد بافت فراهم می‌کند [۳۰].

تلاش‌های قابل توجه برای توسعه داربست‌های زیست سازگار با سازه‌های مهندسی بافت انجام شده



شکل ۳ سوختگی درجه دوم که بعد از ۷ روز از بین رفت [۲۷]

سطح بالایی از پیوند را با محل زخم ایجاد می‌کند. حتی به قسمت‌های متحرک مانند تنه و صورت، نیز قدرت پیوند دارد. برای بیمار با سوختگی شدید درجه دوم سطح صورت با بستن کامل زخم با قرار دادن یک ورق BC، که در آن سوراخ برای چشم، بینی و دهان ساخته شد (شکل ۴). پس از ۴۴ روز، صورت مجروح شده به طور کامل بدون نیازی به پیوند پوست و بدون نشانه‌های قابل توجه‌ای از زخم‌های گسترده، بهبود یافت. آزمایش‌های بالینی بر روی ۳۴ بیمار مبتلا به سوختگی‌های شدید حرارتی (درجه دوم A/B) که شامل ۹ تا ۱۸ درصد از کل سطح بدن آن‌ها سوخته بود، انجام شد؛ ۲۲ نفر از بیماران BC را به عنوان گروه آزمایشی دریافت کردند. پیوستن غشای BC به سطح زخم در جلوگیری از فضاهای مرده عالی بود، این امر به انطباق پذیری بالای آن منجر شد، و هیچ گونه حساسیتی در بیماران در طول دوره درمان با BC وجود نداشت. در روز دهم دوره درمان، در ۷ بیمار از گروه آزمایشی (۵۸/۳٪)، در مقایسه با ۴ بیمار (۳۳/۳٪) از گروه شاهد، روند بازسازی دوباره شروع شد. این نتایج نشان داد که استفاده از پانسمان BC در درمان سوختگی‌های ضخیم، محیطی مناسب برای ترمیم زخم ایجاد می‌کند [۲۸].

ژل نانو سلولز باکتریایی آزاده شده از سیرسین ابریشمی (صمغ پيله ابریشمی) که به عنوان ماسک زیست فعال برای درمان صورت استفاده می‌شود، دارای ساختار شبکه‌های لیفی فوق العاده و بسیار خالص است که برای تولید ژل باکتری نانو سلولز مطلوب است و ژل نرم و پایدار با سطح صاف به وجود می‌آورد. برای بهبود خواص بیولوژیکی، ژل با سیرسین ابریشمی ترکیب شد. ژل نانو سلولز باکتریایی سیرسین ابریشمی دارای ساختار

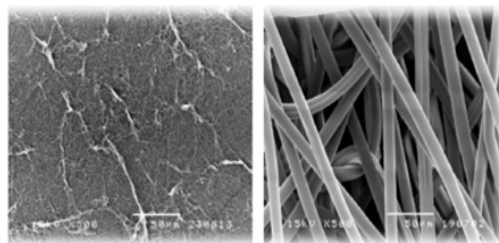
علاوه بر این، نانو سلولز باکتریایی اکسید شده می تواند برای تولید هیدروژل با پلی اتیلن (ELP) نیز به کار رود. هیدروژل هیبرید دارای خواصی مانند فاقد سمیت سلول و قابلیت کپسول کردن سلول‌هایی است که می توانند برنامه‌های کاربردی ویژه را در زمینه‌های زیست پزشکی پیدا کنند [۳۲].

اندرسون و همکاران (۲۰۱۰) داربست‌های سلولز باکتری متخلخل (BC) با استفاده از تخمیر و باکتر زایلنیوم در حضور کمی موم ذوب شده با قطر ۱۵۰-۳۰۰ میکرومتر تهیه کردند و این مواد متخلخل را به عنوان داربستی برای بازسازی غضروف ارزیابی کردند. کندروسیت‌های مفصلی از بیماران جوان بالغ و همچنین کندروسیت مفصلی نوزادان با روش‌های مختلف کاشت بر روی داربست‌های متخلخل BC استفاده شدند. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی (SEM) و تجزیه و تحلیل میکروسکوپ پاپوکال نشان داد که سلول‌ها به حفره‌های داربست وارد شده‌اند و به طور فزاینده‌ای منافذ را پر کردند و کندروسیت‌های مفصلی در منافذ BC زیاد شدند [۳۳].

با استفاده از روش‌های خشک کردن انجمادی و حرارتی ترکیبی از اسفنج و ژلاتین سلولز باکتریایی (GB)، به عنوان داربست در مهندسی بافت استفاده می‌شود. برای جلوگیری از مواد سمی و هزینه پیوندهای عرضی عامل‌ها، گلوکز برای پیوند عرضی ژلاتین از طریق واکنش میلارد استفاده شد و اثرات نسبت وزن ژلاتین به سلولز باکتریایی (BC) و شرایط اتصال (دمای و مدت زمان) بر روی اسفنج GB مورد بررسی قرار گرفت. ساختار متخلخل باز و بسیار به هم پیوسته برای اسفنج با ژلاتین به دست آمد. تخلخل بالای آن، خواص تورم خوب، استحکام ساختاری خوب در آب، عدم سمیت و سازگاری خوب با سلول و ویرو (Viro) آن را به عنوان داربست مناسب برای مهندسی بافت تبدیل کرده است [۳۴].

۱۰ کاربرد نانوسلولز باکتریایی در چشم پزشکی

استفاده از کامپوزیت‌های BC شامل توانایی آن برای پیوستن و افزایش تکثیر اپیتلیوم رنگی شبکه و کراتینوسیت‌ها است. پیوندهای BC می‌تواند به طور گسترده میزان رد شدن قرینه‌های پیوند را کاهش دهد و درمان بیماری‌های چشم را با تقویت موضعی نئوواسکولاریزاسیون (Neovascularization) و کاهش عوارض جانبی و فواصل



شکل ۵ تصاویر ریزنگار SEM از ماسک تجاری کاغذی (الف) و ژل نانوسلولز باکتریایی سرسین ابریشم (ب) [۲۹]

است. داربست‌ها متخلخل و سازه‌های تجزیه پذیر ساخته شده از مواد طبیعی شامل (کلاژن، فیبرین) یا پلیمرهای مصنوعی (پلی لاکتید، پلی گلیکولید یا کopolymer پلی لاکتید و گلیکولید) هستند. در مهندسی بافت، جمعیت سلولی معمولاً توسط کشت بر روی داربست تطبیق داده می‌شود و رشد و تکثیر سلول‌های جدید را در سه بعد گسترش می‌دهد.

بهینه‌سازی داربست‌ها که بر روی آن سلول‌ها کشت می‌شود، کلیدی برای تشکیل یکنواخت بافت‌ها است؛ زیرا پشتیبانی لازم برای تکثیر سلول‌ها و حفظ عملکرد متفاوت آن‌ها را فراهم می‌کند. معماری داربست شکل نهایی بافت جدید را مشخص می‌کند و تخلخل داربست انتقال مواد مغذی و مواد زائد را تنظیم می‌کند [۳۰]. به منظور بهبود ویژگی‌های مثبت BNC برای مرمت بافت، می‌توان از ترکیب آن‌ها با چندین کامپوزیت مانند کلاژن، ژلاتین، آلژینات، بنزالکونینوم کلرید، پلی اتیلن گلیکول، گاز پنبه ای و آلئوئه‌ورا و یا ترکیب با مولکول‌های زیست فعال، به منظور تغییر در تخلخل و بلورینگی، شود [۳۱]. BNC اصلاح شده می‌تواند عملکرد داربست را برای بازسازی انواع بافت‌ها که احتمالاً ماده بیولوژیکی جالب برای ابزار پزشکی و محصولات مصرفی است، بهبود دهد. داربست‌هایی که می‌توانند با استفاده از نانوسلولز‌های باکتریایی (BNC) آماده شوند، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد آنها مانند تخلخل بالا، خواص مکانیکی مرطوب عالی، غیر سمی بودن و زیست سازگاری، ایده‌آل هستند. فیلم نانوسلولز (ترا متیل پیریدین -۱-اکسید) اکسید شده نمایانگر چسبندگی سلولی عالی و تکثیر آن به عنوان نماینده برای توسعه مواد بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بیوتیک‌ها یا داروهای دیگر به زخم سودمند است، در عین حال به عنوان مانع فیزیکی کارایی علیه هر عفونت خارجی داشته باشد [۳۷].

نقره از زمان‌های بسیار قدیم در قالب نقره فلزی، نترات نقره، سولفادیازین نقره ای برای درمان سوختگی‌ها، زخم‌ها و چندین عفونت باکتری استفاده شده است. اما با توجه به ظهور چندین آنتی بیوتیک، استفاده از ترکیبات نقره کاهش یافته است. فناوری نانو در قرن حاضر به دلیل توانایی تغییر فلزات در مقیاس نانویی خود، که به شدت خواص شیمیایی، فیزیکی و نوری فلزات را تغییر می‌دهد، در حال افزایش چشم‌گیر است. نقره فلزی به شکل نانوذرات نقره بازده قابل توجه‌ای را به عنوان عامل ضد میکروبی ساخته است. استفاده از نانوذرات نقره نیز مهم است، زیرا چندین باکتری پاتوژن را برای مقاومت در برابر آنتی بیوتیک‌های مختلف ایجاد کرده است. از این رو، نانوذرات نقره با استفاده از داروهای گوناگون پزشکی شامل سم زدایی نقره، دستگاه‌های دارویی نقره ای پوشش داده شده مانند نانوزل، نانوشوینده و غیره پدیدار شده‌اند [۳۸].

بیرندت و همکاران نیز از هیبرید نانوذرات باکتریایی (BNC) و نانوذرات نقره (AgNP) استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که هیبریدهای تولید شده می‌تواند به طور موثر فعالیت ضد میکروبی مناسب داشته باشد [۲۸]. کامپوزیت‌های BC-chitosan همچنین دارای فعالیت‌های ضد باکتری در برابر باکتری‌های گرم مثبت و منفی بودند. هنگامی که در تماس با مایع انسانی حاوی لیزوزیم قرار می‌گیرد، این کامپوزیت‌ها تجزیه می‌شوند و منجر به تشکیل واحدهای گلوکوزامین و N-استیل گلوکوزامین می‌شود که روند بهبود زخم را تسریع می‌کند [۴۰].

۱۲ نتیجه‌گیری

سلولز یکی از فراوان‌ترین ترکیبات ارگانیک در طبیعت است. که اغلب از گیاهان حاصل می‌شود، با این حال سلولز توسط انواع میکروارگانیسم‌ها مانند باکتری‌ها، جلبک‌ها و قارچ‌ها نیز می‌تواند تولید شود. سلولز باکتریایی که توسط سویه‌هایی از استوباکترها تولید می‌شود، به عنوان یک زیست پلیمر بسیار مهم و متنوع به وفور در طراحی و توسعه محصولات نوآورانه از منابع تجدیدپذیر در صنایع مختلف از جمله پزشکی و غذایی

جراحی را بهبود می‌بخشد. بسیاری از کامپوزیت‌های مرتبط با BC قادر به حمایت از رشد سلول‌های استرومای قرنی (Corneal Stromal Cells) با حفظ دید کامل برای بیمار هستند. این مواد قابلیت زیادی برای داربست چشم دارند و جایگزین پلی متیل متاکریلات یا سامانه‌های هیدروکسی آپاتیت است که در حال حاضر در درمانگاه‌ها کاربرد دارد [۳۵]. BC همچنین یک قابلیت زیست مهندسی مناسبی برای بیماری‌های مرتبط با چشم ارائه می‌دهد؛ روش‌های مختلفی از فشار دادن به BC برای ایجاد اشکال محذب ایجاد شده است که می‌تواند در تولید لنزهای ثابت پایدار برای اصلاح پیر چشمی، آستیگماتیسم، دور بینی و نزدیک بینی استفاده شود. لنزهای تماس با BC ممکن است با داروها برای حفظ غلظت کافی در طول درمان عفونت‌های چشم و آلرژی‌ها بارگیری شوند. این مسائل اخیراً توسط کاویکی لی و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. آنها غشاهای سلولز باکتریایی را با گاماسیکلودکسترین (Cyclodextrin) و سیپروفلوکساسین (Ciprofloxacin) با و بدون ۲-هیدروکسی پروپیل (2-Hydroxypropyl) آغشته کردند. غشاهای ترکیب شده برای بررسی سمیت و اثرات ژنتیکی مورد آزمایش قرار گرفتند و نتایج نشان داد که لنزهای تماسی تولید شده از BC، چشم انداز فوق‌العاده‌ای به عنوان پانسمان زخم پس از عمل جراحی چشم، به وجود می‌آورد. جایگزین قطره‌های آنتی بیوتیکی چشم می‌شود، یا سوزش چشم را بهبود می‌بخشند [۳۶].

۱۱ خواص ضد باکتری

عفونت زخم ناشی از سطوح بالای باکتری، به ویژه در زخم‌های سوختگی، آسیب‌های تکانشی و عمل‌های جراحی، دلیل مهمی برای بهبود این گونه زخم‌های طولانی است. چسبندگی و بقای باکتری‌های بیماری‌زا در سطح زخم‌ها که منجر به انتقال همزمان به میزبان جدید است در تکثیر پاتوژن‌ها موثر است، که به طور قابل توجه‌ای باعث تهدید سلامتی انسان می‌شود.

با توجه به افزایش آگاهی از بیماری‌های عفونی و مقاومت ضد بیوتیک، بسیاری از مطالعات به توسعه ضد عفونی سطحی مؤثر و مواد جایگزین حاوی ضد میکروبی و دیگر ویژگی‌های زیستی، پرداخته شده است. نانوسلولز می‌تواند ساختار شبکه متخلخل را در معماری مواد بیولوژیکی فراهم کند که برای انتقال موثر آنتی

شباهت‌های مرفولوژیکی BC با کلاژن آن را برای تحمل سلول و حمایت سلولی جذب می‌کند. بنابراین از نانوسلولز باکتریایی در زمینه‌های زیست پزشکی مانند داربست، ترمیم پوست، درمان سوختگی، رگ‌های خونی مصنوعی و پیوند قلبی و عروقی و ... استفاده می‌کنند.

ونساجی و... استفاده می‌شود. سلولز باکتریایی با همان فرمول سلولز گیاهی دارای ساختار سه بعدی متخلخل منحصر به فرد و شبکه پیچیده‌ای از نانو الیاف با ویژگی‌های مطلوب نظیر زیست سازگاری، سمیت کم، قابلیت شکل پذیری است. علاوه بر این، نانوساختار و

مراجع

1. Mondal S., Preparation, Properties and Applications of Nanocellulosic Materials, *Carbohydrate Polymers*, 163, 301-316, **2016**.
2. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Lapidot SH., Shoseyov O., Nanocellulose, A Tiny Fiber with Huge Applications., *Science Direct*, 39, 76-88, **2016**.
3. Ferrer A., Pal L., Hubbe M., Nanocellulose in Packaging: Advances in Barrier Layer Technologies, *Industrial Crops and Products*. 95, 574-582, **2016**.
4. Lin N., Dufresne Nanocellulose in Biomedicine: Current Status and Future Prospect. *European Polymer Journal*, 59, 302-325, **2014**.
5. Sjostrom E., Wood Chemistry: Fundamentals and Application, 2nd Edition, Elsevier, Finland, **2013**.
6. Reiniati I., Andrew N., Margaritis H.A., Recent developments in The Production and Applications of Bacterial Cellulose Fibers and Nanocrystals, *Critical Reviews in Biotechnology*. 37, 1549-7801, **2015**.
7. Zhao H., Xia J., Wang J., Yan X., Wang C., Lei T., Xian M., Zhang H., Production of Bacterial Cellulose using Polysaccharide Fermentation Wastewater as Inexpensive Nutrient Sources, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 32, 350-356, **2017**.
8. Araujo M.S., Silva R.R., Pacheco G., Lustri W.R., Tercjak A., Gutierrez J., Junior J.R.S., Azevedo F. H.C., Figueredo G.S., Vega M.L., Ribeiro S.J.L., Barud H.S., Hydrothermal Synthesis of Bacterial Cellulose-Copper oxide Nanocomposites and Evaluation of Their Antimicrobial Activity, *Carbohydrate polymers*, 179, 1-29, **2017**.
9. Jorfi M., Foster E.J., Recent Advances in Nanocellulose for Biomedical Applications, *Journal Applied Polymer Science*, 13, 21-19, **2014**.
10. Gama M., Gatenholm P., Klemm D., Bacterial Nanocellulose: A Sophisticated Multifunctional Material. USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, **2013**.
11. Bäckdahl H., Helenius G., Bodin A., Nannmark U., Johansson B.R., Risberg B., & Gatenholm P., Mechanical Properties of Bacterial Cellulose and Interactions with Smooth Muscle Cells, *Biomaterials*, 27, 2141-2149, **2006**.
12. Tang J., Bao L., Li X., Chen L., Hong F.F., Potential of PVA-doped Bacterial Nano-cellulose Tubular Composites for Artificial Blood Vessels. *Journal of Materials Chemistry*. 3, 8537-8547, **2015**.
13. Tang J., LiX., Bao L., Chen L., Hong F.F., Comparison of Two Types of Bioreactors for Synthesis of Bacterial Nanocellulose Tubes as Potential Medical Prostheses Including Artificial Blood Vessels, *Chemical Technology and Biotechnology*, 92, 1218-1228, **2016**.
14. Olyveira G.M., Costa L.M.M., Basmaji P., Physically Modified Bacterial Cellulose as Alternative Routes for Transdermal Drug Delivery, *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 3, 1-6, **2013**.
15. Ullah H., Wahid F., Santos H.A., Khan T., Advances in Biomedical and Pharmaceutical Applications of Functional Bacterial Cellulose-Based Nanocomposite, *Carbohydrate. Polymers*. 150, 330-352, **2016**.
16. Plackett D.V., Letchford K., Jackson J K., Burt H.M., A Review of Nanocellulose as a Novel vehicle for Drug Delivery, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29, 105-118, **2014**.
17. Saska S., Barud HS., Gaspar A.M.M., Marchetto R., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y., Bacterial Cellulose-Hydroxyapatite Nanocomposites for Bone Regeneration, *International Journal of Biomaterials*, 1-8, **2011**.
18. Stoica A., Guzun M., Stroescu F., Tache T., Zaharescu E., Effect of Electron Beam Irradiation on Bacterial Cellulose Membranes Used as Transdermal Drug Delivery Systems, *Science Direct*, 265, 434-438, **2007**.
19. Fan X., Zhang T., Zhao Z., Zhao H., Zhang Q., Yan Y., L.V.G., Preparation and Characterization of Bacterial Cellulose Microfiber/goat Bone Apatite Composites for Bone Repair, *Int. Journal of Applied Polymer Science*, 129, 595-603, **2013**.
20. Mohammadi H., Nanocomposite Biomaterial Mimicking Aortic Heart Valve Leaflet Mechanical Behavior, *Journal of Engineering in Medicine*, 7, 718-722, **2011**.

21. Silveiraa F.A.S., Pinto F.C.M., Netoc S.S.C., Leal M.C., Cesario J., Aguiar J.L.A., Treatment of Tympanic Membrane Per Foration Using Bacterial Cellulose: A Randomized Controlled Trial. *Brazilian Journal of Otorhinolaryngology*, 82, 203-208, **2015**.
22. Czaja W., Krystynowicz A., Bielecki S., Brown Jr R.M., Microbial Cellulose-the Natural Power to Heal Wounds, *Biomaterials*, 27,145-151, **2006**.
23. Kowalska-Ludwicka K., Cala J., Grobelski B., Modified Bacterial cCellulose Tubes for Regeneration of Damaged Peripheral Nerves, *Archives of Medical Science*, 9, 527-534, **2013**.
24. Moritz S., Wiegand C., Wesarg F., Hessler N., Müller F.A., Kralisch D., Hipler U., Fischer D., Active Wound Dressings Based on Bne, *International Journal Pharmaceutics*, 471, 45–55, **2014**.
25. Wanaa D., Alam C., Toivola D.M., Bacterial Cellulose- Kaolin Nanocomposites for Application as Biomedical Wound Healing Material. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 1-4, **2013**.
26. Liyaskina E., Revin V., Paramonova E., Nazarkina M., Pestov N., Revina N., Kolesnikova S., Nanomaterials from bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Journal of Physics. Conference Series*, 1-7, **2017**.
27. Basmaji P., Nanoskin for Medical Application, Nano Science and Technology Institute, 3, 193-196, **2011**.
28. Fu L., Zhang J., Yang G., Present Status and Applications of Bacterial Cellulose-based Materials for Skin tissue Repair. *Carbohydrate Polymers*, 92, 1432– 1442, **2012**.
29. Aramwit P., The Characteristics of Bacterial Nanocellulose Gel Releasing Silk Sericin for Facial Treatment. *BMC Biotechnology*, 1-11, **2014**.
30. Courtenay G.S., Johns M.A., Galembeck F., Deneke C., Lanzoni E.M., Costa C.A., Scott J.L., Sharma R.I., Surface Modified Cellulose Scaffolds for Tissue Engineering. *Cellulose*, 24, 253–267, **2017**.
31. Parveen S., Krishnakumar K., Sahoo S.K., New Era in Health Care: Tissue Engineering. *Journal Stem Cells & Regenerative Medicine*, 18-24, 2006.
32. Barud H.S., Júnior A.M.A.,Saska S.,Mestieri L.B., Campos J.A.D.B.,Freitas R.M., Ferreira N.U.,Nascimento A.P.,Miguel F.G., Leite Vaz M.M.O., Barizon E.A., Marquele F., Gaspar A.M.M., Ribeiro S.J.L., Berretta A.A., Antimicrobial Brazilian Propolis (EPP-AF) Containing Biocellulose Membranes as Promising Biomaterial for Skin Wound Healing, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2013, 1-10, **2013**.
33. Andersson J., Stenhamre H., Bäckdahl H., Gatenholm P, and Behavior of Human Chondrocytes in Engineered Porous Bacterial Cellulose Scaffolds. *Journal of Biomedical*, 94, 1124–1132, **2010**.
34. Kirdponpattara S., Phisalaphong M., Kongruang S., Gelatin-Bacterial Cellulose Composite Sponges Thermally Cross-linked With Glucose Fortissue Engineering Applications. *Carbohydr.Polym.* 177, 361-368, **2017**.
35. Pichetha G.F., Pirich C.L., Sierakowski M.R., Woehl M.A., Sakakibaraa R.A.,Souza C.F., Martina A.A., Silvaa R., Freitas R.A., Bacterial Cellulose in Biomedical Applications: A review, *Int. J. Biol. Macromol.*, 97, 104–106, **2017**.
36. Cavicchioli M., Corso C.T., Coelho F., Saska M.S., Soares C.P., Souza F.O., Franchi L.P., Capote T.S.O., Scarel-Caminaga S.R., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Characterization and Cytotoxic, Genotoxic and Mutagenic Evaluations of Bacterial Cellulose Membranes Incorporated with Ciprofloxacin: Apotential Material for Use as Therapeutic Contact Lens, *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, 4, 1626-1647, **2015**.
37. Andresen M., Stenstad P., Mqretrq T., Langsrud S., Syverud K., Sisko L., Johansson L.S., Stenius P., Nonleaching Antimicrobial Films Prepared from Surface-Modified Microfibrillated Cellulose, *Biomacromolecules*, 8, 2149-2155, **2007**.
38. Rai M., Yadav A., Silver Nanoparticles as a New generation of Antimicrobials Mahendra, *Biotechnology Advances*, 27, 76–83, **2009**.
39. Berndt S., Wesarg F., Wiegana C., Kralisch D., Muller F.A., Antimicrobial Porous Hybrids Consisting of Bacterial Nanocellulose and Silver Nanoparticles, *Electronic Supplementary Material*, 20, 771-783, **2013**.
40. Ciechańska D., Multifunctional Bacterial Cellulose/ Chitosan Composite Materials for Medical Applications. *Institute of Chemical Fibres*, 12, 69-72, **2014**.

فدراسیون انجمن‌های آسیایی پلیمر

The Federation of Asian Polymer Societies
(FAPS)

هوری میوه‌چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

این فدراسیون پیوندی است بین کشورهای آسیای شرقی که نیازهای آموزشی و پژوهشی علوم پلیمر را برنامه‌ریزی، طراحی و در توسعه پژوهش و همیاری اجتماعی فعالیت دارد. فدراسیون در سال ۲۰۰۷ با پیشنهاد پروفیسور یونگ-لی جین (مدیر IUPAC بین سال‌های ۲۰۰۷ و ۲۰۰۹) شکل گرفت که سبب حرکت پویایی در فعالیت‌های پژوهشی متخصصان پلیمری در آسیا شد. این فدراسیون متشکل از ۱۴ کشور آسیایی شامل: بنگلادش، پکن/چین، هندوستان، اندونزی، ژاپن، مالزی، نپال، پاکستان، روسیه، سنگاپور، کره جنوبی، تایپه/چین، تایلند، ویتنام است. سایر کشورهای دیگری در آسیا درصدد پیوستن به فدراسیون آسیایی پلیمر هستند. برای این تشکیلات در بدو تاسیس نام "فدراسیون انجمن‌های آسیایی پلیمر" را انتخاب شد.

اهداف فدراسیون

- ارتقای بیشتر علم پلیمر در منطقه و کمک به پیشرفت نگاه‌های مختلف هریک از اعضا
 - جلب مشارکت اعضا در بررسی مطالب علم پلیمر
 - پیشبرد و کمک به تداوم شرکت اعضا و متخصصان پلیمر
- از کشورهای عضو، اعضا اصلی در حرکت اولیه نهادهای پلیمری و بنیان‌گذار "فدراسیون انجمن‌های آسیایی پلیمر" شامل کشورهای زیر بودند:
- ۱- بخش پلیمر انجمن شیمیایی پلیمر آسیا

۲- انجمن علوم پلیمر هندوستان

۳- انجمن علوم پلیمر ژاپن

۴- انجمن پلیمر کره (جمهوری کره)

فدراسیون به همه جوامع پلیمری منطقه و دورتر که در پیوستن به آن موافق باشند علاقمند است. عضو جدید با رأی مثبت بالای ۶۶ درصد هیئت امناء مورد موافقت قرار می‌گیرد.

انجمن پلیمر تایلند

اهداف انجمن پلیمر تایلند متمرکز بر نقاط مشخص زیر است:

- هماهنگ کردن همکاری‌های متخصصان پلیمر و افراد علاقمند با گروه در بین سازمان‌های دولتی و بخش صنعتی
- پخش اطلاعات و اخبار مرتبط با فعالیت‌های پلیمر در کشور تایلند

اقیانوس آرام" از زمان تشکیل "باشگاه پلیمر" قبل از تاسیس "انجمن پلیمر تایلند"، بوده است. در حال حاضر تعداد ۱۷ کشور در فدراسیون منطقه اقیانوس آرام عضو هستند که فعالیت اصلی آن سازمان دهی کنفرانس های بین المللی تحت نام "کنفرانس پلیمر پاسیفیک" است (Pacific Polymer Conference).

این کنفرانس هر دو سال یکبار در یکی از کشورهای عضو تشکیل می شود. در سال ۲۰۰۳ تایلند به عنوان میزبان هشتمین کنفرانس پلیمر پاسیفیک انتخاب شد که با موفقیت زیادی همراه بود.

با عضویت در فدراسیون انجمن آسیایی پلیمر، انجمن پلیمر تایلند توانسته است ارتباط های ثمر بخشی با کشورهای کره، چین، ژاپن و هندوستان داشته باشد. هدف فدراسیون پیشبرد همکاری بین این کشورهای عضو در ارتقا کیفی و کمی آموزش و پژوهش علوم و فناوری پلیمر با ایجاد شبکه قوی از متخصصان و پژوهشگران و دانشجویان است. از سال ۲۰۰۸ انجمن پلیمر تایلند به "عضویت فدراسیون پلیمر منطقه اقیانوس آرام" در آمده است.

انجمن پلیمر تایلند با عضویت در سازمان کنفرانس بین المللی لاستیک از سال ۲۰۰۹ همکاری های متقابل در برگزاری کنفرانس و سمینار تخصصی لاستیک داشته است.

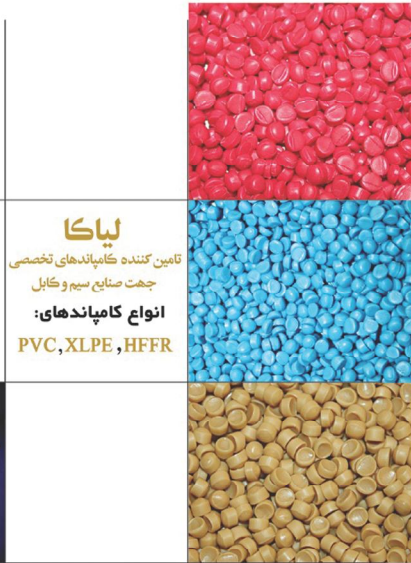
- نقش نمایندگی خانواده پلیمر تایلند و هماهنگ کردن با سایر تشکیلات مشابه در سطح کشوری و بین المللی
- تشویق به توسعه علوم پلیمر، فناوری و مهندسی در تایلند و در سطح بین المللی

فعالیت های انجمن پلیمر تایلند

- سازمان دهی کنفرانس ها، سمینارها و آموزش های مرتبط با علوم پلیمر و فناوری
- برگزاری سخنرانی ها و مباحث تخصصی روی موضوع های مختلف علوم و تکنولوژی پلیمر
- نشر و انتشار دانش و اخبار فعالیت ها به اعضا از طریق تارنماها
- تشویق به همکاری با سایر سازمان های بین المللی با هدف تقویت توانمندی های فرهنگستانی (آکادمی) و فنی جامعه پلیمر تایلند
- همکاری با سازمان های بین المللی، در این رابطه یک توافق نامه همکاری با انجمن فراورش پلیمر ژاپن و انجمن پلیمر تایلند ارائه شده است که بر اساس آن انجمن ژاپن و تایلند کنفرانس های بین المللی مشترک برگزار کنند.

عضویت سازمان های بین المللی

انجمن پلیمر تایلند عضو "فدراسیون پلیمر منطقه



لیا کا
 تامین کننده کامپاندهای تخصصی
 جهت صنایع سیم و کابل
انواع کامپاندهای:
PVC, XLPE, HFFR



Head office : NO , 18 , hasti alley, after parkway bridge, vali-asr ave,
 Tel : (+9821) 22669500 - 510 - 511 Fax : (+9821) 22028427
 Tehran - iran P.O BOX : 19656-13311
 Factory Tel : (+9886) 42347098 & 7013 Fax : (+9886) 42347099
 Email : Liaka @ kci .co.ir



صنایع تولیدی (ایزوگام)
فراز بام گستر (ارومیه)



واحد نمونه سازمان صنعت : معدن و تجارت در سال ۹۴

شرکت فراز بام گستر ارومیه سال خوب و خوشی را برایتان آرزو مند است



دفتر مرکزی : ارومیه / خیابان سرداران ۱، بلاک ۱۴۹، ساختمان اسپوتا طبقه اول، واحد دوم
 کدپستی: ۶۶۸۱۶ - ۵۷۱۳۹ - تلفن: ۳۲۲۵۳۲۰۲ - ۳۲۲۵۳۲۰۶ تلفکس: ۳۲۲۵۴۵۹۸۰ - ۰۴۴
 کارخانه: ارومیه کیلومتر ۶ جاده اشنویه، بعد از نوشابه فرد آذربایجان (ارس کولا)
 سمت راست صنایع تولیدی ایزوگام فراز بام گستر کدپستی: ۳۷۷۴۵ - ۵۷۱۹۱
 لطفا جهت ارتباط مستقیم با مدیریت شرکت فراز بام گستر با شماره تلفن های زیر تماس حاصل فرمائید.
 ۰۹۱۴ ۳۴۱ ۴۴۶۰ - ۰۹۱۴ ۳۴۱ ۶۵۲۶



برنا باتری

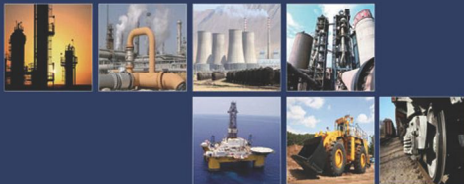
محصولی با کیفیت عالی شایسته هر ایرانی



شرکت مشاور فنی و مهندسی رویان پلیمر آریا

عضو کانون مشاوران اعتباری و سرمایه گذاری بانکی
در حوزه نفت، گاز و پتروشیمی شماره عضویت: ۹۱۷

تهیه گزارش امکانسنجی
تهیه پلان اجرایی برای پروژه ها
مشاوره مدیریت MC

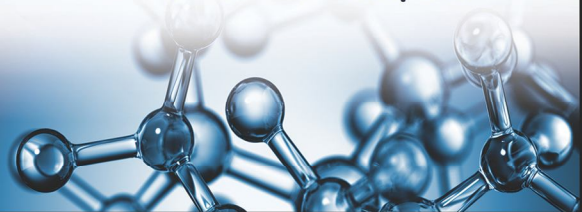


ROYAN POLYMER ARIA Co

آدرس: تهران، خیابان احمدقصر (بخارست)، کوچه سوم، پلاک یک تلفن: ۸۸۵۵۵۲۰۹-۸۸۵۵۴۰۵۲

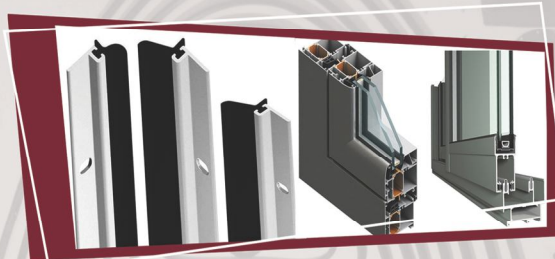
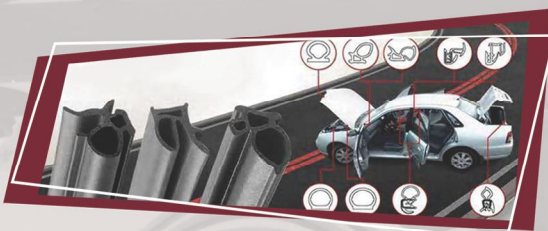
مرکز تحقیقات شرکت پلیمر پیشرفته دانا (دانش بنیان)

- معرفی مواد اولیه و محصولات جدید
- معرفی تکنولوژی‌های نوآورانه
- همکاری با مراکز تحقیقات بین‌المللی در اجرای پروژه‌های مشترک
- مشاوره، عیب یابی و ارائه راه حل
- اجرای پروژه‌ها به صورت Turn Key



یوسف آباد، خیابان فتحی شقاقی، میدان سلماس، ابتدای خیابان شهریار، پلاک ۴، طبقه ۲ واحد ۳۳

تلفن: ۰۲۰۲۸۵۵۲۰۴۶۰۴۶۰۲ / ۸۸۰۲۸۵۵۲ فکس: ۸۸۰۲۳۵۹۴
www.polymer-pishrafteh.com info@polymer-pishrafteh.com



GCPL Group
ISO 9001
ISO 14002
ISO 45001
CHSA S18001
HSE-ME

Shiraz office

NO.249, 22nd st. Eram Ave, Shiraz - IRAN
P.o.Box 71365-1143 / Phone +98 (71) 3229 19 18 Fax +98 (71) 3227 26 97
info@farapishstaz.com
www.info@farapishstaz.com



سازمان صنعتی فرارپشستاز هونام

نام نام خانوادگی مدیر عامل: مریم زهیر امامی
زمینه فعالیت: تولید کننده انواع قطعات لاستیکی
زمینه فعالیتها:

- ۱- اورینگ ها، انواع واشرهای تخت و پروفایلی
- ۲- قطعات ترکیبی لاستیک / فلز و روکش لاستیکی غلظک ها و چرخ های صنعتی
- ۳- انواع کفشک، اسلیو، پکینگ، لاینر، سیت ولو، دیافراگم ها و کولپینگ های لاستیکی
- ۴- انواع تسمه نقاله، بالدر و تیوب های لاستیکی
- ۵- اجرای انواع پوشش های لاستیکی، کفیوش های گرانولی، ورق ها و ضربه گیرهای لاستیکی و قطعات فومی پایه لاستیک
- ۶- انواع لرزه گیرها، باندر فلی ولو، دیافراگم ولو، کیت ولو، چک ولو و بال ولو از سایز ۳ تا ۱۰۰
- ۷- انواع قطعات پلاستیکی مهندسی مانند: PEEK, PVDF

Company Name: Farapishstaz Hoonam Rubber Industries (Fararub)
Managing Director: Maryam ZahirEmami

Activities

- 1-Gaskets & various kinds of Rubber profiles such as O-Ring
- 2-Combination of Metal-Rubber products such as Rolls
- 3-Different kinds of industrial rubber goods such as Sleeve, Diaphragm, Coupling
- 4-Rubber Belts, Bladders and Tubes
- 5-Rubber lining and coating and many kinds of Rubber sheets and foams
- 6-Variety types of dampers, Butterfly Valves, V-shaped diaphragm, Gate Valves, Check and Wing Valves from "2 to" 100
- 7-Different products in Engineering Plastics such as PVDF & PEEK parts

شیراز خیابان ارام، کوچه ۲۲، پلاک ۲۴۹
کدپستی ۷۱۴۲۷-۴۶۴۸ / تلفن ۰۷۱-۳۲۲۹ ۱۹ ۱۸ / فکس ۰۷۱-۳۲۲۷ ۲۶ ۹۷
info@farapishstaz.com
www.info@farapishstaz.com