



فصلنامه علمی - ترویجی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال هشتم، شماره ۳
شماره پیاپی ۱۳، پاییز ۱۴۰۲، بهاء، ۱۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- مروری بر استفاده از رئولوژی در صنعت تولید ... ۵
محمود حیدری
- چندسازه‌های حاوی چارچوب‌های فلز-آلی/چارچوب‌های ... ۱۵
مرضیه کاویان، میلاد غنی
- پلیمرهای حافظه شکلی: ساختار، سازوکار، ... ۲۵
حمیدرضا حیدری، مرضیه حسینی
- مروری بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری ... ۳۹
عهدیه امجدی، فرشته براق جم
- بررسی اندازه ذرات نانوحامل‌های دارویی پایه کیتوسان ... ۵۳
محمدحسین کرمی، مجید عبدوس، ماندانا کرمی
- هیبریدها و کامپوزیت‌های پلیمر/چارچوب ... ۶۵
محسن صدرالدینی، امین علمداری

تبلیغات

۷۷

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو 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

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

دانشیار 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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

دانشیار دانشگاه اصفهان
Frafiemanzelat@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

مهرداد کوکبی

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_moghbali@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 ...

هوش مصنوعی در علوم و مهندسی پلیمر

هوش مصنوعی (AI) به هوش ماشین‌ها یا نرم‌افزارها اطلاق می‌شود که تقلیدی از هوش انسان، حیوانات و موجودات زنده است. از حیث تاریخی این رشته تحصیلی در علوم رایانه در دهه ۵۰ میلادی پایه‌گذاری شد و از جنبه‌های برجسته آن که کاربردی شده می‌توان به موتورهای جستجوی وب پیشرفته (مانند جستجوی گوگل)، سامانه‌های آموزشی (نظیر یوتیوب، آمازون و نتفلیکس)، درک گفتار انسان (مانند سیری و الکسا)، اتومبیل‌های بی‌سرنشین و خودران و ابزارهای مولد یا خلاق (ChatGPT) و رقابت در بازی‌های راهبردی مانند شطرنج اشاره کرد. اهداف سنتی تحقیقات هوش مصنوعی شامل استدلال، بازنمایی دانش، برنامه‌ریزی، یادگیری، پردازش زبان طبیعی، ادراک و پشتیبانی از رباتیک بود. توجه به هوش عمومی (توانایی حل یک مشکل دلخواه) از جمله اهداف بلند مدت این رشته است. برای دستیابی به این مهم محققان هوش مصنوعی طیف گسترده‌ای از روش‌های حل مسئله، از جمله جستجو و بهینه‌سازی ریاضی، منطق رسمی، شبکه‌های عصبی مصنوعی، روش‌های مبتنی بر آمار، تحقیقات عملیاتی و اقتصاد را در هم ادغام کرده‌اند، هوش مصنوعی همچنین از روانشناسی، زبان‌شناسی، فلسفه، عصب‌شناسی و بسیاری از زمینه‌های دیگر استفاده می‌کند. تکامل سریع هوش مصنوعی، اینترنت اشیا و فناوری‌های 5G، این احتمال را قوت بخشیده که فناوری‌های آینده تحت یک زیرساخت واحد شبکه‌ای پیشرفته با ادغام فناوری‌های سنسور و کنترل، همراه با هوش مصنوعی و یادگیری ماشین قرار گیرد تا طراحی محصول، ساخت، نظارت بر تجهیزات و نگهداری، برنامه‌ریزی تولید و بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی به صورت یکپارچه و کاملاً انعطاف‌پذیر صورت پذیرد. انتظار می‌رود هوش مصنوعی (AI) تأثیر قابل توجهی هم بر صنعت مهندسی پلیاستیک و کامپوزیت داشته باشد. در نتیجه، پلیمرها و کامپوزیت‌ها با خواص جدید را می‌توان بسیار سریع‌تر طراحی کرد و حوزه وسیع‌تری از کاربردها را باز کرد. بدین ترتیب، رقابت پذیری افزایش خواهد یافت، زیرا به دست آوردن اطلاعات و تحلیل مجموعه‌ای بزرگ و پیچیده از داده‌ها، آسان خواهد شد. با این ابزار، شرکت‌های تازه وارد می‌توانند از شرکت‌های جا افتاده قدیمی پیشی بگیرند. هوش مصنوعی می‌تواند تأثیر قابل توجهی نیز بر پژوهش‌های پلیمری داشته باشد و جنبه‌های مختلف این حوزه را متحول کند. نظیر:

(الف) طراحی و کشف مواد جدید، با استفاده از الگوریتم‌های یادگیری ماشین، هوش مصنوعی می‌تواند پایگاه‌های بزرگی از داده‌های پلیمری موجود را تجزیه و تحلیل کرده، الگوها را شناسایی کند و پیش‌بینی‌هایی در مورد خواص مواد پلیمری جدید با ویژگی‌های مناسب مانند استحکام، انعطاف‌پذیری یا زیست‌سازگاری داشته باشد

(ب) پیش‌بینی و بهینه‌سازی خواص، روش‌های هوش مصنوعی، مانند مدل‌سازی محاسباتی و شبیه‌سازی، می‌تواند خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی پلیمرها را پیش‌بینی کرده، کارهای تجربی را هدایت و هدفمند کند. علاوه بر این، الگوریتم‌های هوش مصنوعی می‌تواند فرمول‌بندی‌های پلیمری را با در نظر گرفتن متغیرها و محدودیت‌های متعدد بهینه کرده، منجر به ایجاد پلیمرهایی با خواص بهینه برای کاربردهای خاص شود.

(ج) بهینه‌سازی فرآیند، هوش مصنوعی می‌تواند فرآیندهای تولید پلیمر را برای افزایش کارایی، کاهش هزینه‌ها و به حداقل رساندن ضایعات بهینه کند. الگوریتم‌های هوش مصنوعی می‌تواند پارامترهای فرآیندی مانند دما، فشار یا زمان واکنش را بهینه کند تا منجر به بهبود کیفیت محصول و کاهش مصرف انرژی شود.

(د) شناسایی پلیمرها و مشخصه‌یابی، هوش مصنوعی می‌تواند تجزیه و تحلیل و تعیین مشخصه‌های پلیمرها را تسهیل کند. با استفاده از الگوریتم‌های تشخیص تصویر و تشخیص الگو، هوش مصنوعی می‌تواند به‌طور خودکار تصاویر میکروسکوپی، داده‌های طیف سنجی یا سایر خروجی‌های مشخصه‌ها را با سرعت و دقت زیاد تجزیه و تحلیل کند و توصیفی جامع از ساختارهای پلیمری پیچیده ارائه کند.

(ه) **بیش مبتنی بر داده**، هوش مصنوعی می‌تواند به کشف روابط و روندهای پنهان در داده‌های پژوهش‌های پلیمری کمک کند. با پردازش مقادیر زیادی از داده‌های تجربی، متون و مستندات علمی و ثبت اختراع‌ها، الگوریتم‌های هوش مصنوعی می‌تواند همبستگی‌های بین آن‌ها را شناسایی کند و فرضیه‌ها و نظریه‌های جدید پیشنهاد کند و بینش‌های عمیق جدیدی برای کاوش در زمینه‌های ناشناخته علم پلیمر ایجاد کند.

(و) **پلیمرهای ماندگار و پایدار**، هوش مصنوعی می‌تواند با بهینه‌سازی فرمول بندی مواد و فرآیندهای تولید و در نظر گرفتن عواملی مانند قابلیت بازیافت، زیست تخریب پذیری و مسیرهای سنتز سازگار با محیط زیست، به توسعه پلیمرهای ماندگار و پایدار کمک کند. در ذیل برخی از کلید واژه‌های مورد استفاده از هوش مصنوعی در علوم و مهندسی پلیمر ارائه می‌شود.

کلید واژه‌ها: • بازرسی و نظارت هوشمند کیفیت در پروسس پلیمرها و بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند

- سامانه هوشمند متخصص طراحی قالب و کنترل هوشمند ماشین‌های قالب‌گیری تزریقی یا سایر دستگاه‌های پروسس پلیمرها
- برنامه‌ریزی و تولید هوشمند در فرایندهای پلیمری • رایانش ابری در پروسس پلیمرها • سامانه خبره در رفع عیب در پروسس پلیمرها
- کنترل از راه دور ماشین‌آلات و سنجش پیشرفته پروسس پلیمرها • اینترنت اشیا و محاسبات هوشمند در پروسس پلیمرها • یادگیری ماشین در پروسس پلیمرها و تجزیه و تحلیل هوشمند داده‌های بزرگ در طراحی محصول یا قالب.

باید تاکید کرد که در مدت بسیار کوتاهی شاهد تحولاتی بنیادی در علوم و مهندسی پلیمر با استفاده از هوش مصنوعی خواهیم بود و عدم توجه به آن موجب عقب ماندگی غیر قابل جبران خواهد شد، بنابراین جامعه پلیمری ایران، همه اساتید، محققان، دانشجویان و صنعتگران باید توانایی لازم برای استفاده از هوش مصنوعی را در خود ایجاد کنند و الگوریتم‌های هوش مصنوعی را در کلیه فعالیت‌های آموزشی و پژوهشی و صنعتی خود بکار گیرند.

به امید پیشتازی جامعه پلیمری ایران در عرصه‌های علمی و صنعتی

مهرداد کویکی

عضو هیئت علمی دانشگاه تربیت مدرس

مروری بر استفاده از رئولوژی در صنعت تولید پیشراندهای بر پایه پلیمر نیتروسولوز

محمود حیدری*

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

چکیده ...

یکی از کاربردهای اصلی پلیمر نیتروسولوز در صنعت تولید پیشراندهاست. فرایند تولید پیشرانده شامل اختلاط نیتروسولوز با حلالها و سایر افزودنیها و تبدیل آن از حالت رشته‌ای به حالت غیررشته‌ای در طی ژل شدن و تشکیل ژل فیزیکی است. این ژل متعاقباً با استفاده از اکستروژن کوبه‌ای یا اکستروژن پیچی تحت فرایندهای شکل‌دهی قرار می‌گیرد. یکی از مشکلات اصلی در فرایند تولید پیشرانده بر پایه نیتروسولوز، عدم یکنواختی و کنترل کیفیت محصول است. با وجود قابلیت بالای دانش رئولوژی به‌عنوان ابزار سنجش کنترل کیفیت مواد اولیه و فرایند تولید پیشرانده بر پایه نیتروسولوز، این دانش کمتر مورد توجه محققان و تولیدکنندگان این حوزه قرار گرفته است. در این مقاله، مروری بر استفاده از دانش رئولوژی در بخش‌های مختلف تولید پیشرانده‌های بر پایه نیتروسولوز از کنترل کیفیت مواد اولیه ورودی تا اختلاط و اکستروژن نهایی انجام شد. در ابتدا به رفتار رئولوژیکی آمیزه‌های نیتروسولوزی پرداخته شد. در ادامه تأثیر ریزساختار پلیمر نیتروسولوز بر رفتار رئولوژیکی محلول آن مورد بحث قرار گرفت. پدیده‌های تأثیرگذار بر اندازه‌گیری رفتار رئولوژی آمیزه همچون سرخوردگی در دیواره از دیگر موارد مورد بررسی بود. در نهایت مروری بر روش‌های کنترل کیفیت محصول پیشرانده بر پایه نیتروسولوز با استفاده از توابع موادی مناسب و اصلاح فرایند تولید با استفاده از آن پرداخته شد.

واژه‌های کلیدی:

نیتروسولوز،
رئولوژی،
توابع موادی،
پیشرانده،
سرخوردگی در دیواره

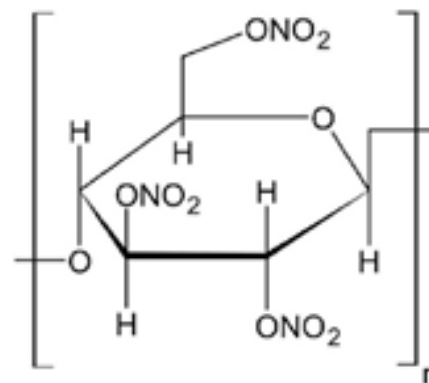
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

۱ مقدمه

نیتروسولوز به عنوان قدیمی ترین ماده گرمانرم و پلیمر طبیعی از واکنش استری شدن اسید نیتریک و سلولز تهیه می شود. نیتروسولوزهای با مقادیر تقریبی استری شدن یک و سه گروه نیترات به جای گروه های هیدروکسیل هر گروه کلوز تکراری، به ترتیب دارای ۶/۷۶٪ و ۱۴/۱۴٪ وزنی نیتروزن خواهند بود. حضور گروه های اتری، نیترات و هیدروکسیل و تشکیل برهم کنش های بین زنجیری و درون زنجیری قطبی-قطبی و پیوندهای هیدروژنی منجر به دمای انتقال شیشه ای بالای نیتروسولوز می شود [۱]. از طرف دیگر، توان تقریباً برابر با واحد در معادله مارک-هاوینگ میان جرم مولکولی گرانیوی نیتروسولوز و گرانیوی ذاتی آن، نشان دهنده سختی بالای آن در اثر واحدهای تکراری حلقوی است [۲]. نیتروسولوزهای با مقادیر کمتر از ۱۲٪ وزنی نیتروزن در صنعت مرکب، چاپ و لاک سازی استفاده می شوند [۳]. از مقادیر بالاتر درجه استری شدن در صنایع دفاعی به عنوان پیشرانه استفاده می شود [۴]. از دیگر کاربردهای نیتروسولوز می توان به تولید انواع غشاهای مورد استفاده در آزمون های زیستی مولکولی [۵] و صافی آب [۶] اشاره کرد. واحد تکراری این پلیمر طبیعی در شکل ۱ مشاهده می شود [۷].

پیشرانه های جامد بر پایه پلیمر طبیعی نیتروسولوز به چهار دسته تک پایه، دو پایه، سه پایه و اصلاح شده با کامپوزیت تقسیم می شوند [۸]. در پیشرانه های تک پایه از نیتروسولوز به تنهایی به عنوان پیشرانه استفاده می شود. در این نوع پیشرانه ها، در حضور حلال هایی همچون استون یا حلال های ترکیبی اتری-الکی فرایند ژل شدن نیتروسولوز انجام می گیرد [۹]. در پیشرانه های دو پایه از ترکیب نیتروسولوز و نیتروگلیسرین به عنوان اجزای اصلی پیشرانه استفاده می شود. در پیشرانه های سه پایه علاوه بر



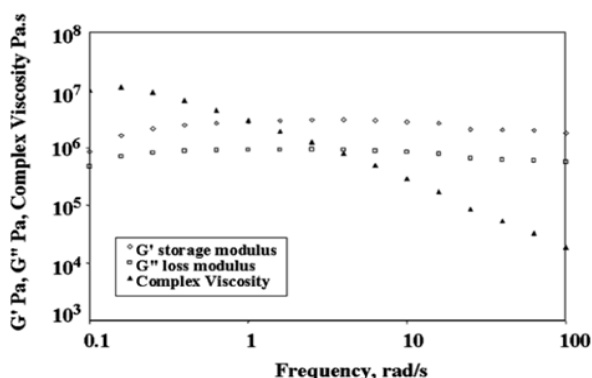
شکل ۱ ساختار شیمیایی نیتروسولوز [۷].

این دو جز، از نیتروگوانیدین (Nitroguanidine) نیز به عنوان اجزای اصلی پیشرانه استفاده می شود. در پیشرانه اصلاح شده با کامپوزیت از ترکیبات جامد اکسیدکننده (همچون آمونیوم پرکلرات) و سوخت فلزی (همچون پودر آلومینیوم) به منظور افزایش تکانه ویژه (Specific Impulse) استفاده می شود.

اختلاط این اجزا تحت تنش های مکانیکی و حرارتی منجر به شکست ساختار رشته ای و بلوری نیتروسولوز شده و با تورم آن توسط عوامل ژل کننده (حلال های ترکیبی، نیتروگلیسرین و نیتروگوانیدین) و تشکیل ژل، امکان تحرک زنجیرهای نیتروسولوز و در نتیجه فرایندهای شکل دهی فراهم می شود [۱۰، ۱۱]. فرایند ساخت پیشرانه های بر پایه نیتروسولوز شامل مراحل آگیری و خشک کردن مواد اولیه، اختلاط، شکل دهی با اکستروژن یا لایه گذاری، برش، خشک کردن و اصلاح سطح است [۱۲]. اختلاط و اکستروژن اصلی ترین مراحل ساخت این نوع پیشرانه ها هستند. به جای اختلاط ناپوسته و اکستروژن کوبه ای می توان از اکستروژن دو پیچه نیز استفاده کرد [۱۳، ۱۴]. کنترل کیفیت در پایان هر مرحله از فرایند تولید و محصول نهایی در صنایع دفاعی بسیار پراهمیت است. با این حال با توجه به مخاطره آمیز بودن نمونه برداری، آزمایش و طولانی بودن آزمون های مشخصه یابی، فرایند کنترل کیفیت با دشواری هایی روبروست. از روش های مختلفی می توان برای کنترل کیفیت اختلاط و اکستروژن پیشرانه های بر پایه نیتروسولوز استفاده کرد. آزمون های دینامیکی-مکانیکی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، تغییرات جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی، تعیین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات قابل استفاده در کنترل کیفیت مراحل تولید هستند. در سال های اخیر، استفاده از رئولوژی در تعیین کنترل کیفیت مواد اولیه، مراحل تولید و محصول نهایی پیشرانه های بر پایه پلیمر طبیعی نیتروسولوز مورد توجه قرار گرفته است. هدف این مقاله مروری بر استفاده از دانش رئولوژی در برطرف کردن چالش ها و ارتقای کیفیت تولید پیشرانه های بر پایه پلیمر نیتروسولوز است.

۲ رفتار رئولوژیکی آمیزه های نیتروسولوزی

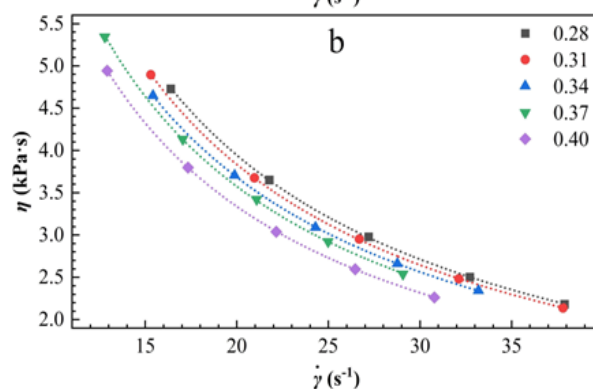
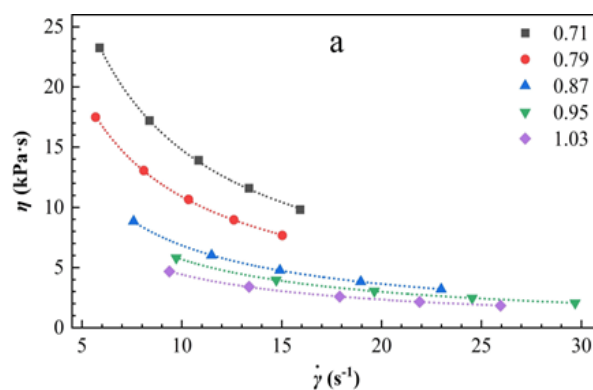
با توجه به حساسیت نیتروسولوز به ضربه و اصطکاک و انفجارپذیر بودن آن، انجام آزمون های رئولوژیکی از آمیزه های پیشرانه بر پایه نیتروسولوز مستلزم رعایت دستورالعمل های ایمنی خاصی است. به منظور غلبه بر این مشکلات، اخیراً استفاده از پلیمر طبیعی ایمن و غیرانفجاری سلولز استات به عنوان شبیه ساز رفتار رئولوژیکی نیتروسولوز پیشنهاد شد [۱۵]. نتایج نشان داد وابستگی به نرخ برشی محلول پیشرانه دو پایه در حلال ترکیبی



شکل ۳ مدول ذخیره و اتلاف محلول نیتروسولوز در حلال ترکیبی استون/ اتانول [۱۶].

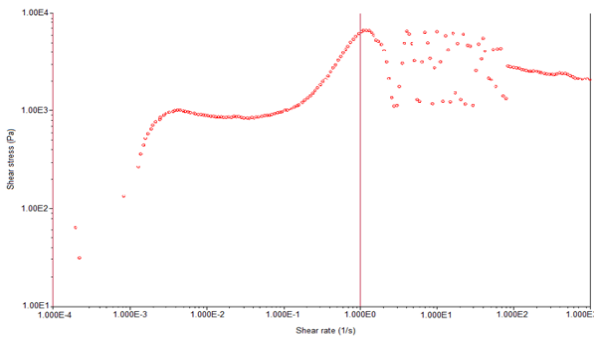
بیکر و همکاران [۱۸] نیز با استفاده از منحنی جریان دریافتند آمیزه نیتروسولوز و نیتروگلیسرین از مدل هرشل-بالکی تبعیت کرده و تأثیر میزان آب باقی مانده در آمیزه بیشتر از جرم مولکولی و منبع تهیه نیتروسولوز (پنبه یا چوب) بود. وارن [۱۹] با استفاده از برازش مدل توانی بر منحنی جریان محلول نیتروسولوز/دی‌متیل استامید دریافت، در مقادیر بالاتر از ۴۷/۵٪ وزنی از نیتروسولوز، محلول دارای تنش تسلیم بوده و با افزایش غلظت نیتروسولوز، شاخص توانی به سمت یک میل می‌کند. همچنین نتایج پژوهش وی نشان داد این محلول دارای رفتار رقیق‌شوندگی با زمان (Thixotropic Behavior) است. کارتر و همکاران [۹] نیز دریافتند ژل شدن نیتروسولوز در حضور نیتروگلیسرین منجر به کاهش تنش برشی آمیزه در همه شدت‌های برشی می‌شود، شکل ۴. منظور از ژل شدن، شکست ساختار لیفی و بلوری نیتروسولوز و تشکیل ژل است. نیتروسولوز دارای ساختار بلوری بوده و حین ژل شدن میزان بلورینگی این پلیمر کاهش می‌یابد. شکست ساختار لیفی نیتروسولوز وابسته به غلظت و نوع عامل ژل‌کننده، دما و نوع تنش اعمالی بر آمیزه است [۲۰]. عامل ژل‌ساز می‌بایست با زنجیره‌های نیتروسولوز وارد برهم‌کنش فیزیکی شده و نیروهای بین‌مولکولی را تضعیف کند. این برهم‌کنش می‌بایست فیزیکی و بدون انجام واکنش شیمیایی با نیتروسولوز باشد. این تضعیف نیروهای بین‌مولکولی منجر به افزایش آزادی و تحرک زنجیره‌های نیتروسولوز می‌شود. نیتروگلیسرین در پیشران‌های دوپایه در واقع عامل ژل‌کننده محسوب می‌شود.

کاهش دمای نیتروسولوز در بسیاری از حلال‌ها همچون استون، اتیل استات و ... منجر به جدایی فازی نشده و ژل شفاف بازگشت‌پذیر با دما تشکیل می‌شود. مائو فنگ و همکاران



شکل ۲ مقایسه گرانی بر حسب نرخ برشی محلول استات سلولوز/استون/ اتانول (بالا) و محلول پیشرانه دوپایه/استون/اتانول (پایین) در نسبت‌های حلال مختلف [۱۵].

استون/اتانول با نسبت حلال ۸۷/۰ و سلولز استات در حلال ترکیبی استون/اتانول با نسبت حلال ۳۴/۰ بسیار مشابه یکدیگر بود. با این حال، استفاده از شبیه‌ساز سلولز استات به‌عنوان جایگزین نیتروسولوز محدود به پژوهش‌های دانشگاهی بوده و در شرایط تولید و کاربرد چندان قابل استناد نیست، شکل ۲. برینچی و همکاران [۱۶] دریافتند محلول ۴۵٪ وزنی از نیتروسولوز در حلال ترکیبی استون/اتانول دارای رفتار ژل‌گونه و شبه‌جامد بوده و مدول ذخیره آن در تمامی بسامدها بالاتر از مدول اتلاف است، شکل ۳. آنان با بررسی ۱۷ گونه نیتروسولوز با منابع تهیه متفاوت (چوب، پنبه، کرک و خمیر کاغذ) دریافتند هرگونه تغییر در منبع تولید، میزان نیترا شده، شرایط تولید و ... با استفاده از آزمون جاروب بسامد (Frequency Sweep) قابل ردیابی و تشخیص بود. از این رو آنان آزمون جاروب بسامد را به‌عنوان اثر انگشت و معیار کنترل کیفیت ماده اولیه پیشنهاد کردند. تأثیر قابل توجه جرم مولکولی نیتروسولوز و میزان نیترا شده بر گرانی ذاتی محلول نیتروسولوز/استون توسط اسلوو و همکاران گزارش شد [۱۷].



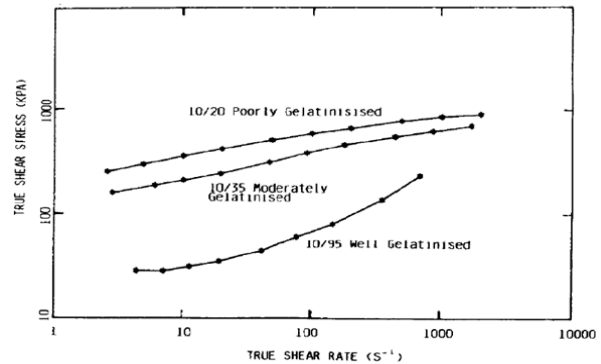
شکل ۵ منحنی جریان آمیزه سه پایه بر پایه نیتروسولولز، نیتروگلیسرین و نیتروگوانیدین [۲۲].

مرزی دارای مقادیر بالاتری از فاز پخش کننده (محمل) نسبت به توده آمیزه پیشراجه است [۲۴]. پاستور و همکاران دریافتند افزایش نیروی عمودی (Normal Force) در حین رئومتری با استفاده از صفحات موازی شیاردار از ۵ تا ۲۰ نیوتن منجر به انتقال سرخوردگی به شدت‌های برشی بالاتر و کاهش مقدار آن شد، (شکل ۶) این گروه با استفاده از روش یوشیمورا و پرودهم توانستند سرعت سرخوردگی بر روی دیواره رئومتر با صفحات موازی را برحسب تنش برشی محاسبه کنند.

$$\dot{\gamma}_{ap} = \dot{\gamma}_R + \frac{2.U_s}{H} \quad (1)$$

$$\tau_R = \frac{M}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{d(\ln M)}{d(\ln \dot{\gamma}_R)} \right) \quad (2)$$

که در این معادلات، $(\dot{\gamma}_{ap})$ شدت برشی ظاهری، $(\dot{\gamma}_R)$ شدت برشی واقعی، U_s سرعت سرخوردگی، H فاصله میان دو صفحه رئومتر، τ_R تنش برشی ظاهری، M گشتاور اعمالی از سوی رئومتر و R شعاع صفحات رئومتر است. عرض از مبدا و شیب خط حاصل از ترسیم نرخ برشی ظاهری بر حسب معکوس فاصله میان دو صفحه، به ترتیب برابر با شدت برشی واقعی و دو برابر سرعت سرخوردگی بر روی دیواره است. این گروه با در نظر گرفتن یک لایه گذرا (Transition Layer) میان لایه سرخوردگی (Slip Layer) و توده (Bulk)، اختلاف مدول ذخیره و اتلاف در ورود از ناحیه خطی به غیرخطی آمیزه را توجیه کردند، شکل ۷. بر اساس این نظریه، لایه گذار نسبت به لایه توده دارای مدول ذخیره کمتر و مدول اتلاف بیشتر بود. وجود این لایه موجب تأخیر در مشاهده انتقال از ناحیه خطی به غیرخطی در مدول اتلاف نسبت به مدول ذخیره بود. بر اساس این نظریه، افزایش

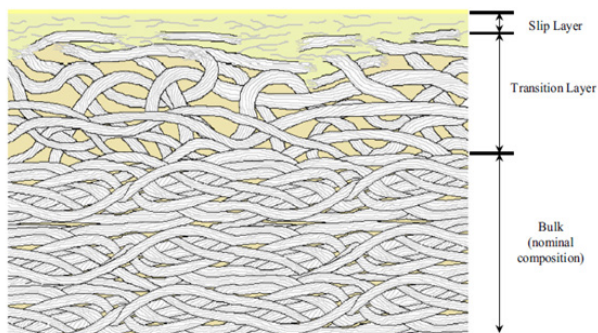


شکل ۴ تأثیر ژل شدن بر منحنی جریان آمیزه نیتروسولولز-نیتروگلیسرین در سه حالت ژل شدن ضعیف، متوسط و مناسب [۹].

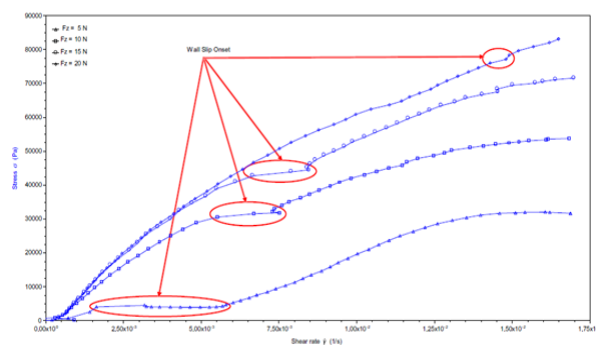
[۲۱] ژلینگی بازگشت پذیر با دمای نیتروسولولز در حلال‌های مختلف بررسی را کردند. آنان ارتباط معکوس غلظت ژلینگی با جرم مولکولی نیتروسولولز و بیشتر بودن غلظت ژلینگی از غلظت گره خوردگی را به نقش اصلی گره خوردگی در ماهیت اتصالات ژل برگشت پذیر ارتباط دادند. از طرف دیگر استفاده از مدل فری و الدرچ نشان داد تعداد زنجیرهای شرکت کننده در اتصالات (Junctions) به ویژه در جرم‌های مولکولی پایین، بیشتر از دو بوده که نشان دهنده حضور سازوکار تجمیع قطعه‌ها (Association of Segments) در اتصالات به عنوان سازوکار دوم و پایدارکننده اتصالات است. نتایج نشان داد با افزایش اختلاف پارامتر حلالیت نیتروسولولز و حلال، دمای ژلینگی و پایداری ژل افزایش یافت.

پاستور و همکاران [۲۲] دریافتند اندازه گیری منحنی جریان آمیزه دو یا سه پایه منجر به عدم دستیابی به منحنی کامل جریان در نرخ برش بالاتر از ۱ می شود، شکل ۵. به عبارت روشن تر، گرانروی بسیار بالای این آمیزه شبه جامد و پدیده سرخوردگی موانع دستیابی به منحنی کامل جریان هستند. آنان پیشنهاد دادند، استفاده از آزمون جاروب بسامد در ناحیه خطی و استفاده از قانون کاکس-مترز منجر به منحنی کامل گرانروی بر حسب زمان می شود.

از پدیده‌های بسیار مهم در بررسی رئولوژی آمیزه‌های با درصد بالای جامد همچون پیشراجه‌های دو پایه و سه پایه، سرخوردگی بر روی دیواره و تأثیر آن بر توابع موادی است. پدیده سرخوردگی مربوط به مهاجرت ذرات از دیواره به سمت توده و تشکیل لایه نازک در ناحیه مرزی با دیواره است. این پدیده منجر به کاهش گرانروی ظاهری نسبت به گرانروی واقعی آمیزه می شود [۲۳]. این مسئله موجب اندازه گیری تنش تسلیم بسیار کمتر از مقدار واقعی آمیزه می شود. این لایه نازک



شکل ۷ تصویری از سه لایه سرخور، گذار و توده در آمیزه پیشرانه بر پایه نیتروسولولز [۲۳].



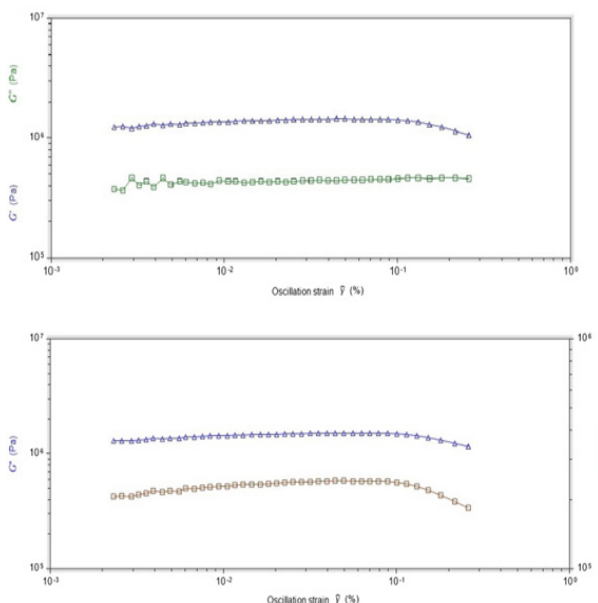
شکل ۶ تأثیر نیروی نرمال (عمودی) اعمالی بر منحنی جریان و کاهش سرخوردگی و انتقال آن به شدت‌های برشی بالاتر [۲۳].

دارای رفتار عملکردی و بالستیکی مناسب و مطلوبی بوده است. به‌عنوان مقدار مطلوب و مناسب از ملزومات این روش است. میزان انحراف مقادیر متوسط اندازه‌گیری شده مدول پیچیده نمونه‌های تصادفی از مدول پیچیده آمیزه با خواص عملکردی مطلوب، به‌عنوان معیار تصمیم‌گیری برای کیفیت آمیزه در هر مرحله از مراحل تولید است. آنان این روش را برای کنترل کیفیت مراحل مختلف تولید پیشرانه نیتروسولولزی با روش ساخت اکستروژن کوبه‌ای (Ram Extrusion) به‌کار بردند. پیشرانه‌های نیتروسولولزی با روش اکستروژن پیچی (Screw Extrusion) نیز قابل تولید هستند. متغیرهای لازم در کنترل کیفیت فرایند

تنش برشی موجب افزایش گرادیان سرعت در لایه سرخور شده و افزایش نیروی اعمالی عمودی در حین رئومتر منجر به کاهش ضخامت لایه سرخور شد.

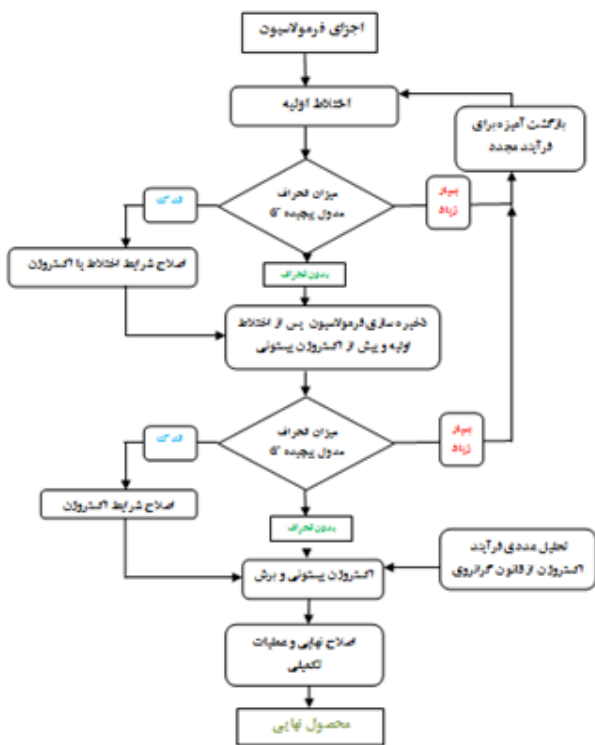
۳ کنترل کیفیت اختلاط

پاستور و همکاران دریافتند [۱۲، ۲۵] استفاده از مدول پیچیده و ارتباط آن با زمان و یا توان مصرفی در حین اختلاط ناپیوسته آمیزه سه‌پایه نیتروسولولز-نیتروگلیسرین-نیتروگوانیدین منجر به دستیابی به روشی کارآمد برای کنترل کیفیت آمیزه حاصل از اختلاط خواهد شد. آنان متوسط مدول پیچیده (Complex Modulus) ناحیه خطی، در آزمون جاروب دامنه (Amplitude Sweep) چندین نمونه اتفاقی را معیار مناسبی برای سنجش کیفیت اختلاط اعلام کردند. به‌عبارت روشن‌تر، خواص بالستیکی، فیزیکی و مکانیکی وابسته به کیفیت اختلاط بوده و قرارگرفتن در بازه مطلوب مدول پیچیده، تعیین‌کننده کیفیت اختلاط خواهد بود. این آمیزه سه‌پایه در واقع شامل ژلینگی زنجیرهای نیتروسولولز در حضور نیتروگلیسرین، نیتروگوانیدین و حلال‌ها و برخی افزودنی‌هاست که به‌صورت فیزیکی شبکه شده است. از مدول پیچیده حاصل از آزمون جاروب دامنه در ناحیه خطی برای کنترل کیفیت محصول سوخت دوپایه نیتروسولولز/نیتروگلیسرین نیز استفاده شد، شکل ۸ [۲۶]. بالاتر بودن مدول ذخیره از مدول اتلاف در آزمون جاروب بسامد نشان‌دهنده رفتار شبه‌جامد این سوخت دو پایه است.



شکل ۸ مدول ذخیره و اتلاف (بالا) و مدول و گرانیوی پیچیده (پایین) آمیزه پیشرانه دوپایه بر پایه نیتروسولولز و نیتروگلیسرین در آزمون جاروب دامنه [۲۶].

پیشنهاد پاستور و همکاران بر مبنای متوسط‌گیری از مدول پیچیده حاصل از چندین مورد نمونه‌گیری تصادفی آمیزه پیشرانه، در هر یک از مراحل تولید و محاسبه انحراف از میزان مطلوب، به‌عنوان معیار سنجش کیفیت اختلاط بود [۲۷]. به‌عبارت روشن‌تر، ثبت رفتار رئولوژیکی در هر یک از مراحل تولید آمیزه‌ای که



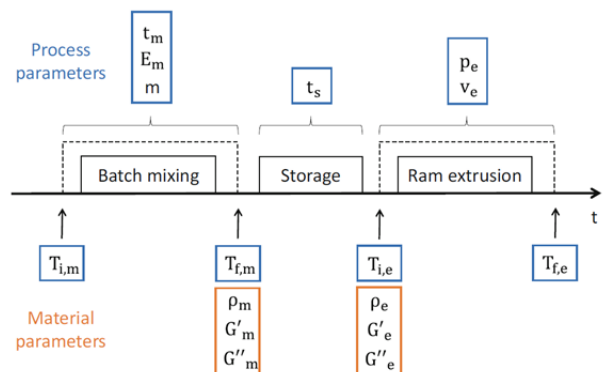
شکل ۱۰ طرح پیشنهادی بهبود فرایند تولید پیشرانه دوپایه با استفاده از مدول پیچیده [۲۶].

پیچیده و متغیرهای فرایندی، امکان کنترل فرایند در صورت مشاهده اختلاف اندک میان مدول پیچیده نمونه‌های تصادفی و نمونه‌های مطلوب امکان‌پذیر می‌شود. روابط تجربی در جدول ۱ نشان داده شد.

به بازه زمانی میان اختلاط اولیه و پیش از فرایند اکستروژن پیستونی، زمان ذخیره‌سازی اطلاق می‌شود. این زمان یک فرایند نبوده ولی به دلیل تبخیر حلال، موجب تغییر رفتار رئولوژی آمیزه می‌شود. پاستور و همکاران [۲۸] با استفاده از آزمون

جدول ۱ روابط تجربی میان متغیرهای فرایندی و مدول پیچیده.

متغیرها	معادله
رابطه مدول پیچیده و انرژی اختلاط در مخلوط کن	$G_m^* = 2.28 \cdot 10^6 - 202.38 \cdot E_m$
رابطه تغییرات مدول پیچیده و زمان ذخیره سازی	$\Delta G^* = \frac{1}{(1 + e^{1263.74 - ts/254.55})}$
رابطه مدول پیچیده و فشار اکستروژن	$P_e = 14.07 + 8.31 \cdot 10^{-5} \cdot G_e^*$



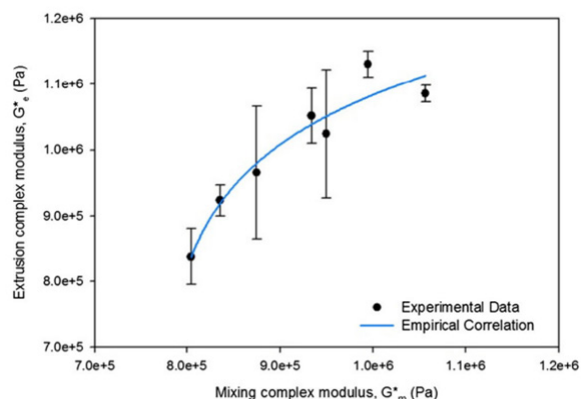
شکل ۹ متغیرهای موادی و فرایندی در کنترل کیفیت پیشرانه‌های بر پایه نیتروسولوز [۱۲].

تولید پیشرانه‌های بر پایه نیتروسولوز به روش اکستروژن پیستونی توسط پاستور و همکاران پیشنهاد شد، شکل ۹ [۱۲]. مراحل تولید شامل اختلاط اولیه در مخلوط‌کن، ذخیره‌سازی آمیزه و در نهایت اکستروژن پیستونی است. متغیرهای فرایندی آبی رنگ و متغیرهای موادی نارنجی رنگ هستند. متغیرهای فرایندی عبارتند از: زمان اختلاط اولیه در مخلوط‌کن t_m ، انرژی اعمالی بر آمیزه در مخلوط‌کن E_m ، وزن اختلاط m ، دمای اولیه پیش از اختلاط در مخلوط‌کن $T_{i,m}$ ، دمای پس از مخلوط‌کن $T_{f,m}$ ، زمان ذخیره‌سازی t_s ، فشار اکستروژن در حالت پایا P_e ، سرعت اکستروژن V_e ، دمای پیش از اکستروژن $T_{i,e}$ و دمای پس از اکستروژن $T_{f,e}$ متغیرهای چگالی و مدول ذخیره و اتلاف پس از اختلاط اولیه و پیش از اکستروژن موادی هستند. ترکیب مدول ذخیره و اتلاف و استفاده از مدول پیچیده در این روش به منظور افزایش سرعت عمل کفایت می‌کند [۱۲].

بر این اساس، طرح پیشنهادی به منظور بهینه‌سازی فرایند تولید پیشرانه دوپایه بر پایه اندازه‌گیری مدول پیچیده پیشنهاد شد، شکل ۱۰. در انتهای هر یک از مراحل اختلاط در مخلوط‌کن و ذخیره‌سازی، مقدار مدول پیچیده با مقادیر مطلوب مقایسه می‌شود. در صورت عدم اختلاف، آمیزه وارد فرایند بعدی می‌شود و در صورت اختلاف قابل توجه به مرحله قبل بازگردانده می‌شود. در صورت اختلاف اندک، شرایط فرایند در آن مرحله با استفاده از روابط تجربی میان مدول پیچیده و متغیرهای فرایندی اصلاح می‌شود، جدول ۱.

در واقع آنان تلاش کردند روابط تجربی میان انرژی اعمالی در مخلوط‌کن (Kneader)، زمان ذخیره‌سازی (Intermediate Storage Time) میان اختلاط و اکستروژن و فشار اعمالی در حین اکستروژن کوبه‌ای با مدول پیچیده در هر یک از این مراحل برقرار نمایند. با استفاده از این روابط تجربی میان مدول

در مشخصات زنجیر نیتروسولولز همچون جرم مولکولی یا میزان نیتراشه شدن حساس بوده و می‌توان آن را به‌عنوان اثر انگشت نیتروسولولز در کنترل کیفیت مواد اولیه در نظر گرفت. علاوه بر این محلول‌های غلیظ نیتروسولولز دارای تنش تسلیم بوده و با تبعیت از مدل هرشل-بالکی با افزایش غلظت نیتروسولولز توان آن به سمت یک میل می‌کند. رفتار رقیق‌شوندگی با زمان از دیگر مشخصات محلول‌های غلیظ نیتروسولولز است. شکست ساختار بلوری و رشته‌ای نیتروسولولز در حضور حلال و عامل نفوذکننده منجر به ژل شدن نیتروسولولز می‌شود. ژل شدن منجر به کاهش قابل توجه شیب منحنی جریان آمیزه‌های نیتروسولولز می‌شود. از دیگر موارد قابل توجه در بررسی آمیزه‌های پیش‌رانه بر پایه نیتروسولولز، مهاجرت زنجیرهای نیتروسولولز به سمت توده و تشکیل لایه نازک در نزدیکی دیواره رنومتر است. این پدیده که از آن به‌عنوان سرخوردگی در دیواره یاد می‌شود با اعمال نیروی عمودی در حین رنومتري و استفاده از صفحات شیاردار کاهش می‌یابد. بررسی منابع علمی نشان داد مدول پیچیده آزمون جاروب دامنه معیار مناسبی برای کنترل کیفیت بخش‌های مختلف تولید پیش‌رانه‌های برپایه نیتروسولولز است. بر این اساس میزان انحراف از مدول پیچیده تعیین‌کننده تغییر شرایط تولید در آن مرحله و بازگشت به مرحله قبل برای بازتولید است.



شکل ۱۱ تغییرات مدول پیچیده پس از اختلاط اولیه و مدول پیچیده پیش از اکستروژن با گذشت زمان ذخیره‌سازی فرمول‌های مختلف [۲۸].

جاروب دامنه، ارتباط میان توابع موادی در انتهای اختلاط اولیه و پیش از اکستروژن کوبه‌ای را اندازه‌گیری کردند، شکل ۱۱. این روش عمومی بوده و از آن می‌توان برای تهیه انواع پیش‌رانه‌های تک‌پایه و سه‌پایه و ... با روش‌های تولید مختلف استفاده کرد.

۴ نتیجه‌گیری

مرور منابع علمی نشان داد محلول‌های غلیظ نیتروسولولز رفتار شبه‌جامد نشان می‌دهند. آزمون جاروب بسامد به هرگونه تغییر

مراجع

1. Golubev A., Neshitova A., Singin P., Kuvshinova S., Burmistrov V., Koifman O., Plasticization of Cellulose Nitrate by 4-Nitroptalic Acid Esters, *Russian Journal of General Chemistry*, 87, 3086-3092, **2017**.
2. Kim S.T., Lim J.Y., Choi H.J., Hyun H., Solution Characteristics of Nitrocellulose, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12, 161-164, **2006**.
3. Kotter L.N., Groven L.J., Hansen Solubility Parameters of Nitrocellulose and Application Toward Printable Energetics, *Langmuir*, 38, 8766-8772, **2022**.
4. Mattar H., Baz Z., Saleh A., Shalaby A., Azzazy A.E., Salah H., Ismail I., Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications, *Water Energy Food Environ. J*, 3, 1-15, **2020**.
5. Sule R., Rivera G., Gomes A.V., Western Blotting (Immunoblotting): History, Theory, Uses, Protocol and Problems, *BioTechniques*, In Press, **2023**. DOI: 10.2144/btn-2022-0034
6. Fernández J.G., Almeida C.A., Fernández-Baldo M.A., Felici E., Raba J., Sanz M.I., Development of Nitrocellulose Membrane Filters Impregnated with Different Biosynthesized Silver Nanoparticles Applied to Water Purification, *Talanta*, 146, 237-243, **2016**.
7. Kuracina R., Szabová Z., Kosár L., Sahul M., Study into Influence of Different Types of Igniters on the Explosion Parameters of Dispersed Nitrocellulose Powder, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 83, 105017, **2023**.
8. Frem D., A Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants, *Journal of Aerospace Technology and Management*, 10, **2018**.
9. Carter R., Warren R., Extrusion Stresses, Die Swell, and Viscous Heating Effects in Double-Base Propellants, *Journal of Rheology*, 31, 151-173, **1987**.
10. Bobić N., Totovski L., Jelisavac L., Nikolić J., Bošnjakov M.R., Marković S., Drmanić S., The Gelatinization of Nitrocellulose by Primary Stabilizers, *Advanced Technologies*, 6, 31-37, **2017**.
11. Warren R., The Effect of Ageing and Annealing on the Physical Properties of Nitrocellulose Plasticized with Nitroglycerine, *Polymer*, 31, 861-868, **1990**.
12. Pastor J., Franco V., Moratilla P., Lopez-Garcia P., Modeling and Simulation in Industrial Engineering, Elsevier, 1-28, **2018**.
13. Warren R.C., Basic Rheology and Its Application to Nitrocellulose Propellant Processing by Screw Mix-Extruders, Department of Defence, *Defence Science and Technology Organisation*, 1990.
14. Dombe G., Mehilal D., Bhongale C., Singh P.P., Bhattacharya B., Application of Twin Screw Extrusion for Continuous Processing of Energetic Materials, *Central European Journal of Energetic Materials*, 12, 507-522, **2015**.
15. Hu Q., Gu H., Zhang H., Li C., Ying S., Xiao Z., Comparative Study on the Rheological Properties of Cellulose Acetate and Double-Base Propellant, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, In Press, **2023**. DOI:10.1002/prop.202300071.
16. Birinci E., Gevgilili H., Kalyon D.M., Greenberg B., Fair D.F., Perich A., Rheological Characterization of Nitrocellulose Gels, *Journal of Energetic Materials*, 24, 247-269, **2006**.
17. Solovov R., Kazberova A., Ershov B., Special Aspects of Nitrocellulose Molar Mass Determination by Dynamic Light Scattering, *Polymers*, 15, 263, **2023**.
18. Baker F., Healey M., Privett G., The Rheological Properties of Plasticized Nitrocellulose as a Function of Nitrocellulose Precursor, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 13, 99-102, **1988**.
19. Warren R., The Effect of Liquid Crystal Structure on the Rheological Properties of Nitrocellulose-Dimethylacetamide Solutions, *Rheologica acta*, 23, 544-547, **1984**.
20. Baker F., Carter R., Warren R., The Rheological Assessment of Propellants, in *Rheology Applications*, 3, 591-596, **1980**.
21. Mao C.F., Chen C.H., Thermoreversible Gelation of Nitrocellulose Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 4000-4008, **2003**.
22. Martinez-Pastor J., Franco P., Ramirez-Fernandez F.J., Rheological Characterization of Energetic Materials by Rotational Testing Techniques. in *Engineering Systems Design and Analysis*, American Society of Mechanical Engineers, Copenhagen, Denmark, **2014**.
23. Chin R.J., Lai S.H., Ibrahim S., Wan Jaafar W.Z., Factors Affect Wall Slip: Particle Size, Concentration, and Temperature, *Applied Rheology*, 28, 201815775, **2018**.
24. Kalyon D.M., An Overview of the Rheological Behavior and Characterization of Energetic Formulations: Ramifications on Safety and Product Quality, *Journal of Energetic Materials*, 24, 213-245, **2006**.
25. Pastor J., Ramirez P.F., Lopez-Garcia P., Experimental Analysis of Rheological Behaviour of a Multi-Base Energetic Material During Non-Continuous Mixing, *Procedia Engineer-*

ing, 132, 366-372, **2015**.

26. Martinez-Pastor J., Franco P., Franco-Menchon J., Optimization of Extrusion Process of Double-Base Propellants from Their Rheological Properties, *International Journal of Material Forming*, 12, 307-320, **2019**.

27. Martinez-Pastor J., Franco P., Ramirez F., Lopez-Garcia P., Experimental Analysis of Rheological Behaviour of a Multi-

Base Energetic Material During Conventional Extrusion, *Procedia Engineering*, 132, 373-380, **2015**.

28. Martinez-Pastor J., Franco P., Ramirez F.J., Lopez-Garcia P.J., Influence of Rheological Behaviour on Extrusion Parameters During Non-Continuous Extrusion of Multi-Base Propellants, *International Journal of Material Forming*, 11, 87-99, **2018**.

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های فلز-آلی،
چارچوب‌های آلی کووالانسی،
چندسازه‌ی MOF@COF

چندسازه‌های حاوی چارچوب‌های فلز-آلی / چارچوب‌های آلی-کووالانسی: مروری بر روش‌های ساخت و کاربردها

مرضیه کاویان، میلاد غنی*

مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده ...

در دهه‌های گذشته، مواد متخلخل توجه زیادی را در فیزیک، شیمی و علم مواد به خودشان جلب کرده‌اند. در میان ترکیبات مختلف، چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Organic Frameworks, MOFs) و چارچوب‌های آلی کووالانسی (Covalent Organic Frameworks, COFs)، به‌عنوان مواد متخلخل بلوری، با سرعت بسیار بالایی توسعه یافتند. MOFها زیرگروهی از ترکیبات متخلخل محسوب می‌شوند که در آن‌ها، لیگاندهای آلی به همراه کاتیون‌های فلزی به یکدیگر متصل هستند. COFها مواد جامد آلی دو یا سه‌بعدی با ساختارهای گسترده هستند که در آن بلوک‌های سازنده توسط پیوندهای کووالانسی قوی به هم متصل هستند. این ترکیبات دارای مزایای منحصر به فردی از جمله ساختارهای کاملاً تعریف‌شده و قابل تنظیم، سطح بزرگ، تخلخل بالا و سهولت اصلاح چارچوب هستند که آن‌ها را به بسترهای میزبان ایده‌آلی برای مهمانان مختلف از جمله پلیمرها، نانوذرات اکسید فلزی و نیمه‌هادی‌ها برای ایجاد چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF تبدیل می‌کند. چندسازه‌ها نسبت به ترکیبات تک‌جزئی، همیشه خواص جدیدی را نشان می‌دهند که ناشی از اثرات هم‌افزایی آن‌ها است. بنابراین، برای بهبود بیشتر عملکرد و گسترش کاربردهای آن‌ها، تلاش‌های زیادی برای طراحی و ساخت انواع چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF انجام شده است. از این رو، در این مطالعه ادغام MOFها و COFها، روش‌های ساخت آن‌ها و نیز کاربردهای این چندسازه‌ها، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

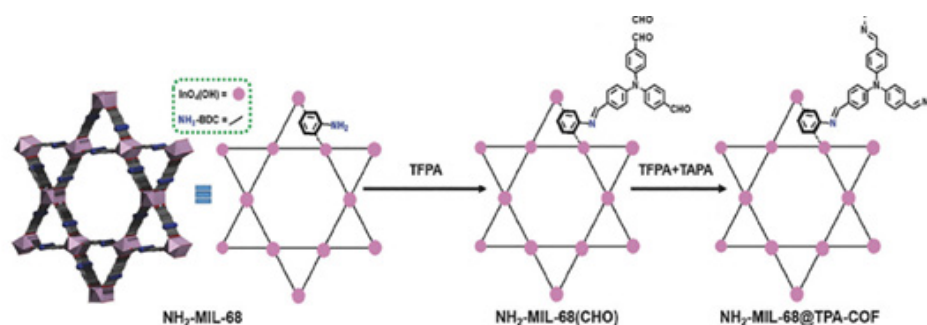
از زمانی که مفهوم MOFs در سال ۱۹۹۰ و اولین COFs در سال ۲۰۰۵ توسط یاغی و همکاران گزارش شد، هر دو چارچوب با سرعت فوق‌العاده‌ای در حال توسعه هستند و به دو ستون مهم در شیمی تبدیل شدند [۲ و ۱]. تا کنون، بیش از ۸۰۰۰۰ چارچوب فلز-آلی با بیش از ۲۰۰۰ توپولوژی مختلف و ۵۰۰ چارچوب آلی کووالانسی با بیش از ۱۸ توپولوژی مختلف گزارش شده است. به دلیل تنوع ساختاری و قابلیت تنظیم، هر دو MOF و COF بسترهای مولکولی میزبان ایده‌آلی برای ادغام مهمانان مختلف از جمله پلیمرها، نانوذرات اکسید فلزی و نیمه‌هادی در ساختارهای آلی منظم برای ایجاد چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF هستند [۳]. نکته‌ی جالب توجه این است، هنگامی که چندسازه‌ها با مواد تک‌جزئی مقایسه می‌شوند، خواص MOF و COF همیشه به‌طور چشمگیری افزایش یافته یا خواص جدیدی را نشان می‌دهند که از اثرات هم‌افزایی آن‌ها به دست می‌آیند. در چند دهه گذشته، مواد متخلخل پیشرفته متنوعی متشکل از مواد معدنی و آلی، مانند زئولیت‌ها [۴]، پلیمرهای آلی متخلخل [۵]، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) [۶] و چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) [۷] به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌های علمی و فناوری مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان آن‌ها، MOFها و COFها، به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از مواد متخلخل با نظم نوظهور و پررونق، از زمانی که برای اولین بار کشف شدند، توجه تحقیقاتی گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۸]. MOFها زیرگروهی از ترکیبات متخلخل محسوب می‌شوند که در آن‌ها، لیگاند‌های آلی به‌همراه کاتیون‌های فلزی به یکدیگر متصل هستند. این ترکیبات اولین بار، توسط یاغی و همکاران در سال ۱۹۹۵ معرفی شدند [۹]. در طول دهه گذشته، MOFها به دلیل ویژگی‌های ساختاری جذاب آن‌ها مانند متخلخل بودن، سطح زیاد و پایداری حرارتی، وجود یون‌های فلزی مرکزی، وجود پیونددهنده‌ها و عامل‌دارشدن یا اصلاح آن‌ها با سایر ترکیبات از جمله آمین‌ها، الکل‌ها، آلدهیدها و غیره به‌عنوان انواع جدیدی از مواد جاذب برای فنون مختلف آماده‌سازی نمونه به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفتند. تاکنون انواع زیادی از این ترکیبات، دارای فلزات مختلف از جمله Zn, Cr, Cu, Fe و AI سنتز شدند. این مواد به دلیل ویژگی‌های منحصره‌فردی که دارند، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله: ساخت کاتالیزورها، ذخیره گاز و غیره پیدا کرده‌اند [۱۰]. COFها مواد جامد آلی دو یا سه‌بعدی با ساختارهای گسترده هستند که در آن بلوک‌های سازنده توسط پیوندهای کووالانسی قوی به هم متصل هستند. این زمینه تحقیقاتی به تازگی در سال

۲۰۰۵ توسط یاغی و همکاران ظهور کرده است [۱۱]. این ترکیبات، متخلخل و بلوری بوده و از عناصر سبک H, B, C, N, O ساخته شده‌اند. از ویژگی‌های آن‌ها می‌توان به متخلخل بودن، اندازه‌ی منافذ یکنواخت، اندازه‌ی حفره‌های قابل تنظیم و چگالی کم اشاره کرد که موجب شده است این چارچوب‌ها کاربردهای متنوعی پیدا کنند [۱۱].

اخیراً به‌منظور افزایش خواص مواد منفرد اصلی، توجه فزاینده‌ای به سوی ترکیب اجزا برای به‌دست‌آوردن چندسازه‌ها، جلب شده است که می‌تواند خواص فیزیکی و شیمیایی و عملکرد اجزای جداگانه را ترکیب کند. در حال حاضر، تمرکز حجم زیادی از مطالعات روی MOFها، از سنتز اولیه به تحقیق در مورد عملکرد و کاربردهای آن‌ها تغییر کرده است [۱۲]. با این حال، MOFها هنوز هم به دلیل برخی نقص‌های ذاتی، دامنه کاربرد نسبتاً محدودی دارند. از محدودیت‌های MOF می‌توان به پایداری شیمیایی پایین در بسیاری از حلال‌ها و در بعضی از شرایط (محیط اسیدی و بازی)، تکرارپذیری کم و گزینش‌پذیری کم آن‌ها اشاره کرد. برای غلبه بر این مشکلات، محققان شروع به ترکیب MOFها با سایر مواد کاربردی برای تهیه چندسازه‌هایی مانند MOFs/سیلیکا، MOFs/پلیمرها، MOFs/آنزیم‌ها و MOFs/مواد کربنی کردند [۱۳-۱۵]. در مقایسه با MOFها، COFها همچنین دارای محدودیت‌های ذاتی مانند نامحلول بودن و پراکندگی ضعیف پودرهای COF میکروبلوری در اکثر حلال‌ها هستند. اما از آنجایی که COFها، ساختارهای فیزیکی پایدارتری دارند و در محیط‌های اسیدی و بازی قابل نگهداری بوده و پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند، با ادغام این دو چارچوب می‌توان بر محدودیت‌های آن‌ها غلبه کرد. به‌عنوان مثال در برخی موارد، وجود نانوذرات مغناطیسی می‌تواند منافذ MOFها را مسدود کرده، ظرفیت جذب و عملکرد آن‌ها را کاهش دهد. بنابراین، اصلاح سطح MOFهای مغناطیسی با استفاده از COFهایی با پایداری، مساحت سطح و ظرفیت جذب بالا می‌تواند این مشکل را برطرف کند. در نتیجه، برای به حداکثر رساندن ویژگی‌های ذاتی آن‌ها و اعطای عملکردهای اضافی، ادغام مواد MOF و COF به‌منظور ایجاد اثر هم‌افزایی، راهبردی مناسب است. از این رو، چندسازه‌های MOF@COF از سال ۲۰۱۶ در حال توسعه هستند [۱۶]. در ادامه بر بررسی روش‌های ادغام این مواد پرداخته خواهد شد.

۲ ادغام MOFs و COFs

تهیه چندسازه‌های MOF@COF عمدتاً به پیوندهای کووالانسی مانند پیوندهای ایمین، پیوندهای آمیدی و پیوندهای



شکل ۱ روش تهیه چندسازه‌های MOF@COF [۱۷].

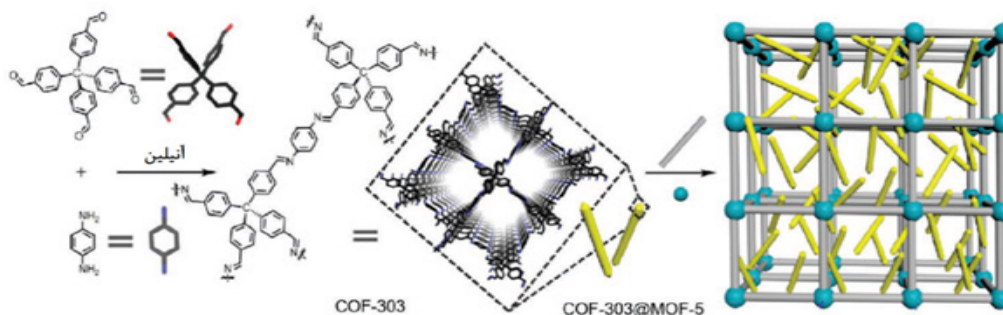
غیرکروالانسی ایجاد می‌شود. برای مثال، ژو و همکارانش مفهوم سنتز مدولار را از ادغام MOF و COF گسترش دادند [۱۸]. ژو و همکاران، روش سنتز جدیدی ایجاد کردند که می‌تواند بلوک‌های ساختمانی ساده را به روبناهای پیچیده پیوند دهد. به‌طور خاص، COF-303 به‌عنوان بستر مدولار برای رشد MOF-5 انتخاب شد (شکل ۲). جالب توجه است که ظاهر دانه‌های COF تأثیر زیادی بر هسته و رشد MOF-5 داشت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) نشان دادند که COF-303@MOF-5 سنتز شده، مورفولوژی مکعبی با سطح لایه‌ای منظم را نشان می‌دهد.

- واکنش پل بین COF و MOF (MOF+COF)، که توسط پیوندهای آمیدی به هم مرتبط می‌شوند. در این روش، ابتدا ترکیبات MOF و COF جداگانه سنتز شده، سپس توسط پیوندهای آمیدی به یکدیگر متصل می‌شوند. ساخت MOF+COF را می‌توان با واکنش پل پس از سنتز جداگانه ترکیبات MOF و COF به‌دست آورد. در سال ۲۰۱۸، چندسازه‌ی جدید MOF+COF با موفقیت از طریق پیوندهای آمیدی تهیه شد. ژو و همکارانش روش جدیدی را بر اساس اصلاح کووالانسی پساسنتزی برای ساخت چندسازه‌ی متخلخل MOF@COF گزارش کردند (شکل ۳) [۱۹]. NH₂-MIL-125 (Ti)

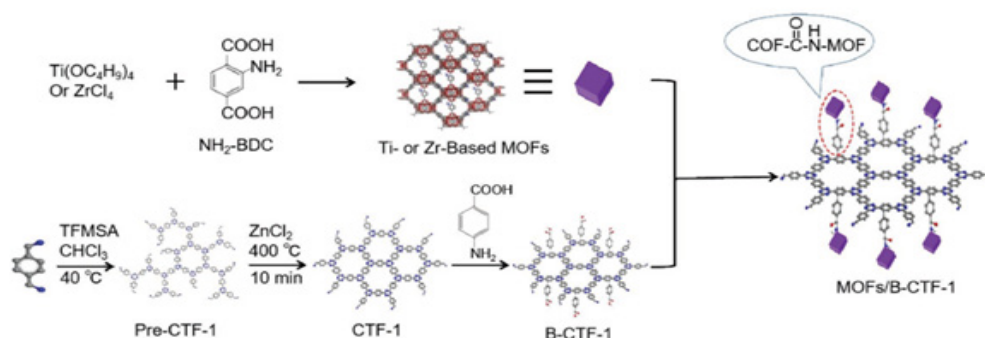
کتوردیناسیون یا پیوندهای غیرکروالانسی مانند برهمکنش π - π بین MOFs و COFها متکی است. روش ساخت فعلی چندسازه‌های MOF@COF را می‌توان با توجه به ساختار آن‌ها به سه نوع طبقه بندی کرد:

- COF رشد یافته بر روی MOF (MOF@COF)، که عمدتاً توسط پیوندهای ایمین، به هم مرتبط می‌شوند. این روش، رایج‌ترین روش برای تهیه چندسازه‌های MOF@COF بوده است. اولین نمونه استفاده از MOFها به‌عنوان بستر رشد COF، توسط ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ گزارش شد [۱۷]. یک MOF معمولی (NH₂-MIL-68) به‌علت پایداری حرارتی و شیمیایی عالی آن تحت شرایط مختلف تجربی، به‌عنوان بستر انتخاب شد. علاوه بر این، گروه‌های عاملی آمین در NH₂-MIL-68 امکان رشد بیشتر COF را فراهم کردند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، چندسازه‌ی جدید NH₂-MIL-68@TPA-COF با بلورینگی بالا با موفقیت از طریق اصلاح دو مرحله‌ای سنتز شد.

- MOF رشد یافته بر روی COF (COF@MOF). به همین ترتیب، COF می‌تواند به‌عنوان بستری برای رشد MOFها برای سنتز چندسازه‌های MOF@MOF عمل کند که چندسازه‌ی حاصل توسط پیوندهای کتوردیناسیون و پیوندهای



شکل ۲ روش تهیه چندسازه‌های COF@MOF [۱۸].



شکل ۳ روش تهیه چندسازه‌ی MOF+COF [۱۹].

دارای گروه عاملی آمین به دلیل پایداری بالا و سهولت تغییرات شیمیایی بیشتر به عنوان هدف انتخاب شد. CTF-1 به دلیل مقاومت خوب آن‌ها در برابر آب و حلال‌های آلی برای تثبیت نانوذرات MOF انتخاب شد. سطح COF-1 با ۴-آمینو بنزوئیک اسید عامل‌دار شد. واکنش پل بین MOFs و CTF-1 عامل‌دار شده با بنزوئیک اسید برای تشکیل چندسازه‌ی MOF+CTF-1 صورت گرفت.

۳ کاربردها

توسعه چندسازه‌های MOF@COF با توجه به بلوک‌های ساختمانی متنوع و قابل طراحی و به دلیل مساحت سطح بالا و ویژگی‌های آسان برای اصلاح، پیشرفت قابل توجهی داشته و در موارد زیادی استفاده شده که از کاربردهای آن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۳-۱ نور کاتالیزگر

چندسازه‌های MOF/COF دارای مزایای منحصربه‌فرد برای ساختارهای متنوع و قابل طراحی برای بهینه‌سازی عملکرد فنورکاتالیزگر هستند. کانال‌های متخلخل منحصربه‌فرد می‌توانند سرعت واکنش کاتالیزوری را تسریع کنند. اولین چندسازه‌ی هسته-پوسته MOF@COF توسط ژانگ و همکارانش سنتز شد (شکل ۱) [۱۷].

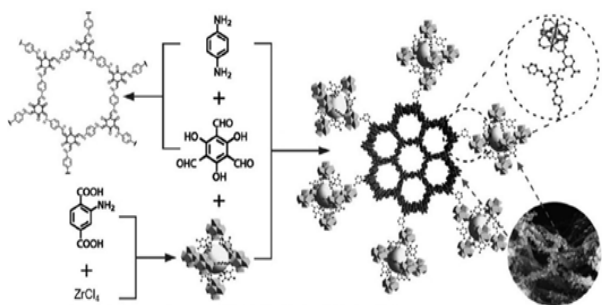
به منظور بهبود بیشتر عملکرد نورکاتالیزگر چندسازه‌های MOF@COF، کای و همکارانش مجموعه‌ای از نورکاتالیزگرهای MOF@COF را با واحدهای COF نورفعال بالا گزارش کردند [۲۰].

۳-۲ واکنش تکامل هیدروژن نور کاتالیزگر

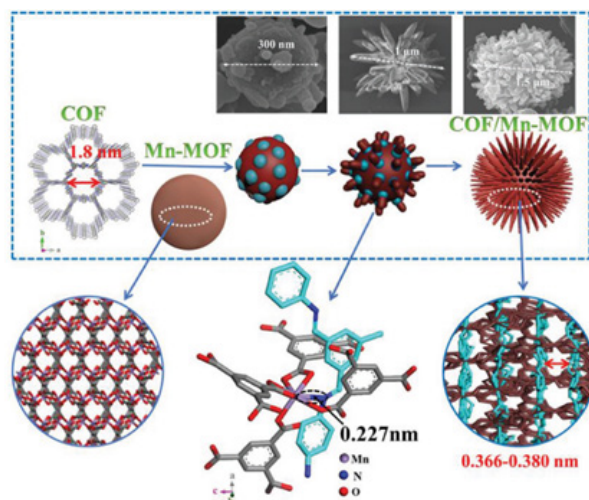
(Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction, HE)
پیوند کووالانسی به عنوان پیونددهنده‌ای پایدار بین اجزای

۳-۳ کاتالیزور واکنش آلی

ساختار متخلخل و قابل طراحی MOFs و COFs به عنوان کاتالیزور نیز در ارتقای برخی از واکنش‌های آلی، بالقوه بود. فلزات نجیب فعالیت خاصی برای کاتالیز دارند. برای بهبود



شکل ۴ طرح‌واره سنتز چندسازه‌ی NH₂-Uio-66@TpPa-1-COF [۲۱].

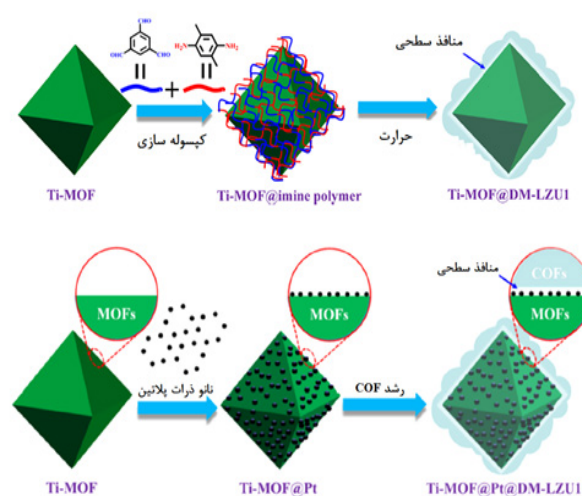


شکل ۶ طرح‌واره فرایند تهیه چندسازه‌ی COF@Mn-MOF [۲۳].

چندسازه‌ی ناشی از کثوردیناسیون COF مبتنی بر ایمین و MOF مبتنی بر منگنز (COF@Mn-MOF) را گزارش کردند [۲۳]. پیوند Mn-N نقش مهمی در تشکیل ساختار به هم پیوسته ایفا می‌کند (شکل ۶). اثر هم‌افزایی قوی بین MOF و COF به COF@Mn-MOF عملکردی عالی به منظور ذخیره‌سازی انرژی اعطا کرد. این پژوهش، موقعیتی برای دستیابی به چندسازه‌های امیدوارکننده‌تر با تنظیم ساختاری در سطح مولکولی، طراحی مورفولوژی در اندازه نانو/میکرو و بهینه‌سازی خواص ارائه کرد.

۳-۵ جذب آلودگی

فلزات سنگین، رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی، آلاینده‌های اصلی تولید صنعتی بوده‌اند و برای منابع آب شیرین مضر هستند. جذب سطحی به دلیل بازده بالا، عملیات آسان و هزینه کم به عنوان روشی سبز در حذف این آلاینده‌ها در نظر گرفته شده است. ساختار منافذ چندسازه‌های MOF@COF مزیت منحصربه‌فردی در جذب آلودگی ایجاد می‌کند. دشتیان و همکارانش چندسازه‌ی جدید MOF-5@COF برای حذف سریع و کارآمد هم‌زمان رنگ‌های کاتیونی اورامین O (AO) و رودامین B (RB) ایجاد کردند [۲۴]. ساختار مکعبی MOF-5 به همراه شکل منظم و کروی در اندازه نانو COF مزیت منحصربه‌فرد برای M5C آماده شده فراهم می‌کند. مسیر آماده‌سازی دقیق در شکل ۷ نشان داده شده است. آزمایش جذب نشان داد که MOF-5@COF در حذف رنگ‌های کاتیونی AO و RB از طریق برهم‌کنش‌های هم‌افزایی متعدد مانند برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، برهم‌کنش‌های اسید-باز لوئیس و برهم‌کنش‌های π - π مؤثر

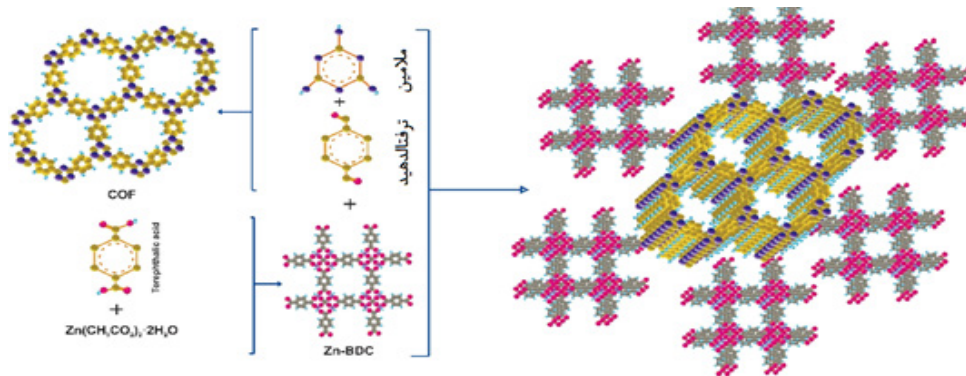


شکل ۵ طرح‌واره آماده‌سازی Ti-MOF@Pt@DM-LZU1 [۲۲].

بیشتر بازده کاتالیزوری، چندسازه‌های چارچوب فلز-آلی/فلز/چارچوب آلی کووالانسی (MOF@Metal@COF) با ساختار ساندویچی نیز توسعه یافته‌اند. کیم و همکاران نانوراکتوری با منافذ سطحی و ترشوندگی سطحی کنترل‌شده به عنوان نورکاتالیزگر برای هیدروژن‌دار کردن استایرن ایجاد کردند [۲۲]. برای به‌دست‌آوردن چندسازه‌ی Ti-MOF@DM-LZU1 از روش دوم‌مرحله‌ای استفاده شد. به‌طور مشابه، Ti-MOF@Pt@DM-LZU1 با جایگزین Ti-MOF به عنوان بلوک ساختمانی شد، به دست آمد (شکل ۵). نانوذرات پلاتین در منافذ سطحی بین Ti-MOF و DM-LZU1 محصور شدند. حضور پلاتین، جداسازی بار Ti-MOF را افزایش داد و ساختار متخلخل آب‌گریز DM-LZU1 به غنی‌سازی واکنش‌دهنده کمک کرد. هیدروژن‌دار کردن استایرن تحت تابش نور مرئی برای ارزیابی فعالیت نورکاتالیزگر Ti-MOF@Pt و DM-LZU1 انجام شد. نتایج نشان داد که منافذ سطحی که به عنوان نانوراکتور عمل می‌کنند، انتقال الکترون‌ها و جرم را بین نانوذرات پلاتین و واکنش‌دهنده‌ها افزایش می‌دهند.

۳-۴ ذخیره انرژی

در سال‌های اخیر، تحقیقات در مورد تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی به دلیل افزایش تقاضای انرژی و تخریب محیط‌زیست جهانی به‌طور تصاعدی رشد کرده است. بنابراین، ادغام دو ترکیب COF و MOF برای به دست آوردن حداکثر عملکرد بسیار مطلوب است. با توجه به اینکه گروه‌های آلی COF ممکن است با یون‌های فلزی MOF کثوردینه شوند، وانگ و همکارانش



شکل ۷ تصویر گرافیکی سنتز چندسازه‌ی MOF-5@COF [۲۴].

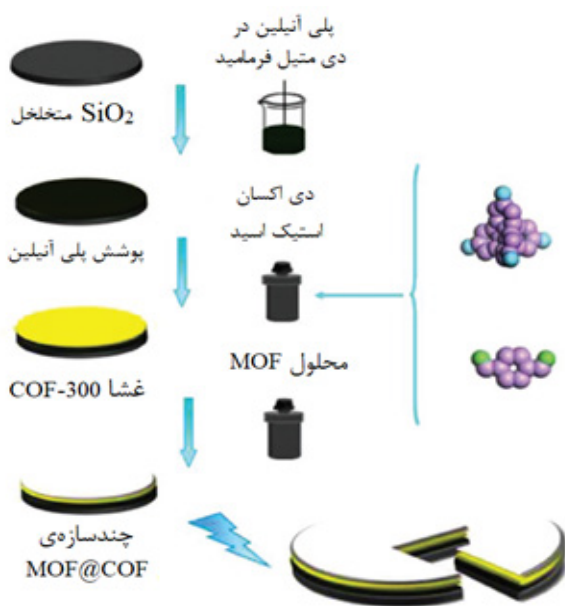
۳-۷ حسگرها

گرایش به سمت محصولات مراقبت شخصی و جایگزین‌های سازگار با محیط‌زیست باعث رونق تحقیقات حسگرها شده است. ساختار مسطح منحصربه‌فرد، سطح ویژه قابل‌توجه و پیوند هیدروژنی MOFها و COFها باعث افزایش کارایی و افزایش سطح تماس می‌شود. ژانگ و همکارانش بستر آبتاحسگر فوق‌حساس جدید را بر اساس تهیه‌ی چندسازه‌ی MOF@COF برای تعیین باقیمانده آنتی‌بیوتیک در نمونه‌های واقعی گزارش کردند [۲۶]. شکل ۹ ساخت نانوساختار دولایه Co-MOF@TPN-COF را نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه بالا و گروه‌های غنی از نیتروژن Co-MOF@TPN-COF سنتز شده، علت جذب عالی آن است. نتایج نشان دادند که آبتاحسگر

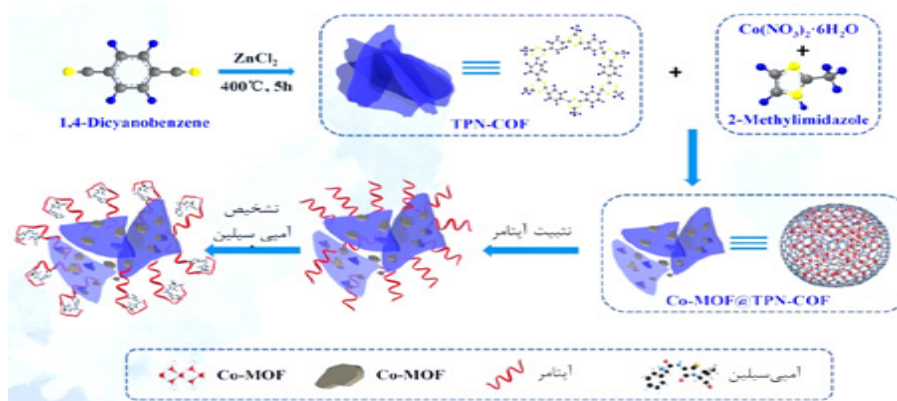
بازده جذب قوی چندسازه‌های MOF@COF را می‌توان به تشکیل پیوندهای آمیدی بین COF و MOFs نسبت داد که باعث بهبود پایداری جاذب شد.

۳-۶ جداسازی گاز

فرایندهای جداسازی غشایی به‌دلیل بازده بالا، هزینه‌های انرژی کم و بهره‌برداری آسان، توجه زیادی را از سوی صنعت پتروشیمی به خود جلب کرده است. اخیراً، به‌دلیل تنوع ساختاری، اندازه منافذ یکنواخت، اندازه‌ی حفره‌های قابل‌تنظیم و ویژگی‌های جداسازی عالی، علاقه فزاینده‌ای به توسعه MOF و COF به‌عنوان غشا وجود داشته است. غشاهای مبتنی بر MOF و COF نامزد ایده‌آلی در زمینه غشا برای جداسازی گاز برای غلبه بر گزینش‌پذیری ضعیف، پایداری ناکافی و عدم آرایش منافذ منظم غشاهای پلیمری سنتی در نظر گرفته شدند. روش ایده‌آل برای حل این مشکلات، ساخت غشا با استفاده از چندسازه‌های دارای ساختارهای متخلخل بود. از این رو، کیو و همکاران با موفقیت اولین غشای COF@MOF را با استفاده از MOF سه‌بعدی آماده کردند [۲۵]. MOF سه‌بعدی طراحی شده، محل‌های اتصال را در امتداد جهت عمودی برای قرار گرفتن بلوک‌های سازنده COF دوبعدی فراهم می‌کند. مکان‌های فلزی غیراشباع روی سطح فیلم UiO-66 نقش حیاتی در رشد فیلم دوبعدی H₂P-DHPH در بالای لایه UiO-66 ایفا کردند (شکل ۸). نفوذ گاز نشان داد که اندازه منافذ UiO-66 (۱ nm) و H₂P-DHPH COF (۲/۵ nm) بسیار بزرگ‌تر از قطر جنبشی H₂ (۰/۳۳ nm) و CO₂ (۰/۳۳ nm) بود. در نتیجه، انتقال گازها در غشای چندسازه توسط سازوکار انتشار محلول کنترل می‌شد. توجه به این نکته مهم بود که هم‌افزایی بین MOF و COF غشای تهیه‌شده منجر به نفوذپذیری فوق‌العاده بالای H₂ و CO₂ شد که به‌طور قابل‌توجهی از غشاهای پلیمری پیشی گرفت.



شکل ۸ طرح‌واره ساخت غشاهای COF@MOF.



شکل ۹ طرح‌واره ساخت آپتاسگر مبتنی بر Co-MOF@TPN-COF برای تشخیص آمپی‌سیلین [۲۶].

اندامک‌های مصنوعی و حتی سلول‌های مصنوعی را گسترش داده است.

۳-۹ جذب و جداسازی

جذب و جداسازی ارتباط نزدیکی با حفاظت از محیط‌زیست و استفاده از انرژی در جامعه انسانی دارد. به‌عنوان مثال، ذخیره‌سازی گاز و مایع برای استفاده گسترده از انرژی پاک ضروری است. علاوه بر این، جداسازی، به‌ویژه برای جداسازی دی‌اکسیدکربن (CO_2) از مخلوط‌های متنوعی از جمله H_2 ، N_2 ، CO و CH_4 برای کاهش اثر گلخانه‌ای بسیار مهم است. فناوری‌های ذخیره‌سازی و جداسازی سنتی به انرژی و سرمایه زیادی نیاز دارند. در مقابل، مواد متخلخل بلوری مانند MOF و COF به‌دلیل مزایای ذکرشده، به‌عنوان گزینه‌های امیدوارکننده برای جذب و جداسازی آشکار شده‌اند. به‌عنوان مثال، چندسازه‌های MOF@COF به‌عنوان استخراج‌کننده‌های فاز جامد یا جاذب برای تصفیه آلاینده‌های مختلف صنعتی مورد استفاده قرار گرفتند.

۴ نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

MOFها و COFها، به‌عنوان دو ماده متخلخل بلوری نوظهور،

مبتنی Co-MOF@TPN-COF دارای حد تشخیص بسیار پایین (0.217 fg mL^{-1}) بود. همچنین، آپتاسگر پیشنهادی دارای گزینش‌پذیری، تکرارپذیری، پایداری و تجدیدپذیری عالی بود. بنابراین، آپتاسگر مبتنی بر Co-MOF@TPN-COF پیشنهادی پتانسیل زیادی برای کاربرد در زمینه بهداشت مواد غذایی دارد.

۳-۸ کاربردهای زیستی

اخیراً چندسازه‌ی MOF@COF به‌تدریج شروع به استفاده در کاربردهای زیستی کرده‌اند. در سال ۲۰۲۰، چن و همکارانش روشی برای ساخت کپسول‌های COF توخالی برای کپسوله‌سازی آنزیمی با استفاده از MOFs به‌عنوان الگو گزارش کردند (شکل ۱۰) [۲۷]. به‌طور خاص، زیست‌درشت‌مولکول‌ها ابتدا در داخل MOFهای قابل‌هضم از طریق کپسوله‌سازی درجا محصور شدند تا سامانه‌های زیست‌ماکرومولکول MOF@ را تشکیل دهند. این چندسازه می‌تواند بیشتر به‌عنوان الگوی رشد ساختارهای پوسته COF عمل کند. در نهایت، هسته‌های MOF برای آزاد کردن زیست‌درشت‌مولکول‌های گره‌خورده در داخل کپسول توخالی COF هضم شدند. این روش، بیوراکتورهای COF با کارایی بالا را ارائه می‌دهد که می‌تواند آزادی ساختاری آنزیم را حفظ کرده و آنزیم را تثبیت کند. این کار امکانات ساخت میکرو دستگاه‌ها،



شکل ۱۰ تهیه کپسول زیست‌درشت‌مولکول MOF@COF با میکرو محیط مناسب برای آنزیم‌ها [۲۷].

توسعه این چندسازه‌ها وجود دارد. توسعه انواع بیشتری از مواد MOFs برای سنتز چندسازه‌های MOF@COF ضروری است. در حال حاضر، چندسازه‌های MOF@COF گزارش شده عمدتاً با MOFها به‌عنوان هسته یا میزبان تهیه می‌شوند. در حالی کاربرد COFها در بسیاری از ترکیبات هدف به‌دلیل گزینش‌پذیری محدود و آب‌گریزی ذاتی آن‌ها محدود است. بنابراین، توسعه چندسازه‌های COF@MOF برای بهبود عیوب COF لازم است. با توجه به پیچیده‌تر شدن ساختار چندسازه‌های MOF@COF، مطالعات در مورد سازوکارهای عمل بین آن‌ها و گونه‌های هدف بسیار محدود است. بنابراین، شبیه‌سازی‌های محاسباتی و ابزارهای توصیفی پیشرفته را می‌توان برای نشان دادن نقش اجزای جداگانه و سازوکارهای خاص در کاربردهای پیچیده مورد استفاده قرار داد. بدین ترتیب، انواع مختلف چندسازه‌های MOF@COF را می‌توان بهتر هدایت کرد و برای رفع نیازهای واقعی در کاربردهای مختلف طراحی کرد. در نهایت، توسعه و کاربرد این چندسازه‌ها هنوز در مرحله اولیه خود بوده و لازم است که از آن‌ها در کاربردهای تجزیه‌ای بیشتر استفاده شود.

به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری و ویژگی‌های غالب، به سرعت توسعه یافتند. با این حال، آن‌ها به‌دلیل برخی از کمبودهای ذاتی خود نمی‌توانند نیازهای خاص حوزه‌های مختلف را به‌صورت جداگانه برآورده کنند. بنابراین، برای بهبود کاربردهای بالقوه اکثر MOFها و COFها، بسیاری از چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF توسعه پیدا کردند. چندسازه‌های به‌دست‌آمده نه تنها دارای ویژگی‌های ساختاری اجزای اصلی هستند، بلکه اغلب ویژگی‌های جدید غیرمنتظره‌ای را به‌دلیل اثرات هم‌افزایی بین اجزا نشان می‌دهند. در نتیجه به‌طورگسترده‌ای در شیمی تجزیه و سایر زمینه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکنون، بسیاری از چندسازه‌های مبتنی بر COFs و MOFs برای کاربرد کاتالیز، جذب و جداسازی، ذخیره انرژی و غیره ساخته شدند. با این وجود، کاربرد این چندسازه‌ها به‌ویژه در شیمی تجزیه هنوز در مراحل ابتدایی بوده و تحقیقات بیشتری برای بهره‌برداری کامل از پتانسیل آن‌ها مورد نیاز است. اگرچه ظهور چندسازه‌های MOF@COF به‌طور قابل توجهی باعث توسعه مواد متخلخل شده است، هنوز چالش‌هایی در

مراجع

- Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'Keeffe M., Matzger A. J., & Yaghi O. M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science*, 310, 1166-1170, **2005**.
- Lyu H., Ji, Z., Wuttke S., & Yaghi O. M., Digital Reticular Chemistry, *Chem*, 6, 2219-2241, **2020**.
- Ding M., Flaig R. W., Jiang H. L., & Yaghi O. M., Carbon Capture and Conversion Using Metal-organic Frameworks and MOF-based Materials, *Chemical Society Reviews*, 48, 2783-2828, **2019**.
- Cai G., Yan P., Zhang L., Zhou H. C., & Jiang H. L., Metal-organic Framework-based Hierarchically Porous Materials: Synthesis and Applications, *Chemical Reviews*, 121, 12278-12326, **2021**.
- Tian Y., & Zhu G., Porous Aromatic Frameworks (PAFs), *Chemical Reviews*, 120, 8934-8986, **2020**.
- Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., & Yaghi O. M., The Chemistry and Applications of Metal-organic Frameworks, *Science*, 341, 1230444, **2013**.
- Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K. T., Li Z., & Jiang D., Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions, *Chemical Reviews*, 120, 8814-8933, **2020**.
- Dong J., Tan C., Zhang K., Liu Y., Low P. J., Jiang J., & Cui Y., Chiral NH-controlled Supramolecular Metallacycles, *Journal of the American Chemical Society*, 139, 1554-1564, **2017**.
- Yaghi O. M., & Li, H., Hydrothermal Synthesis of a metal-organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 10401-10402, **1995**.
- Chowdhury P., Bikina C., & Gumma S., Gas Adsorption Properties of the Chromium-based Metal Organic Framework MIL-101, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 6616-6621, **2009**.
- Ding S.Y., & Wang W., Covalent Organic Frameworks (COFs): From Design to Applications, *Chemical Society Reviews*, 42, 548-568, **2013**.
- Kang I. J., Khan N. A., Haque E., & Jung S. H., Chemical and Thermal Stability of Isotypic Metal-organic Frameworks: Effect of Metal Ions, *Chemistry-A European Journal*, 17, 6437-6442, **2011**.
- Cui J., Feng Y., & Jia S., Silica Encapsulated Catalase@ Metal-organic Framework Composite: A Highly Stable and Recyclable Biocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 351, 506-514, **2018**.
- Ding M., & Jiang H. L., Improving Water Stability of metal-organic Frameworks by a General Surface Hydrophobic Polymerization, *CCS Chemistry*, 3, 2740-2748, **2021**.
- Li Y. M., Yuan J., Ren H., Ji C. Y., Tao Y., Wu Y., & Cheng L., Fine-tuning the Micro-environment to Optimize the Catalytic Activity of Enzymes Immobilized in Multivariate Metal-organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 143, 15378-15390, **2021**.
- Ma M., Lu X., Guo Y., Wang L., & Liang X., Combination of Metal-organic Frameworks (MOFs) and Covalent Organic Frameworks (COFs): Recent Advances in Synthesis and Analytical Applications of MOF/COF Composites, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116741, **2022**.
- Peng Y., Zhao M., Chen B., Zhang Z., Huang Y., Dai F., & Zhang H., Hybridization of MOFs and COFs: A New Strategy for Construction of MOF@ COF Core-shell Hybrid Materials, *Advanced Materials*, 30, 1705454, **2018**.
- Feng L., Wang K. Y., Lv X. L., Yan T. H., Li J. R., & Zhou H. C., Modular Total Synthesis in Reticular Chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 3069-3076, **2020**.
- Li F., Wang D., Xing Q.J., Zhou G., Liu S.S., Li Y., & Zou J. P., Design and Syntheses of MOF/COF Hybrid Materials Via Postsynthetic Covalent Modification: An Efficient Strategy to Boost the Visible-light-driven Photocatalytic Performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 621-628, **2019**.
- He S., Rong Q., Niu H., & Cai Y. Platform for Molecular-material Dual Regulation: A Direct Z-scheme MOF/COF Heterojunction with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 247, 49-56, **2019**.
- Zhang F. M., Sheng J. L., Yang Z. D., Sun X. J., Tang H. L., Lu M., & Lan Y. Q., Rational Design of MOF/COF Hybrid Materials for Photocatalytic H₂ Evolution in the Presence of Sacrificial Electron Donors, *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 12106-12110, **2018**.
- Sun D., & Kim D. P., Hydrophobic MOFs@ Metal Nanoparticles@ COFs for Interfacially Confined Photocatalysis with High Efficiency, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 20589-20595, **2020**.
- Sun W., Tang X., Yang Q., Xu Y., Wu F., Guo S., & Wang Y. Coordination-induced Interlinked Covalent-and Metal-organic-framework Hybrids for Enhanced Lithium Storage, *Advanced Materials*, 31, 1903176, **2019**.

24. Firoozi M., Rafiee Z., & Dashtian, K. New MOF/COF Hybrid as a Robust Adsorbent for Simultaneous Removal of Auramine O and Rhodamine B Dyes, *ACS Omega*, 5, 9420-9428, **2020**.
25. Das S., Ben T., Qiu S., & Valtchev V., Two-dimensional COF–three-dimensional MOF Dual-layer Membranes with Unprecedentedly High H₂/CO₂ Selectivity and Ultrahigh Gas Permeabilities, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 52899-52907, **2020**.
26. Liu X., Hu M., Wang M., Song Y., Zhou N., He L., & Zhang Z., Novel Nanoarchitecture of Co-MOF-on-TPN-COF Hybrid: Ultralowly Sensitive Bioplatfrom of Electrochemical Aptasensor Toward Ampicillin, *Biosensors and Bioelectronics*, 123, 59-68, **2019**.
27. Li M., Qiao S., Zheng Y., Andaloussi Y. H., Li, X., Zhang Z., & Chen Y., Fabricating Covalent Organic Framework Capsules with Commodious Microenvironment for Enzymes, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 6675-6681, **2020**.

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای حافظه شکلی،
محرك،
واحد کلید،
گرما،
ساختار

پلیمرهای حافظه شکلی: ساختار، سازوکار، عملکرد و کاربردها

حمیدرضا حیدری، مرضیه حسینی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

در سه دهه‌ی اخیر، تحقیقات بسیاری در زمینه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی انجام شده و در چند سال گذشته نیز علاقه به تحقیق و پژوهش در این زمینه، مورد توجه فراوان قرار گرفته است. در این مطالعه به بازمینی جامع و کاملی در مورد ساختار، سازوکار، مدل و کاربردهای این دسته از پلیمرها پرداخته شده است. به‌طورکلی سازوکارهای پلیمرهای حافظه شکلی به سه گروه القای گرمایی مستقیم، القای گرمایی غیرمستقیم و القای نوری تقسیم می‌شوند و هر کدام واحد کلید مخصوص به خود را دارند که کنترل‌کننده‌ی ساختار شکل است. این کلیدها دارای فاز آمورف یا نیمه‌بلورین هستند که در دو سطح فازی و مولکولی تعریف می‌شوند. هم‌چنین افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و چقرمگی پلیمرهای حافظه شکلی، از اهمیت بالایی برخوردار است که می‌تواند باعث افزایش کارایی آن‌ها شود. از پلیمرهای حافظه شکلی می‌توان در صنایع پزشکی، هوافضا، نساجی و غیره استفاده کرد. در صنایع نساجی، از فرایند الکترورسی به‌عنوان روشی ساده و کارآمد برای تهیه‌ی الیاف پلیمری حافظه شکلی و توسعه‌ی ساختار آن‌ها استفاده می‌شود که سازوکار و نحوه‌ی تهیه‌ی این الیاف مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
h.heidari@aut.ac.ir

۱ مقدمه

به محرک‌های خارجی مانند حرارت، نور، الکتریسیته، میدان‌های مغناطیسی، محرک‌های شیمیایی (تغییرات pH)، رطوبت و غیره و حساسند (شکل ۱) [۶]. شکل (۲) تغییرات مواد هوشمند را در دمای محیط نشان می‌دهد [۷].

از جمله مواد هوشمندی که در چند دهه‌ی گذشته به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند، می‌توان به مواد حافظه‌شکلی شامل آلیاژهای حافظه‌شکلی، سرامیک‌های حافظه‌شکلی و پلیمرهای حافظه‌شکلی اشاره کرد [۷].

همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده‌است، این مواد قابلیت به‌خاطر سپردن شکل دائم خود را داشته و برای یک یا چند شکل موقت برنامه‌ریزی می‌شوند و می‌توانند تحت تحریک خارجی، شکل اولیه و دائمی خود را بازیابی کنند [۷].

۳ سازوکارهای فعال‌سازی پلیمرهای حافظه‌شکلی

به‌طور کلی تغییر شکل تحت تأثیر محرک‌های خارجی به‌ویژه گرما، میدان الکتریکی و نور، مربوط به معماری مولکولی SMP است که از نقاط شبکه و نواحی تعویضی تشکیل شده‌است [۸]. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، نقاط شبکه می‌توانند ماهیت فیزیکی مانند اتصال گره‌خوردگی، فاز بلوری، کوپلیمرها یا ماهیت شیمیایی مانند پیوندهای کووالانسی داشته باشند که زنجیرهای پلیمری در بین نقاط شبکه، نواحی تعویضی نامیده می‌شوند. در اثر حافظه‌شکلی، به‌خاطر سپردن شکل دائمی اصلی SMPها مربوط به نقاط شبکه‌ای است که مسئول شکل دائمی هستند، درحالی‌که تغییر شکل برگشت‌پذیر SMPها مربوط به نواحی تعویضی است که مسئول شکل موقت هستند [۹،۱۰]. انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمری در ناحیه‌ی تعویضی مربوط به دمای انتقال (Ttrans) است که برای پلیمرهای

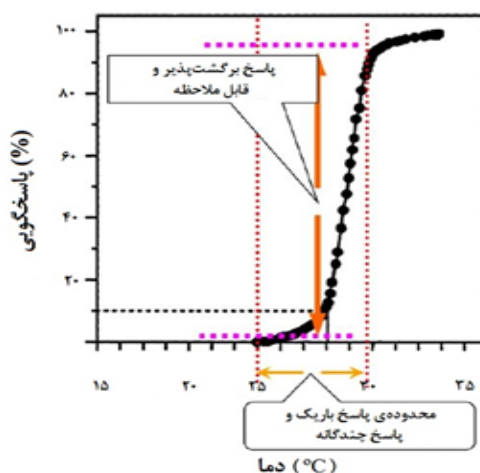
واژه‌ی حافظه‌شکلی برای اولین بار توسط ورنون [۱] در سال ۱۹۴۱ ارائه شد. با این وجود پلیمرهای حافظه‌شکلی (Shape Memory Polymers) تا دهه‌ی ۱۹۶۰ و با معرفی پلی‌اتیلن شبکه‌ای برای لوله‌ها و فیلم‌های متقبض‌شونده، مورد توجه قرار نگرفتند. پژوهش‌های بیشتر در زمینه‌ی تولید پلیمرهای حافظه‌شکلی در اواخر دهه‌ی ۱۹۸۰ آغاز شد، در دهه‌ی ۱۹۹۰ سرعت گرفت و در چند سال گذشته به اوج خود رسیده است. با پیشرفت سریع و پژوهش‌های وسیعی که در مورد پلیمرهای حافظه‌شکلی انجام شده است، عملکرد این دسته از مواد بسیار مورد توجه قرار گرفته است و با آلیاژهای حافظه‌شکلی مقایسه می‌شوند [۲،۳].

مواد حافظه‌شکلی دارای مزیت‌های زیادی هستند که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

- ۱- قابلیت کنترل بالایی دارند.
- ۲- طراحی ساختاری بسیار متنوعی دارند.
- ۳- ویژگی‌های قابل تنظیمی دارند و خواصشان را می‌توان از طریق کامپوزیت‌کردن، آلیاژ کردن و سنتز به‌آسانی و دقیق مهندسی کرد.
- ۴- این مواد به‌منظور قرارگیری در بافت‌های انسانی مناسبند و می‌توانند زیست‌تخریب‌پذیر باشند.
- ۵- می‌توانند بسیار سبک باشند و حجم زیادی را اشغال کنند (حالت اسفنجی داشته باشند).
- ۶- می‌توانند محرک‌های متنوعی را به‌کار گیرند. علاوه‌بر گرما، روش‌های متنوعی (مانند نور، میدان مغناطیسی، شیمیایی و الکتریکی) برای بازیابی شکلی آن‌ها وجود دارد [۴].

۲ پدیده‌ی حافظه‌شکلی

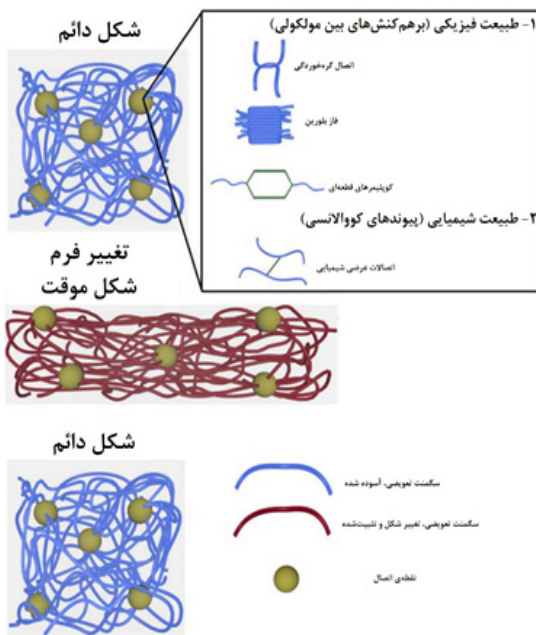
مواد هوشمند به موادی گفته می‌شود که می‌توانند محیط اطراف و حالت خود را حس کرده، سپس تصمیم گرفته و عملکرد خود را طبق هدف از پیش تعیین‌شده تغییر دهند [۵]. این مواد نسبت



شکل ۲ تغییرات مواد هوشمند در دمای محیط [۷].

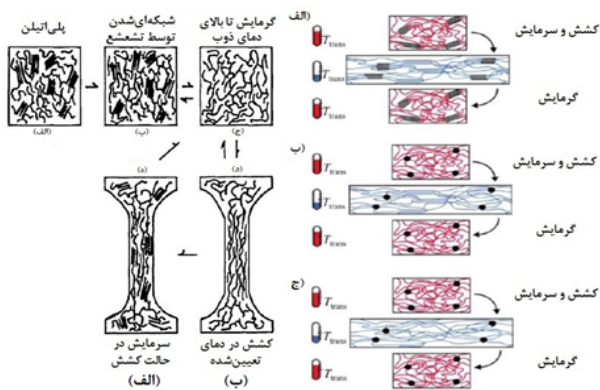


شکل ۱ محرک‌های خارجی برای فعال‌سازی پلیمرهای حافظه‌شکلی [۶].

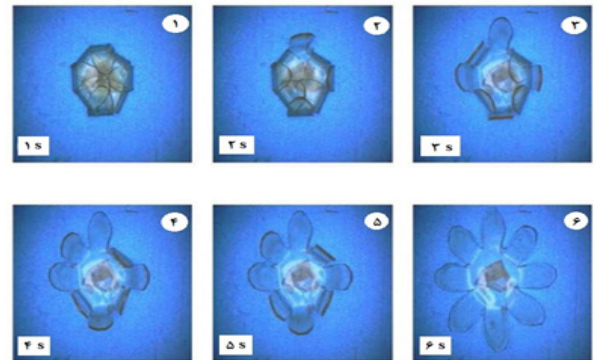


شکل ۴ سازوکار مولکولی برای فعال‌سازی اثر حافظه شکلی در SMها [۱۰].

در گروه دوم، مواد دارای پرکننده یا اجزای هادی مانند نانولوله‌های کربن، نانوذرات مغناطیسی، نانوالیاف کربن هادی، هسته‌های اکسید آهن و پلی‌پیرول در یک بستر پلیمری حافظه شکلی حساس به گرما که دارای T_g یا T_m به‌عنوان دمای بازایی شکل است، پخش شده‌اند. در این حالت می‌توان انرژی پرتو مشخص، تحریک الکترومغناطیسی یا جریان الکتریکی را به انرژی گرمایی تبدیل کرده و دمای بستر را افزایش داد تا فرایند بازایی شکلی حساس به گرما رخ دهد. هم‌چنین می‌توان از کوچک‌مولکول‌ها مانند آب، حلال یا محلول به‌عنوان عامل



شکل ۵ مدل‌های مولکولی پلیمرهای حافظه شکلی گرمایی برای (الف) پلی‌اتیلن شبکه‌ای و (ب) مدل عمومی لندلین [۱۱].



شکل ۳ بازایی شکلی پلیمرهای حافظه شکلی [۷].

آمورف برابر با دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و برای پلیمرهای نیمه‌بلورین برابر با دمای مذاب (T_m) خواهد بود [۵۲]؛ بنابراین با حرارت دادن SMPهای بالاتر از T_{trans} ، زنجیرهای پلیمری نواحی تعویضی انعطاف‌پذیری بالایی خواهند داشت و می‌توان آن‌ها را برای به‌دست آوردن کرنش بزرگ در تنش‌های کم تغییر شکل داد. پس از آن، زنجیرهای پلیمری بی‌حرکت خواهند بود و زمانی که پلیمر تا دمای پایین‌تر از T_{trans} سرد می‌شود، شکل موقت را حفظ می‌کنند (شکل ۴). برای بازگشت به شکل دائمی، پلیمر باید دوباره تا دمای بالاتر از T_{trans} گرم شود که نواحی تعویضی تحرک پیدا می‌کنند و موقعیتی مطابق با شکل دائمی می‌گیرند [۱۰].

مدل‌های ساختاری مختلفی به‌منظور توصیف سازوکارهای حافظه شکلی ارائه شده است. بل و لندلین [۱۱]، سازوکارهای موجود در پلیمرهای حافظه شکلی را به سه گروه زیر طبقه‌بندی کردند:

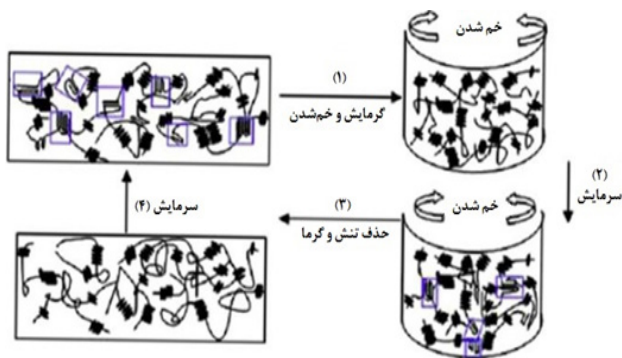
۱- القای گرمایی مستقیم

۲- القای گرمایی غیرمستقیم

۳- القای نوری

برای گروه اول، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) در فاز برگشت به‌عنوان عامل ایجاد خاصیت حافظه شکلی در نظر گرفته می‌شوند. شکل (۵) مدل‌های ارائه‌شده را برای پلیمرهای حافظه شکلی حساس به گرما نشان می‌دهد [۱۱].

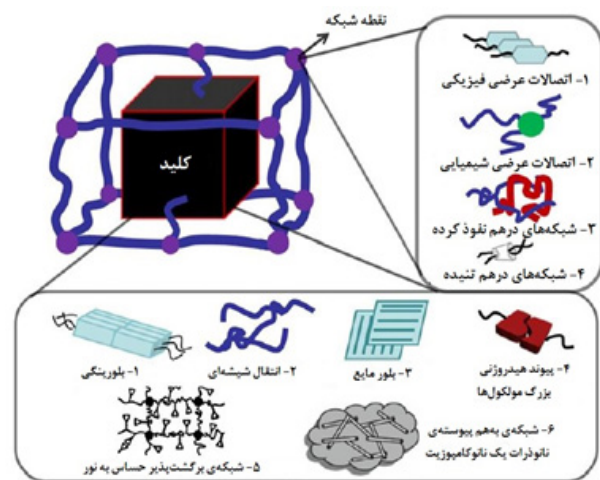
به‌عنوان مثال در پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده، فاز بلورین با T_m به‌عنوان کلید (Switch) عمل کرده و کنترل‌کننده‌ی ساختار شکل است. در واقع این ماده شکل اصلی و دائمی خود را بعد از تغییر شکل گرمایی به‌خاطر می‌سپارد. سازوکار کلی مولکولی پلیمرهای حافظه شکلی گرمایی در شکل (۵) ارائه شده است. در این مدل، ساختار شبکه به‌صورت فیزیکی یا شیمیایی است و واحدهای کلید از فازهای نرم نیمه‌بلوری یا آمورف تشکیل شده‌اند.



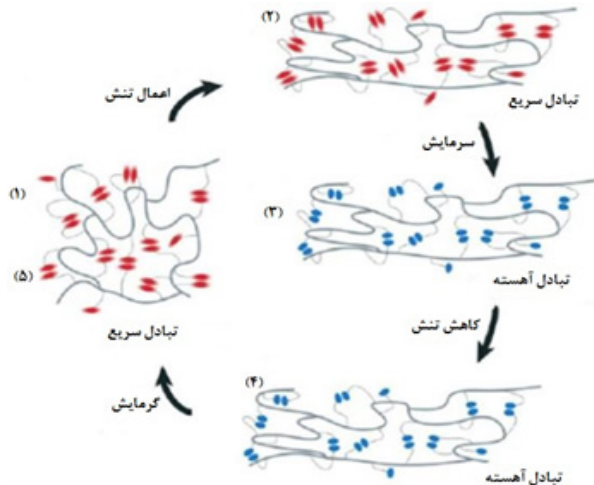
شکل ۷ مدل مولکولی پلیمرهای حافظه شکلی [۱۴].

شکلی قابل استفاده است. شکل (۸) ساختار عمومی پلیمرهای حافظه شکلی را نشان می‌دهد.

در این مدل، پلیمرهای حافظه شکلی شامل واحد کلید و نقطه‌ی شبکه (Net-point) در نظر گرفته می‌شوند. نقاط شبکه تعیین‌کننده شکل دائمی هستند و از اتصالات فیزیکی یا شیمیایی و کمپلکس‌های ابرمولکولی درهم نفوذکننده یا درهم قفل‌شونده ایجاد می‌شوند. نیروی محرکه بازیابی کرنش در این مدل، کشسانی آنتروپیک شبکه‌ی پلیمری است. واحد کلید نیز مسئول کنترل ثبات و بازیابی شبکه در برابر تحریک خارجی است. به‌عنوان مثال نوع دیگری از پلیمرهای حافظه شکلی، پلیمرهای حساس به آب هستند که از نانوکامپوزیت حاوی نانوتاره‌های سلولزی پخش‌شده در بستر الاستومری تهیه شدند. در این مواد، تشکیل و شکست برگشت‌پذیر شبکه‌ی نفوذی نانوتاره‌های سلولزی در بستر الاستومری موجب تعویض سریع اثر حافظه شکلی که خود حساس به حضور آب است، می‌شود [۱۶].



شکل ۸ ساختار عمومی پلیمرهای حافظه شکلی [۱۵].



شکل ۶ مدل‌های مولکولی پلیمرهای حافظه شکلی با دو نوع کلید ابرمولکولی مختلف [۱۳].

تحریک خارجی به‌منظور کاهش دمای انتقال شیشه‌ای فاز برگشت‌پذیر به زیر دمای محیط استفاده کرد تا فرایند بازیابی شکلی در دمای محیط حاصل شود که در این حالت، عامل تحریک مولکولی نرم‌کننده است. علاوه‌براین با توجه به ماهیت حساس برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی در پاسخ به شرایط محیطی مانند تغییر دما، سامانه‌ی ابرمولکولی تمایل به انطباق معماری خود را در این شرایط دارد. این موضوع منجر به ایجاد مدل جدیدی از سازوکار حافظه شکلی شامل پیوندهای هیدروژنی برگشت‌پذیر با گرما در شبکه‌ی پلیمری کشسان می‌شود (شکل ۶) [۱۳، ۱۲].

در سامانه‌ی شامل کمپلکس بتا سیکلو دکسترین/پلی(اتیلن گلیکول)، این بخش حکم فاز تثبیت‌کننده را دارد و بلورچه‌های PEG به‌عنوان فاز برگشت‌پذیر عمل می‌کنند (شکل ۷) [۱۴]. با وجود اینکه مدل‌های فوق عمدتاً برای تفسیر نظری پلیمرهای حافظه شکلی حساس به گرما کاربرد دارند، اما گوناگونی ساختار مولکولی امکان توسعه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی حساس به عوامل دیگری غیر از گرما را نیز فراهم ساخته است.

در گروه سوم یعنی پلیمرهای حافظه شکلی حساس به نور، از اتصالات عرضی کووالانسی برگشت‌پذیر نوری به‌عنوان کلید استفاده می‌شود. علاوه‌بر سازوکارهای اشاره‌شده در بالا، در سال‌های اخیر پلیمرهای حافظه شکلی با سازوکارهای دیگری بر پایه‌ی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی توسعه یافته‌اند. هو و چن [۱۵]، پلیمرهای حافظه شکلی سه‌بعدی را بر پایه‌ی برهم‌کنش‌های مولکولی ارائه دادند که در عین سادگی جامع و معقول است. این مدل تنها مختص نوع مشخصی از پلیمرهای حافظه شکلی نبوده و برای توصیف هر پلیمر با خاصیت حافظه

۴ کلیدهای حافظه شکلی

کلیدها می‌توانند دارای فاز آمورف و نیمه‌بلورین باشند. در دهه‌ی گذشته محققان واحدهای کلید جدیدی را برای پلیمرهای حافظه شکلی گزارش کرده‌اند. علاوه بر معرفی کلیدهای نوین انتقال فازی، مجموعه‌ای از کلیدهای مولکولی برگشت‌پذیر مانند واحدهای ابرمولکولی، حساس به نور و واحدهای مرکابتو نیز توسعه یافته‌اند. این کلیدها علاوه بر کاربرد در انواع مختلف سامانه‌های پلیمری، سبب ایجاد انواع جدیدی از حساسیت، مانند حساسیت به رطوبت و حساسیت به نور شده‌اند. کلیدهای حافظه شکلی در دو سطح فازی و مولکولی تعریف می‌شوند [۲].

۴-۱ سطح فازی

فاز آمورف با داشتن T_g ، فاز نیمه‌بلورین با داشتن T_m و حتی فاز بلورماب با داشتن T_i (دمای همسانگرد) به‌عنوان فاز کلید در پلیمرهای حافظه شکلی شناخته می‌شوند. در میان آن‌ها، فاز نیمه‌بلورین بیشترین تحرک را در دمای بیش از T_m در زنجیر پلیمری دارد. در پلیمرهای حافظه شکلی با کلید T_g و در بالاتر از این دما مدول کشسانی زیادی به دست می‌آید؛ بنابراین این نوع پلیمرها نیازمند نیروی بازبایی بیشتری بوده و استحکام بیشتری هم در دمای کم و هم در دمای زیاد دارند. پلیمرهای حافظه شکلی دارای T_i با تغییر برگشت‌پذیر در آرایش‌یافتگی زنجیرهای پلیمری همراه هستند و این دما سبب بروز تغییرات شکلی برگشت‌پذیر در پلیمر یا ایجاد اثر دووجهته حافظه شکلی می‌شود [۲].

فاز نیمه‌بلورین: پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده اولین پلیمر حافظه شکلی دارای کلیدهای فاز نیمه‌بلورین است. قطعه‌های پلیمری که اخیراً به‌عنوان فاز کلید نیمه‌بلورین استفاده می‌شوند، شامل سه دسته‌اند:

- ۱- پلی‌الفین‌ها (پلی‌اتیلن، پلی‌بوتیلن و ...)
 - ۲- پلی‌اترها (پلی‌اتیلن‌اکسید، پلی‌اتیلن‌گلیکول و ...)
 - ۳- پلی‌استرها (پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌بوتیلن‌آدیپات و ...)
- پلی‌الفین‌های غیر قطبی حافظه شکلی، پیوندهای هیدروژنی کمتری بین کلیدها و گره‌ها دارند. هم‌چنین در مقایسه با انواع پلی‌اترها یا پلی‌استرها، دارای ساختار فازی کامل‌تری هستند. این پلیمرها به‌دلیل برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی ناچیز، آمیزه‌های خوبی برای مطالعات نظری در برقراری ارتباط ساختار و خواص هستند. در پلی‌اترها و پلی‌استرها برهم‌کنش‌های مولکولی قوی بین واحدهای کلید و نقاط شبکه وجود دارد؛ بنابراین تدابیری به‌منظور افزایش جدایی فازی در آن‌ها در نظر گرفته شده است. بدین‌منظور روش‌های مختلف از جمله ایجاد

گروه‌های یونی و واحدهای میان‌زای آرامید در قطعه‌های سخت این پلیمرها به‌کار گرفته شده است. گروه‌های یونی مسئولیت تمرکز برهم‌کنش‌های یونی بین مولکولی را در قطعه‌های سخت بر عهده داشته و واحدهای میان‌زا و آرامیدی سبب افزایش سفتی زنجیر مولکولی در قطعه‌های سخت می‌شوند. در واقع نقش این واحدها در اثر حافظه شکلی بسیار پیچیده است. این واحدها تأثیر مثبتی روی خواص حافظه شکلی می‌گذارند. دی‌هولندر و همکارانش [۱۷]، قطعه‌های پلیمری منعطفی نظیر پلی‌(پروپیلن‌اکسید) را بین قطعه‌های نرم و سخت در پلی‌یورتان حافظه شکلی بر پایه‌ی پلی‌کاپرولاکتون ایجاد کردند. این کار سبب افزایش جدایی فازی و در نتیجه افزایش آنتالپی مذاب قطعه‌های پلی‌کاپرولاکتون گردید و محدوده‌ی دمای ذوب باریک‌تر شد؛ بنابراین اثر حافظه شکلی در پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی با افزودن قطعه‌های منعطف و مناسب، افزایش می‌یابد [۲].

فاز آمورف: انواع مختلفی از پلیمرها با کلید T_g مانند اپوکسی، پلی‌(اتر اتر کتون)، پلیمرهای اکریلاتی و غیره به‌دلیل داشتن قطعه‌های آمورف متنوع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای حافظه شکلی از نوع T_g به‌دلیل محدوده‌ی وسیع آن، بازیابی شکلی آهسته‌تری نسبت به انواع فازهای کلید T_m و T_i دارد و این موضوع مانع استفاده‌ی آن‌ها در کاربردهایی که به بازیابی شکلی سریع نیاز دارند، می‌شود [۲]. با این حال، این دسته از پلیمرها در زیست‌پزشکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای حافظه شکلی با بازیابی شکلی آهسته نه تنها در کاربردهای درمانی خاص مانند دندان‌پزشکی مورد نیاز هستند، بلکه برای جلوگیری از آسیب‌دیدن بافت نیز استفاده می‌شوند. مزیت دیگر این پلیمرهای حافظه شکلی، بازیابی شکلی آن‌ها در حضور حلال‌های آبی یا آلی به غیر از تحریک دما است. پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی و پلیمرهای بر پایه‌ی پلی‌(وینیل‌الکل) از این دسته‌اند. در این موارد، حلالیت و قطبیت حلال، تعیین‌کننده خاصیت بازیابی شکلی است [۲].

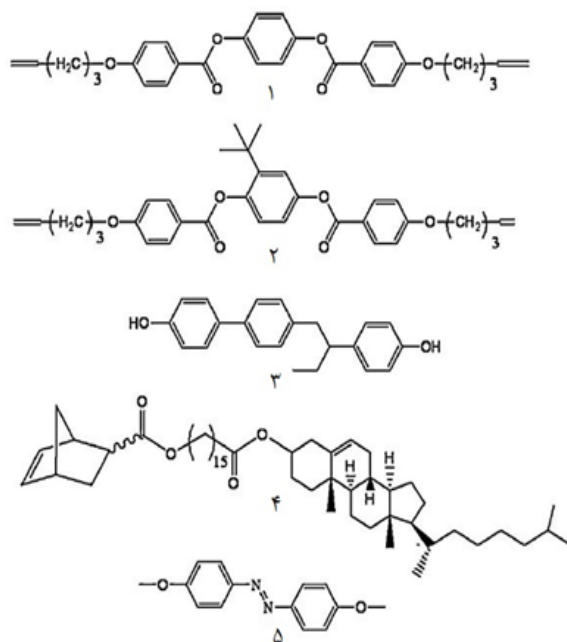
اثرات حافظه شکلی حساس به حلال با استفاده از حلال به‌عنوان نرم‌کننده در پلیمرهای نوع T_g به‌دست می‌آید، ولی میزان تنش بازیابی در این دسته از مواد معمولاً خیلی کم است. هم‌چنین بازیابی شکلی در حضور حلال به‌شدت به اندازه‌ی نمونه وابسته است؛ بنابراین مواد توده‌ای که از پلیمرهای حافظه شکلی نوع T_g تهیه شده‌اند، برای محصولات حساس به حلال مناسب نیستند [۲].

فاز بلورماب: الاستومرهای بلورماب در منحنی گرمایش، رفتار انتقال فاز درجه اول با پیک گرم‌ماگیر نشان می‌دهند که بیانگر

بنابراین واحد کلید حافظه شکلی را می‌توان بر اساس سطح مولکولی طراحی کرد. در شیمی، بسیاری از واکنش‌ها در شرایط خاص، برگشت پذیرند. همین واحدهای برگشت پذیر را می‌توان به‌عنوان کلیدهای مولکولی در پلیمرهای هوشمند به کار برد. محققان با الهام گرفتن از اولین نمونه‌ی تهیه شده از واحدهای حساس به نور برگشت پذیر به‌عنوان کلید حافظه شکلی در سال ۲۰۰۵، به دنبال بهره‌مندی بیشتر از واحدهای برگشت پذیر به‌منظور تهیه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی جدید هستند. شکل (۱۰) سه نوع اصلی از این واحدها شامل واحدهای ابرمولکولی، مرکاپتو و حساس به نور را نشان می‌دهد [۲].

واحدهای حساس به نور: واحدهای حساس به نور، معروف‌ترین کلیدهای مولکولی هستند.

نور منبعی از انرژی است که با دقت و از راه دور کنترل می‌شود؛ بنابراین پلیمرهای حساس به نور، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. لندلین و همکارانش [۱۹]، اولین پلیمرهای حافظه شکلی حساس به نور را با اضافه کردن گروه‌های سینامیک حساس به نور در شبکه‌های پلیمری به‌عنوان کلیدهای مولکولی توسعه دادند. در این حالت، اثر حافظه شکلی مستقل از هرگونه اثر دمایی و تنها با استفاده از نور شکل می‌گیرد. این اشکال جدید برای مدت‌زمان طولانی حتی تا 50°C پایدار بوده و در اثر اعمال نور فرایندش در طول موجی متفاوت، قابلیت برگشت به شکل اولیه‌ی خود را در دمای محیط دارند. قابلیت این پلیمرها در تبدیل شدن به اشکال موقت مختلف در دمای محیط و با استفاده از نور، می‌تواند منجر به کاربرد آن‌ها در پزشکی شود. در این مطالعه، دو نوع پلیمر حافظه شکلی پاسخگو به نور تهیه شده است. در ابتدا مولکول‌های سینامیک‌اسید به شبکه‌های دائمی پلیمری پیوند خورده و یک ساختار پلیمری به‌صورت شکل (۱۱) تشکیل می‌شود. سپس پلیمرهای پیوندی از طریق

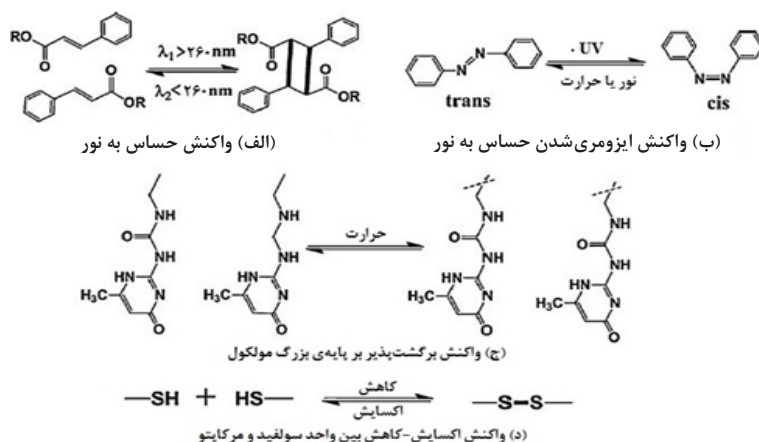


شکل ۹ مونومرها یا واحدهای بلورمابیع مورد استفاده برای سنتز الاستومرهای بلورمابیع حافظه شکلی [۱۸].

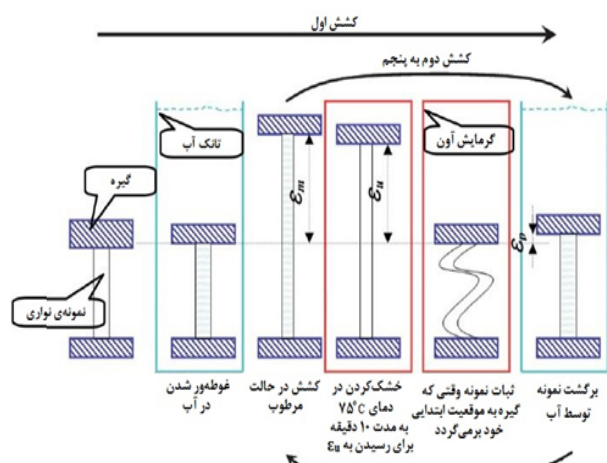
انتقال ماده از فاز ناهمسانگرد به همسانگرد است. برای تهیه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی نوع T_i نیز همانند انواع T_m و T_g ، به عوامل شبکه‌کننده‌ی فیزیکی و شیمیایی نیاز است. برخی از مونومرهای بلورمابیع که در تهیه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی استفاده می‌شوند، در شکل (۹) آورده شده است [۱۸].

۴-۲ سطح مولکولی

در سطح مولکولی، حرکت زنجیر پلیمر با برهم‌کنش‌های بین مولکولی یا واکنش‌های برگشت پذیر شیمیایی کنترل می‌شود؛



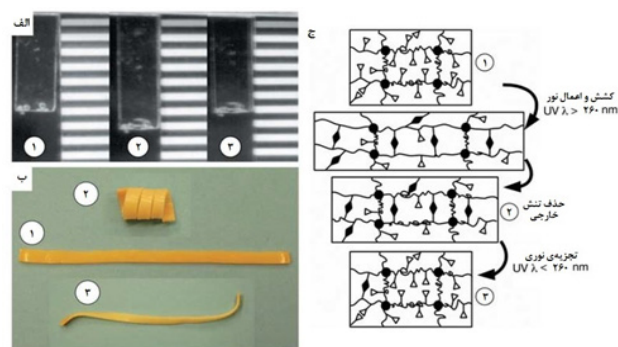
شکل ۱۰ سه نمونه از کلیدهای حافظه شکلی بر پایه‌ی واکنش‌ها و برهم‌کنش‌های برگشت پذیر [۲].



شکل ۱۲ چرخه‌ی اثر حافظه شکلی حساس به آب [۲۲].

محدودیت مواجه ساخته است. زو و همکاران [۲۲]، سازوکار اثر حافظه شکلی حساس به آب را بررسی کردند و هم‌چنین نشان دادند که برگشت‌پذیری سریع آن در نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان/ نانوتاره سلولزی از چرخه‌ی معمولی و آسانی تبعیت می‌کند. بروز چنین سازوکار غیرگرمایی در حافظه شکلی، نتیجه‌ی ترکیب سازگاری شیمیایی-مکانیکی شبکه‌های به‌هم‌پیوسته تاره‌های سلولزی و کشسانی همسانگرد الاستومر پلی‌یورتان است. این ترکیب ساختاری سبب تثبیت شکل موقت در حالت خشک و بازیابی شکل اصلی در حالت مرطوب می‌شود. نحوه‌ی برنامه‌دهی به این سامانه به‌منظور بررسی خواص حافظه شکلی، شامل چرخه‌ی ترشوندگی و خشک‌شدن، در شکل (۱۲) نشان داده شده‌است. در ابتدا فیلم پلیمری از طریق غوطه‌ورشدن در آب نرم‌شده و پس از خارج‌شدن از آب در دمای محیط با نرخ کشش 10 mm/min تا 100% کرنش کشیده شد. سپس در همان حالت کشیده‌شده با نرخ $10-75^\circ\text{C}$ بر دقیقه گرم‌شده و به‌منظور گرم‌شدن به مدت 10 دقیقه در این دما نگه داشته شد. پس از آن، میزان کشش با نرخ 40 mm/min در دمای 75°C به 70% کاهش یافت. در این حالت نمونه، شکل تثبیت‌شده‌ی خود را در دمای محیط و تا قبل از قرارگیری در آب و برگشتن به طول اولیه‌ی خود، حفظ می‌کند [۲۲].

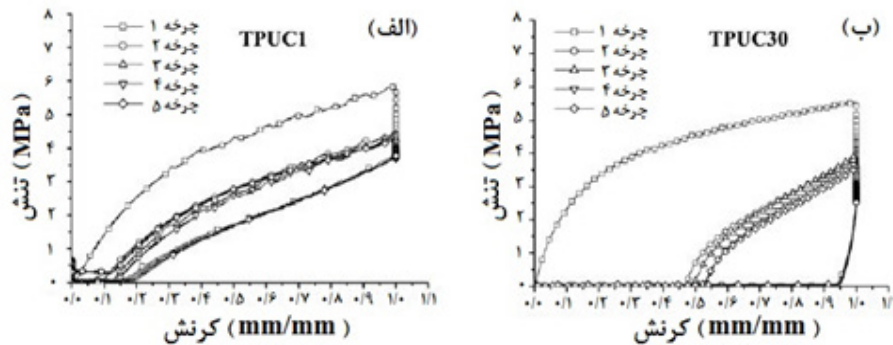
شکل (۱۳) قسمت الف و ب منحنی‌های تنش-کرنش را برای دو نمونه‌ی نانوکامپوزیت را طبق شرایط ذکرشده در شکل (۱۲) نشان می‌دهد. هر دسته از منحنی‌ها پس از چرخه‌ی اول، روند تقریباً یکسانی دارند. این رفتار مشابه با رفتار گزارش شده برای پلیمرهای حافظه شکلی حساس به دما است. وجود کرنش



شکل ۱۱ اثر حافظه شکلی در پلیمرهای پاسخگو به نور [۲۰].

کوپلیمر شدن n -بوتیل اکریلات، هیدروکسی اتیل متاکریلات و اتیلن گلیکول-۱-اکریلات-۲-سینامیک اسید به‌همراه پلی‌پروپیلن گلیکول (دی‌متاکریلات با متوسط وزن مولکولی عددی 560 به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده تهیه شدند [۱۹]. وو و همکارانش [۲۰]، پلی‌یورتان زیست‌تخریب‌پذیر چند دسته‌ای متشکل از پلی (L-لاکتیک اسید)، پلی‌کاپرولاکتون و N,N -بیس (۲-هیدروکسی اتیل) سینامید به‌عنوان واحد کلید حساس به نور با قابلیت شبکه‌ای‌شدن برگشت‌پذیر نور تهیه کردند. با آن که ثابت کرنش در پلیمرهای حافظه شکلی حساس به نور در مقایسه با پلیمرهای حساس به گرما بسیار کمتر است، اما خاصیت منحصر به فرد این پلیمرها سبب بازیابی شکلی آن‌ها از راه دور در دمای محیط می‌شود که برای کاربردهای پزشکی و سایر کاربردهایی که محدودیت دمایی دارند، بسیار مطلوب است. واحدهای ابرمولکولی: در سال‌های اخیر به‌منظور تثبیت شکل موقت در پلیمرهای حافظه شکلی، از واحدهای برگشت‌پذیر ابرمولکولی استفاده می‌شود. برهم‌کنش‌های هیدروژنی، متداول‌ترین برهم‌کنش‌های ابرمولکولی هستند که در دماهای بالا شکسته‌شده و به ماده قابلیت کرنش می‌دهند، درحالی‌که در دماهای کم سبب تثبیت کرنش تغییر یافته می‌شوند.

یانگ و همکارانش [۲۱]، پلیمر حافظه شکلی پاسخگو به گرما و حساس به آب را تهیه کردند. در این نمونه، بازیابی شکلی مستلزم ساعت‌ها غوطه‌ور ساختن در آب و خشک‌کردن در دمای 180°C بود. به این دلیل که مولکول‌های آب پیوند خورده روی ماده اثر چشم‌گیری بر دمای T_g دارد. هم‌چنین سامانه بسیار پایدار بوده و تنها با اعمال گرما تا دمای 140°C (در برخی موارد 180°C) از سامانه حذف می‌شود؛ بنابراین به‌منظور حذف رطوبت از پلیمر برای افزایش دمای T_g تا بالاتر از دمای محیط و تثبیت شکل، به گرمایش شدیدی نیاز است. این موضوع کاربرد این‌گونه پلیمرهای حافظه شکلی را با



شکل ۱۳ خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان/ نانوتاره سلولزی [۲۲].

نتیجه بازیابی شکل در نمونه‌ها می‌شود. ریزساختار (شبکه‌ی تاره/ الاستومر) و برنامه‌ی حافظه شکلی الفاشده در سامانه، سبب بروز سریع اثر حافظه شکلی تبدیل‌شونده در سامانه می‌شود. توسعه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی به سرعت در حال رشد است. به غیر از اثر حافظه شکلی یک‌جهته، اثرات دو‌جهته، سه‌گانه، چندگانه و حتی اثر حافظه دمایی نیز در پلیمرهای حافظه شکلی مطالعه شده است. هم‌چنین امکان بروز هم‌زمان دو یا حتی سه نوع متفاوت از عملکرد حافظه شکلی در یک ماده وجود دارد [۱۶].

۵ عملکرد حافظه شکلی حساس به دما

اثرات حافظه شکلی دمایی که به قابلیت پلیمر در به‌خاطر سپردن دما به‌جای شکل اطلاق می‌شود، به‌طور وسیعی در پلیمرهای حافظه شکلی مورد تحقیق قرار گرفته است. می‌ودت و همکارانش [۲۳]، حافظه شکلی دمایی را در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله کربنی گزارش کردند. نانوذرات موجود در این مواد سبب گستردگی محدوده‌ی دمای انتقال شیشه‌ای شده و اثر حافظه دمایی در دمای اولیه‌ی تغییر شکل با پیک تنش بازیابی نشان داده می‌شود. تنش تولیدشده در اثر بازیابی شکلی، به‌دلیل انرژی جذب‌شده در حین تغییر شکل در دمای بالاست؛ بنابراین در مواد حافظه شکلی قوی به انرژی شکست بالا نیاز است [۲].

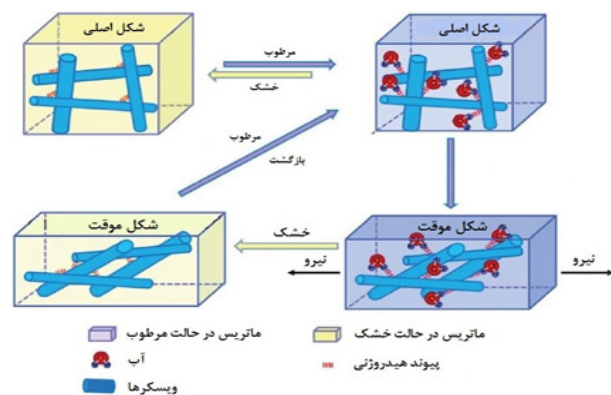
۶ کاربردهای پلیمرهای حافظه شکلی

این پلیمرها در کاربردهای متنوعی هم‌چون پزشکی، صنایع هوافضا، نساجی و غیره مورد توجه بسیار قرار دارند (شکل ۱۵) [۶]. شکل (۱۶) پاسخ پلیمر حافظه شکلی حساس به دما را در چرخه‌ی گرما-مکانیکی نشان می‌دهد که به‌صورت منحنی سه‌بعدی کرنش برحسب دما و تنش رسم شده است [۲۴]. در کرنش صفر، پلیمر حافظه شکلی نرم بوده و می‌توان با اعمال نیرو در دمای زیاد، در آن تغییر شکل ایجاد کرد

برگشت‌ناپذیر در چرخه‌ی اول را می‌توان به تخریب نقاط ضعیف شبکه در چرخه‌ی اول و تشکیل شبکه‌ی کشسان ایده‌آل ارتباط داد [۲۲].

سازوکار حافظه شکلی این سامانه در شکل (۱۴) نشان داده شده است. این شکل بیانگر ریزساختار و هم‌چنین جزئیاتی در مورد اثر حافظه شکلی حساس به آب است. ترکیب شبکه‌های به‌هم‌پیوسته از تاره‌های سلولز و بستر الاستومری، ریزساختار پیش‌نیاز به‌منظور بروز رفتار حافظه شکلی سریع و تبدیل‌شونده در نمونه‌ها است. در ابتدا مولکول‌های آب از طریق حمله به پیوندهای هیدروژنی موجود بین نانوتاره‌ها سبب نرم‌شدن شبکه می‌شود. این موضوع سبب سهولت انتقال نمونه به شکل موقت و انجام عملیات خشک‌سازی می‌شود در نتیجه حذف مولکول‌های آب منجر به تثبیت این شکل موقت از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون‌شبکه‌ای سه‌بعدی تاره‌ها می‌شود [۱۶].

در فرایند بازیابی، ترشوندگی به‌عنوان عامل خارجی سبب جداشدن شبکه‌ی هیدروژنی تشکیل‌شده در تاره‌ها و در



شکل ۱۴ سازوکار حافظه شکلی حساس به آب در کامپوزیت پلی‌یورتان/ نانوتاره سلولزی [۱۶].

این مواد کاربردهای فراوانی مانند تثبیت شونده‌گی، عملگری، گسترش‌یابندگی، خودترمیمی و غیره دارند [۲۴].

یکی از کاربردهای پلیمرهای حافظه شکلی به‌عنوان مواد تطابق‌پذیر، استفاده از آن‌ها در سیم‌های اورتودنسی است. سیم‌های فلزی قدیمی مورد استفاده در اورتودنسی دارای خواصی عالی مانند سفتی، انعطاف‌پذیری، مقاومت خستگی، دوام و شکل‌پذیری هستند؛ اما رنگ فلزی آن‌ها مشکل زیبایی را به دنبال دارد. یونگ و چو [۲۵]، پژوهشی بر روی سیم‌های اورتودنسی با استفاده از پلی‌یورتان حافظه شکلی انجام دادند. استفاده از این ماده، مزایایی مانند چگالی کم، بازیابی شکلی زیاد، فرایندپذیری ساده، شفافیت و ظاهر زیبا به همراه دارد. همچنین این پلیمر در مقایسه با سایر الاستومرها، در طی دوره‌ی زمانی طولانی نیروی بازیابی ثابتی به دندان وارد می‌کند.

از گچ‌های پزشکی به‌منظور ترمیم استخوان‌های شکسته، پارگی رباط و سایر جراحات وارده به عضوی از بدن استفاده می‌شود. روسو و همکارانش [۱۸]، پلیمر حافظه شکلی با قطر زیاد را به‌عنوان گچ پزشکی تهیه کرده‌اند. پلیمر با شکل موقت اولیه پس از قرارگرفتن روی محل آسیب‌دیده و گرم‌شدن تا دمای انتقال، اولاً تلاش به برگشتن به شکل دائمی خود کرده و ثانیاً به شکل موقت ثانویه با قطری کوچک‌تر از قطر شکل موقت اولیه و بزرگ‌تر از شکل دائمی تبدیل می‌شود. پلیمر در این حالت در شکل موقت ثانویه خود بوده و با اندام احاطه‌شده تطابق دارد. مزایای پلیمرهای حافظه شکلی در مقایسه با گچ‌های قدیمی شامل سبکی، تجدیدپذیری، نفوذپذیری، فرایندپذیری آسان، عبوردهی پرتو ایکس و همچنین قیمت کم آن‌ها است. استفاده از پلیمرهای حافظه شکلی در تهیه‌ی فنرهای منبسط‌شونده در عروق سبب کاهش اندازه‌ی لوله واردشونده در رگ می‌شود و خاصیت انبساط کنترل‌شده‌ای را در دمای بدن ایجاد می‌کنند. همان‌طور که در شکل (۱۷) نشان داده شده است، زمان بازیابی و ویژگی گرما-مکانیکی فنرها از طریق دمای T_g و چگالی اتصالات عرضی به‌سادگی قابل کنترل است [۲۶].

هم‌چنین، هیدراته‌شدن پلیمرها در محیط آبی رگ‌ها می‌تواند موجب استقرار فنر حافظه شکلی به‌طور برگشت‌پذیر از حالت انبری به حالت منبسط‌شده شود. علاوه‌براین، فنرهای منبسط‌شونده در کاربردهای دارورسانی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۶].

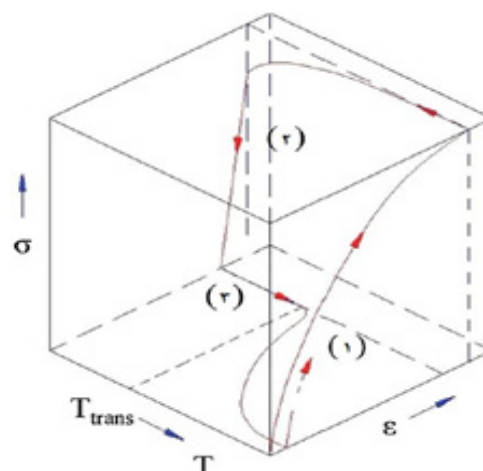
۷ خواص مکانیکی پلیمرهای حافظه شکلی

ستتر پلیمرهای حافظه شکلی (SMPs) با استحکام مکانیکی مناسب، چقرمگی کافی و فرایندپذیری عالی در شرایط ملایم،

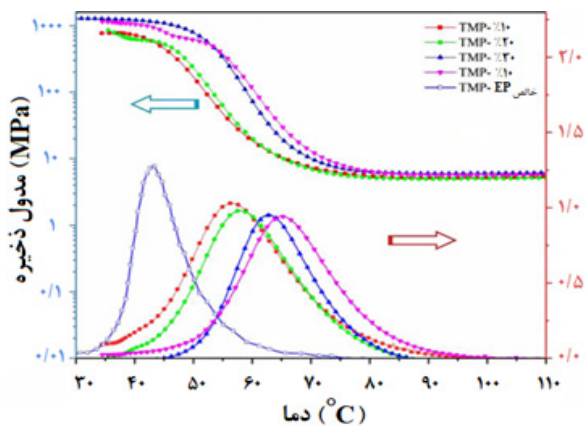


شکل ۱۵ کاربردهای پلیمرهای حافظه شکلی [۶].

(مرحله‌ی اول). سپس این شکل طی سردکردن و حذف نیرو در دمای اتاق تثبیت می‌شود (مرحله‌ی دوم)؛ بنابراین، اگر به کمک فرایند انجماد، تبلور یا برخی فرایندهای دیگر از بازیابی شکل زنجیر پلیمر جلوگیری شود، کار انجام‌شده روی نمونه به‌صورت انرژی کرنشی نهفته ذخیره می‌شود. با گرمایش کافی به ماده تا بالاتر از دمای انتقال بحرانی، انرژی کرنشی ذخیره‌شده آزاد می‌شود (مرحله‌ی سوم). در هر یک از مراحل این چرخه می‌توان کاربردهای مختلفی را برای ماده دارای اثر حافظه شکلی بیان کرد. در مرحله‌ی اول و دماهای زیاد، مدول یانگ کم است. کاربرد این مرحله می‌تواند در بال‌های گسترش‌یابنده هواپیما باشد. شکل تثبیت‌شده که در مرحله‌ی دوم بعد از حذف تحریک خارجی به‌دست می‌آید، در کاربردهای زیادی مانند ارتوپدی قابل استفاده است. با افزایش دما و بازیابی شکل،



شکل ۱۶ چرخه‌ی گرما-مکانیکی در پلیمر حافظه شکلی حساس به گرما [۲۴].



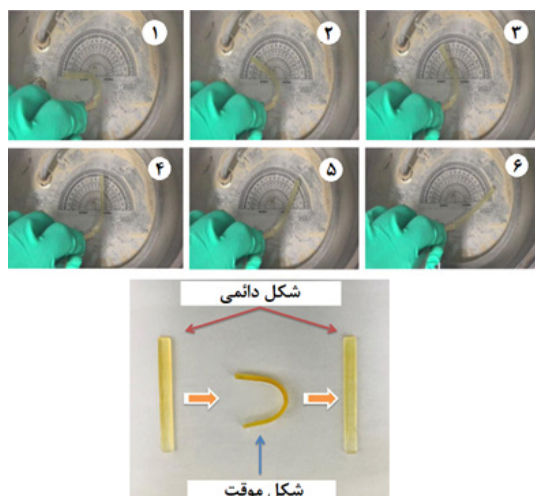
شکل ۱۸ منحنی‌های DMA (آزمون دینامیکی-مکانیکی) سامانه‌های مختلف رزین اپوکسی [۲۷].

شکافی روی سطح نمونه‌ها ایجاد شود و این نشان‌دهنده‌ی چقرمگی کافی ترکیب اپوکسی با عامل پخت تیول است [۲۷].

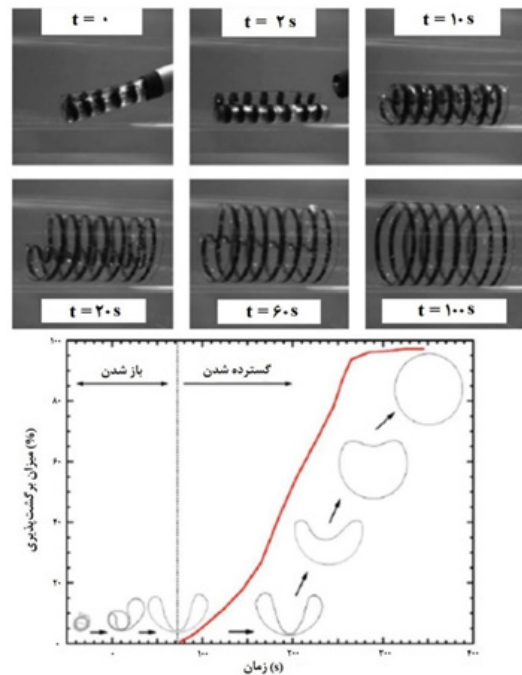
۸ الیاف پلیمری حافظه شکلی

الکتروریسی، به‌عنوان روشی همه‌کاره و عملی برای تهیه‌ی الیاف پلیمری حافظه شکلی (SMPF) و گسترش ساختار آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۲۰). در این روش تحت میدان الکتریکی با ولتاژ بالا، محلول پلیمری بر کشش سطح مایع غلبه می‌کند و جت تشکیل می‌دهد. در نهایت الیاف روی صفحه جمع می‌شود [۳۰].

در حال حاضر، انواع زیادی از پلیمرها وجود دارند که می‌توان از آن‌ها برای ساخت الیاف الکتروریسی‌شده استفاده کرد؛ مانند



شکل ۱۹ فرایند بازبازی شکلی نمونه‌ی ۳۰٪ TMP [۲۷].



شکل ۱۷ بازبازی فتر حافظه شکلی در دمای بدن [۲۶].

برای محققان هنوز چالش به‌حساب می‌آید [۲۷-۲۹]. تانگ و همکارانش [۲۷]، تعدادی از SMPهای سخت-انعطاف‌پذیر را بر پایه‌ی رزین اپوکسی، تری‌متیلول‌پروپان‌تریس (۳-مرکاپتوپروپیونات) (TMP) و N,N-دی‌گلیسیدیل-۴-گلیسیدیل‌وکسی‌آنیلین (TGE) از طریق واکنش کلیک تیول-اپوکسی تهیه کردند و تأثیر عامل پخت و اصلاح‌کننده‌ی سولفیدی را بر روی اتصالات عرضی شبکه‌ها و خواص اصلی (استحکام مکانیکی، چقرمگی و عملکرد حافظه شکلی) نمونه‌های اپوکسی مورد بررسی قرار دادند.

همان‌طور که در شکل (۱۸) مشاهده می‌شود، تأثیر TGE زیادی بر بهبود خواص مکانیکی مواد اپوکسی از خود نشان می‌دهد و مدول ذخیره از ۷۲۴/۲ به ۱۶۳۷ مگاپاسکال (حدود ۲۲۰٪) افزایش می‌یابد [۲۷].

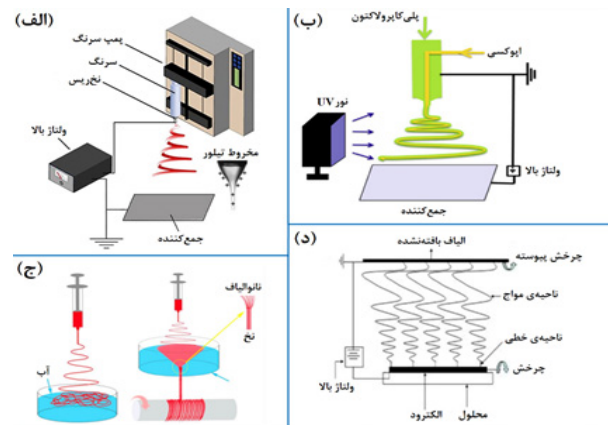
برای بررسی تأثیر ساختار مولکولی بر خاصیت حافظه شکلی، نمونه‌هایی با مقادیر مختلف TGE در $T_g + 10^\circ\text{C}$ و $T_g + 20^\circ\text{C}$ با استفاده از آزمون حافظه شکلی نوع U مورد آزمایش قرار گرفتند. کل فرایند بازبازی در شکل (۱۹) نشان داده شده است. این نمونه‌های اپوکسی را با توجه به نیاز آزمایش می‌توان به هر شکلی خم کرد و در اینجا برای محاسبه‌ی راحت‌تر زوایا از آزمون نوع U استفاده شده است [۲۷].

علاوه‌براین، تمام نمونه‌های اپوکسی می‌توانند بیش از ۱۰ بار تحت چنین آزمایش‌های خمشی قرار بگیرند، بدون اینکه

ریزساختار SMPF ها برای تمایز سلولی بسیار مهم است، اما ساختار الیاف بسیار تصادفی است و مقایسه آن با ساختار بستر خارج سلولی طبیعی دشوار است. فناوری چاپ ۴ بعدی در حال ظهور، امیدی برای این مشکل به ارمغان می آورد. از طریق ترکیب الکتروریسی و چاپ ۴ بعدی، داربست های لیفی بایونیک با اندازه ها و جهت های مختلف لیف را می توان سفارشی کرد. علاوه بر فناوری الکتروریسی، سایر روش های تولید لیف نیز می تواند برای آماده سازی الیاف مانند روش ترسیم حرارتی استفاده شود [۳۹-۳۵].

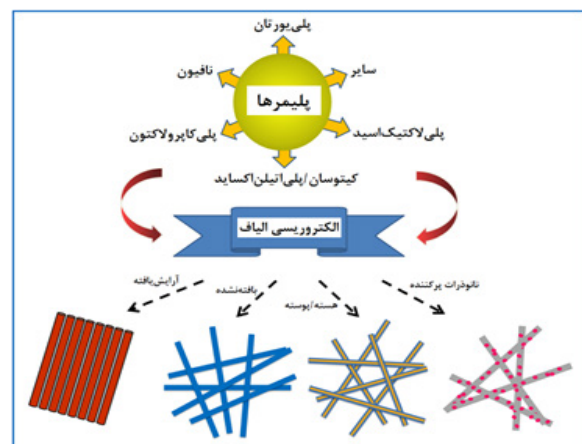
۹ جمع بندی

مواد حافظه شکلی (SMP) موادی هستند که می توانند نسبت به محرک های خارجی مانند حرارت، نور، الکتروسیسته، میدان های مغناطیسی، محرک های شیمیایی، رطوبت و غیره واکنش نشان دهند که این مربوط به معماری مولکولی SMP است که از نقاط شبکه (مسئول به خاطر سپردن شکل دائمی) و نواحی تعویضی (مسئول شکل موقت) تشکیل شده است. مدل های ساختاری به منظور توصیف سازوکارهای حافظه شکلی به سه گروه القای گرمایی مستقیم، القای گرمایی غیرمستقیم و القای نوری طبقه بندی می شوند که به ترتیب برای گروه اول T_g و T_m ، برای گروه دوم پرکننده های هادی و برای گروه سوم اتصالات عرضی در فاز برگشت به عنوان عامل ایجاد خاصیت حافظه شکلی عمل می کنند. هر کدام از این گروه ها واحد کلید مخصوص به خود را دارند که کنترل کننده ی ساختار شکل است. این کلیدها دارای فاز آمورف یا نیمه بلورین هستند که در دو سطح فازی و مولکولی تعریف می شوند. در سطح فازی، فاز آمورف با داشتن T_g ، فاز نیمه بلورین با داشتن T_m و حتی فاز بلورماید با داشتن T_i به عنوان فاز کلید و در سطح مولکولی، حرکت زنجیر پلیمر با برهم کنش های بین مولکولی یا واکنش های برگشت پذیر شیمیایی کنترل می شود. پلیمرهای حافظه شکلی در زمینه های هم چون پزشکی، صنایع هوافضا، صنایع خودرو، بسته بندی، الکترونیک، مهندسی بافت، نساجی و غیره کاربرد فراوان دارند. یکی از روش های تهیه ی الیاف پلیمری حافظه شکلی (SMPF)، الکتروریسی است که تحت میدان الکتریکی با ولتاژ بالا عمل می کند. غلظت محلول، نرخ تغذیه، ولتاژ، فاصله ی بین سوزن تا صفحه ی گیرنده، رطوبت و دما می تواند بر مورفولوژی لیف اثرگذار باشد. با فرایند تجهیزات و فناوری رسیدگی، تنوع ساختار لیف بیشتر و میکرو/نانو الیاف حافظه شکلی با ساختار بافته نشده، هسته-پوسته، توخالی، ذره ای و آرایش یافته تهیه می شود.



شکل ۲۰ نمای از دستگاه الکتروریسی: الف) الکتروریسی معمولی [۳۱]، ب) الکتروریسی دو جهته [۳۲]، ج) الکتروریسی با استفاده از استوانه ی دورانی [۳۳] و الکتروریسی سطح مایع آزاد [۳۴].

پلی یورتان، پلی لاکتیک اسید، پلی کاپرولاکتون و پلی اتیلن اکسید (شکل ۲۱). در فرایند الکتروریسی غلظت محلول، نرخ تغذیه، ولتاژ، فاصله ی بین سوزن تا صفحه ی گیرنده، رطوبت و دما می تواند بر مورفولوژی لیف اثرگذار باشد و با تنظیم فرایند الکتروریسی و عوامل آن بسته به نیازها و کاربردهای مختلف، الیاف با مورفولوژی های متفاوت به دست می آیند. با فرایند تجهیزات و فناوری رسیدگی، تنوع ساختار لیف بیشتر و میکرو/نانو الیاف حافظه شکلی با ساختار بافته نشده، هسته-پوسته، توخالی، ذره ای و آرایش یافته تهیه می شود [۳۰]. در فرایند کشت بافت، خواص مکانیکی الیاف، آب دوستی و آب گریزی سطح الیاف بسیار حائز اهمیت است. علاوه بر این،



شکل ۲۱ الیاف الکتروریسی: مواد و ساختارها [۳۰].

مراجع

- Lester B, Vernon B, Vernon HM. Process of Manufacturing Articles of Thermoplastic Synthetic Resins, US Pat 2234993, **1941**.
- Hu J., Zhu Y., Huang H., Lu J., Recent Advances in Shape-Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, 37, 1720-1763, **2012**.
- Rainer W.C., Redding E.M., Hitov J.J., Sloan A.W., Stewart W.D., Polyethylene Product and Process, US Pat 3144398, **1964**.
- Sokolowski W., Lightweight Shape Memory Self-Deployable Structures for Gossamer Applications, In: 45th AIAA/ASME Structures, Structural Dynamic and Materials Conference, California, 2004.
- Wang ZL, Kang ZC. Functional and Smart Materials, New York: Plenum Publishing Corp, pp.514, **1998**.
- Maksimkin A.V., Dayyoub T., Telyshev D.V., Gerasimenko A.Y., Electroactive Polymer-Based Composites for Artificial Muscledlike Actuators: A Review, *Nanomaterials*, 12, 2272, **2022**.
- Hu J.L., Chen S.J., A Review of Actively Moving Polymers in Textile Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3346-3355, **2010**.
- Chen Y., Chen C., Rehman H.U., Zheng X., Li, H., Liu H., Hedenqvist M.S., Shape-Memory Polymeric Artificial Muscles: Mechanisms, Applications and Challenges, *Molecules*, 25, 4246, **2020**.
- Cao L., Wang L., Zhou C., Hu X., Fang L., Ni Y., Fang L., Ni Y., Lu C., Xu Z., Surface Structures, Particles, and Fibers of Shape-Memory Polymers at Micro-/Nanoscale, *Adv. Polym. Technol.*, 7639724, **2020**.
- Lendlein A., Kelch S., Shape-Memory Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2034-2057, **2002**.
- Lendlein A., Kelch S., Shape-memory polymers, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 2034-2057, **2002**.
- Behl M., Lendlein A., Actively Moving Polymers, *Soft Matter*, 3, 58-67, **2007**.
- Li J.H., Viveros J.A., Wrue M.H., Anthamatten M., Shape-memory Effects in Polymer Networks Containing Reversibly Associating Side-groups, *Advanced Materials*, 19, 2851-2855, **2007**.
- Zhang S., Yu Z.J., Govender T., Luo H.Y., Li B.J., A Novel Supramolecular Shape Memory Material Based on Partial Alpha-CD-PEG Inclusion Complex, *Polymer*, 49, 3205-3210, **2008**.
- Hu J.L., Chen S.J., A Review of Actively Moving Polymers in Textile Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3346-3355, **2010**.
- Zhu Y., Hu J.L., Luo H.S., Young R.J., Deng L.B., Zhang S., Fan Y., Ye G.D., Rapidly Switchable Water-Sensitive Shape-Memory Cellulose/Elastomer Nano-Composites, *Soft Matter*, 8, 2509-2517, **2012**.
- D'Hollander S., Van Assche G., Van Mele B., Du Prez F., Novel Synthetic Strategy Toward Shape Memory Polyurethanes With a Well-Defined Switching Temperature, *Polymer*, 50, 4447-54, **2009**.
- Rousseau I.A., Mather P.T., Shape-memory Effect Exhibited by Smectic Liquid Crystalline Elastomers, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 15300-15301, **2003**.
- Lendlein A., Jiang H., Junger O., and Langer R., Light-Induced Shape-Memory Polymers, *Nature*, 434, 879-882, **2005**.
- Wu L., Jin C., and Sun X., Synthesis, Properties, and Light-Induced Shape Memory Effect of Multiblock Polyesterurethanes Containing Biodegradable Segments and Pendant Cinnamamide Groups, *Biomacromolecules*, 12, 235-241, **2011**.
- Yang B., Huang W. M., Li C., and Li L., Effects of Moisture on the Thermomechanical Properties of a Polyurethane Shape Memory Polymer, *Polymer*, 47, 1348-1356, **2006**.
- Zhu Y., Hu J., Luo H., Young R.J., Deng L., Zhang S., Fan Y., and Ye G., Rapidly Switchable Water-Sensitive Shape-Memory Cellulose/Elastomer Nano-Composites, *Soft Matter*, 8, 2509-2517, **2012**.
- Miaudet P., Derre A., Maugey M., Zakri C., Piccione P.M., Inoubli R., Poulin P., Shape and Temperature Memory of Nanocomposites with Broadened Glass Transition, *Science*, 318, 1294-6, **2007**.
- Meng Q.H., Hu J.L., Zhu Y., Lu J., Liu Y., Polycaprolactone-Based Shape Memory Segmented Polyurethane Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2515-2523, **2007**.
- Jung Y.C., Cho J.W., Application of Shape Memory Polyurethane in Orthodontic, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21, 2881-2886, **2010**.
- Yakacki C.M., Shandas R., Lanning C., Rech B., Eckstein A., Gall K., Unconstrained Recovery Characterization of Shape-memory Polymer Networks for Cardiovascular Applications, *Biomaterials*, 28, 2255-2263, **2007**.

27. Tang, L., Wang, Y., Zhou, T., Li, Y., & Li, Q., Enhanced Toughness and Mechanical Property of Epoxy Resins with Good Shape Memory Behaviors, *Fibers and Polymers*, 21, 1187-1194, **2020**.
28. Rao Kavitha V., Ananthapadmanabha G.S., and Dayananda G.N., Effect of Cross-Linking Density on Creep and Recovery Behavior in Epoxy-Based Shape Memory Polymers (SMEPs) for Structural Applications, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 5314-5322, **2016**.
29. Xianghai J., Toughening-Modified Epoxy-Amine System: Cure Kinetics, Mechanical Behavior, and Shape Memory Performances, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40853, **2014**.
30. Wang L., Zhang F., Liu Y., & Leng J., Shape Memory Polymer Fibers: Materials, Structures, and Applications, *Advanced Fiber Materials*, 4, 5-23, 2022.
31. Xue J., Xie J., Liu W., & Xia Y. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications, *Accounts of Chemical Research*, 50, 1976-1987, **2017**.
32. Zhang F., Zhang Z., Liu Y., Cheng W., Huang Y., & Leng J., Thermosetting Epoxy Reinforced Shape Memory Composite Microfiber Membranes: Fabrication, Structure and Properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 54-61, **2015**.
33. Jinglei W., and Hong Y., Enhancing Cell Infiltration of Electrospun Fibrous Scaffolds in Tissue Regeneration, *Bioactive materials*, 1, 56-64, **2016**.
34. Zhang Z., Zhang F., Jiang X., Liu Y., Guo Z., & Leng J., Electrospinning and Microwave Absorption of Polyaniline/Polyacrylonitrile/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposite Fibers, *Fibers and Polymers*, 15, 2290-2296, **2014**.
35. Liao Y., Loh C. H., Tian M., Wang R., & Fane A. G. Progress in Electrospun Polymeric Nanofibrous Membranes for Water Treatment: Fabrication, Modification and Applications, *Progress in Polymer Science*, 77, 69-94, **2018**.
36. Loke G., Alain J., Yan W., Khudiyev T., Noel G., Yuan R., & Fink Y. Computing Fabrics, *Matter*, 2, 786-788, **2020**.
37. Yan W., Richard I., Kurtuldu G., James N. D., Schiavone, G., Squair J. W., & Sorin F., Structured Nanoscale Metallic Glass Fibres with Extreme Aspect Ratios, *Nature Nanotechnology*, 15, 875-882, **2020**.
38. Loke G., Yan W., Khudiyev T., Noel G., & Fink Y., Recent Progress and Perspectives of Thermally Drawn Multimaterial Fiber Electronics, *Advanced Materials*, 32, 1904911, **2020**.
39. Yan W., Dong C., Xiang Y., Jiang S., Leber A., Loke G., & Tao G., Thermally Drawn Advanced Functional Fibers: New Frontier of Flexible Electronics, *Materials Today*, 35, 168-194, **2020**.

مروری بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی

عهدیه امجدی*، فرشته براق‌جم
مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

پیشرفت‌ها در سنتز و تولید صنعتی نانومواد کربنی مانند نانولوله‌های کربنی (CNTها) به‌طور گسترده در صنعت مواد پلیمری در چند دهه گذشته به کار گرفته شده است که منجر به ایجاد گروهی از کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی شده است. کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNTها دارای قابلیت استفاده در کاربردهای گوناگون مانند صنایع نظامی، صنایع حمل‌ونقل، هوافضا، خودرو و تجهیزات ورزشی هستند. CNTها دارای خواص حرارتی، الکتریکی و مکانیکی مطلوب و همچنین چگالی پایین هستند که محققان را به استفاده از آنها در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری ترغیب می‌کند. کامپوزیت‌های پلیمری به دلیل داشتن وزن پایین، خواص مکانیکی مطلوب و فرایندهای تولید متنوع نسبت به سایر انواع کامپوزیت‌ها و مواد مهندسی دیگر، مورد استقبال بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است. از طرفی CNTها به دلیل ابعاد نانومتری و نیز استحکام خارق‌العاده، به‌عنوان تقویت‌کننده‌های مکانیکی برای کاربردهای ساختاری مختلف منحصربه‌فرد هستند. در این مطالعه مروری سعی شده است پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNT بررسی شود. در ادامه تأثیر چندین عامل مؤثر بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNT از جمله مقدار، شکل و سطح تماس عامل تقویت‌کننده با ماتریس پلیمری مشخص شد.

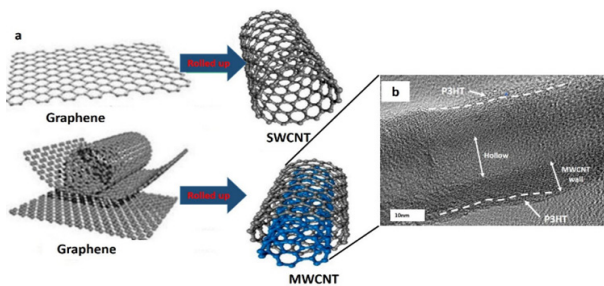
واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت،
پلیمر،
عامل تقویت‌کننده،
نانولوله‌های کربنی،
خواص مکانیکی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.amjadi@maragheh.ac.ir

۱ مقدمه



شکل ۱ الف) طرحواره SWCNT و MWCNT (ب) MWCNT پیچیده شده با poly(3-hexylthiophene) [۲].

نانولوله‌های کربنی (CNTها) اولین بار توسط الیجاما (Alijama et al.) در سال ۱۹۹۱ کشف شدند. از زمان کشف CNTها، این مواد به عنوان نانوذرات تقویت کننده در کامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اولین کامپوزیت تقویت شده با CNTها توسط آجیان (Ajeian et al.) و همکاران در سال ۱۹۹۴ استفاده شد. این کامپوزیت دارای ماتریس رزین اپوکسی تقویت شده با MWCNT (نانولوله‌های کربنی چندجداره) بود. علی‌رغم وجود مواد بسیاری در زمینه تقویت ماتریس‌های پلیمری، CNTها خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی برتری در مقایسه با سایر الیاف تقویت کننده کامپوزیت‌ها ارائه می‌دهند [۱].

CNTها مولکول‌های استوانه‌ای هستند که از اتم‌های کربن هیبرید شده به صورت شش ضلعی تشکیل شده‌اند. CNTها از ورقه‌های گرافن میکرومتری که در استوانه‌های نانومتری لوله شده و با فولرن‌های کروی پوشانده شده‌اند، تشکیل می‌شوند. به دلیل وجود الکترون‌های نامستقر در محور Z ، نانولوله‌های کربنی خواص الکتریکی مجزایی دارند. نانولوله‌های کربنی با توجه به ضخامت دیواره‌شان، به نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWCNT) و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT) طبقه بندی می‌شوند. MWCNTها صفحات گرافن لوله شده چند لایه‌ای هستند، در حالی که SWCNTها نانواستوانه‌هایی هستند که از ورقه گرافن واحد ساخته شده‌اند. نیروی واندروالسی بین CNTها و برهم کنش‌های ضعیف بین صفحه‌های ورقه‌های گرافن (ابراهامی الکترونی بسیار قطبی شده در CNTها) CNTها را به طور قوی پیوند می‌دهد. در نتیجه، تجمع و شیمی حلال نانومواد CNTها اندازه، شکل و مساحت سطح آنها را تنظیم می‌کند. طرحواره SWCNT و MWCNT در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].

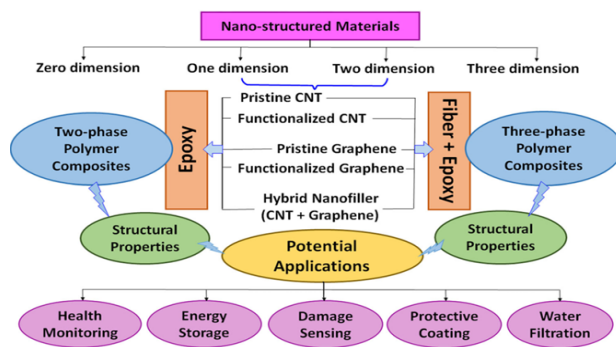
بر اساس پژوهش سیاف‌الدین و همکاران (Siafuddin et al.) [۳]، نانولوله‌های کربنی متفاوت از الیاف کربن هستند. الیاف کربن مولکول‌های منفرد نبوده، بلکه رشته‌هایی از ورقه‌های گرافیت لایه‌ای هستند. گفته می‌شود که در نتیجه پیوندهای sp^2 بین اتم‌های کربن منفرد، استحکام کششی بالاتری نسبت به فولاد و کولار دارند و می‌توان آنها را حتی قوی‌تر از پیوند sp^3 موجود در الماس ساخت. CNTها همچنین در حالت‌های پوششی، پخش شده و عامل دار شده موجود هستند تا ترجیحاً با استفاده از پلیمرهای متصل شیمیایی در سطح مشترک جذب شوند. مانند سایر گزارش‌های قبلی، تاکاکورا و همکاران [۴] مشاهده کردند که استحکام نانولوله‌های کربنی به ساختار کایرال نانولوله بستگی دارد. این وابستگی ساختاری از طریق تنش

درون اتمی وابسته به ساختار ذاتی، با تمرکز آن در نقص‌های ساختاری اجتناب‌ناپذیر در نانولوله‌ها درک می‌شود. این امر ساختار CNTها ضروری برای ساخت قوی‌ترین کامپوزیت‌ها را برجسته می‌کند. CNTها در کاربردهایی که نیازمند استحکام، رسانایی الکتریکی، دوام، خواص سبک‌وزنی و رسانایی حرارتی بالایی هستند، به کار می‌روند. از زمان کشف CNTها به عنوان ماده با کارایی بالا در صنایع هوافضا، خودروسازی، ورزش، زیست پزشکی و الکترونیک به دلیل سختی ویژه بالا، نسبت استحکام به وزن بالا، ضریب انبساط حرارتی کم و هدایت حرارتی بالا محبوبیت پیدا کرده‌اند. جدای از آن، CNTها به طور گسترده به عنوان مواد حسگر در کاربردهای شیمیایی و حسگرهای زیستی استفاده می‌شوند. مطابق گزارش بازار جهانی CNT که در سال ۲۰۲۰ میلادی منتشر شده است، کاربرد CNT در پلاستیک‌ها و کامپوزیت‌ها به دلیل افزایش کاربرد پلیمرهای مهندسی در صنایع خودروسازی و ساختمانی بر بازار تسلط داشته است. از سوی دیگر استفاده از کامپوزیت‌ها نیز به دلیل ویژگی سبک‌وزنی آن تقاضای بازار پلیمرها را نیز افزایش می‌دهد [۵].

نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مکانیکی برتر و نسبت ابعادی بالا، مدت‌هاست که پرکننده‌ای مطلوب برای کامپوزیت‌های پلیمری در نظر گرفته می‌شوند.

در استفاده از نانومواد پایه کربنی غلبه بر کلوخگی بسیار مهم است. در مقایسه با سایر ترکیبات کربنی مانند گرافیت و فولرن، CNTها دارای طبیعت آب‌گریز و هادی الکتریکی بوده و مساحت سطح بزرگ‌تری دارند [۲، ۶].

CNTها دارای قطر حدود ۱۰۰ نانومتر و طول ۱۰۰-۲۰ میکرومتر هستند. با توجه به این موضوع که این مواد مساحت سطحی (Surface-area-to-volume Ratio) بالاتری دارند، تعامل و سازگاری این الیاف با ماتریس‌هایی که دارای مدول یانگ ۱۰۰-۱۰۰۰ گیگاپاسکال و استحکام ۳/۵-۲/۵ گیگاپاسکال



شکل ۳ نمای کلی کامپوزیت های پلیمری و کاربردهای آنها [۱۱].

با CNT به طور گسترده ای مورد بررسی قرار گرفته است. مورفولوژی شکست نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT تحت آزمایش های مختلف قرار گرفته و نتایج گردآوری و ارائه شده است. نمای کلی از بررسی های صورت گرفته از این کامپوزیت ها در شکل ۳ نشان داده شده است [۹].

به صورت کلی پلیمرهای مورد استفاده در کامپوزیت های پلیمری به عنوان ماتریس، به دو دسته گرماسخت و گرمانرم تقسیم بندی می شوند. گرماسخت ها دسته ای از پلیمرها هستند که طی واکنشی شیمیایی یا پخت از حالت مایع به حالت جامد تبدیل می شوند. استفاده از این دسته از پلیمرها در ساخت کامپوزیت ها به دلیل قابلیت ترشوندگی مطلوب میان ماتریس و الیاف تقویت کننده بسیار رایج است. از جمله پلیمرهای گرماسخت می توان به رزین های پلی استری، رزین اپوکسی، رزین های استرونیل، فنولیک و پلی یورتان اشاره کرد. در مقابل پلیمرهای گرماسخت، پلیمرهای گرمانرم قرار دارند. این دسته از مواد پلیمری، موادی هستند که در مقابل حرارت ذوب می شوند. حرارت در شکل دهی این دسته از پلیمرها نقش اساسی دارد. این دسته از پلیمرها دارای زنجیره های بلند و با وزن های بالا هستند که دارای چقرمگی مناسب (مقاومت در برابر رشد ترک) بوده و نسبت به گرماسخت ها دارای شکنندگی کمتری هستند. پلیمرهای گرمانرم دارای خاصیت ترمیم شونده و بازیافت مطلوبی هستند. از این دسته از پلیمرها می توان به آکریلیک ها، پلی الفین، آکریلونیتریل بوتادین و استایرن اشاره کرد [۱۰]. جدول ۱ ویژگی های دو دسته پلیمر مورد بحث را نشان داده است.

۲-۱ خواص نانوذرات CNT به کاررفته در نانوکامپوزیت های پلیمری

مواد کامپوزیتی ماتریس پلیمری به دلیل وزن کمترشان نسبت به

Global Carbon Nanotubes (CNT) Market Share, By Application, 2020



شکل ۲ سهم بازار جهانی نانولوله های کربنی، بر اساس کاربرد، در سال

۲۰۲۰ [۵].

هستند بسیار مطلوب است. از طرف دیگر CNT ها دارای چگالی کم در حدود ۱/۳ گرم بر سانتی متر مکعب هستند. این موضوع باعث می شود که کامپوزیت های تقویت شده با این مواد نسبت استحکام به وزن بالایی از خود نشان دهند. علاوه بر این، حتی ضعیف ترین نوع نانولوله های کربنی استحکام مکانیکی قابل توجهی را ارائه می کنند. قوی ترین نانولوله کربنی دارای ۶۳ گیگاپاسکال استحکام شکست است [۲]. این ویژگی ها استفاده از CNT ها را نه تنها برای مصارف صنعتی، بلکه برای اهداف آزمایشگاهی به منظور تولید کامپوزیت های پلیمری را ترویج داده است. ویژگی های مهندسی کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT ها، توسط فاکتورهایی مانند روش ساخت، نوع CNT و ... تعیین می شود. در این مقاله، به طور خلاصه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT بررسی شده است.

۲ نانوکامپوزیت های پلیمری

مواد کامپوزیتی توسط اختلاط دو یا تعداد بیشتری از مواد شکل می گیرند. هریک از مواد سازنده کامپوزیت دارای خواص متفاوتی بوده و ممکن است که به صورت مستقیم با هم وارد واکنش نشده و از طرفی قابلیت حل شدن در یکدیگر را نیز نداشته باشند [۷]. به صورت کلی ساختار مواد کامپوزیتی از سه ناحیه زمینه یا ماتریس (که به صورت پیوسته ساختار اصلی کامپوزیت را تشکیل داده است)، تقویت کننده ها (که به صورت فاز پراکنده و ناپیوسته هستند و می توانند شامل ذرات و الیاف باشند) و فصل مشترک میان تقویت کننده و ماتریس تشکیل می شود [۸].

در حالت کلی کامپوزیت ها می توانند از هر ماده ای تشکیل شوند، اما عموماً فلزات، پلیمرها و سرامیک ها مواد اصلی تشکیل دهنده ماتریس کامپوزیت ها هستند.

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده

جدول ۱ ویژگی‌های پلیمرهای گرماسخت و گرمانرم [۱۲].

پلیمرهای گرماسخت	پلیمرهای گرمانرم	ویژگی‌ها
وزن پایین	شکل پذیری آسان	
کارایی بالای قطعات تولیدشده	قابلیت ترمیم	
مقاومت شیمیایی مطلوب	قابلیت بازیافت	

شدن نانولوله‌ها تعیین می‌شود. پراکنش همگن نانولوله‌های کربنی منجر به توزیع بار یکنواخت و کاهش نقاط تمرکز تنش در ساختار می‌شود. اثرات پراکنش غیریکنواخت و کلوخگی را می‌توان در طول آزمون‌های مکانیکی مشاهده کرد؛ زمانی که تنش فراتر از حد مشخصی اعمال شود، افت خواص مکانیکی مشاهده می‌شود. عامل سوم جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در ساختار پلیمری است. این عامل در مقادیر کمتر CNTها (کمتر از ۱ درصد وزنی) در تعیین خواص مکانیکی کامپوزیت عاملی اصلی است. کلمن و همکارانش (Colman et al.) [۱۴]، در پژوهش خود نشان دادند، زمانی که جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در ساختار پلیمری تصادفی است میزان مدول کامپوزیت ۵ برابر ضعیف‌تر از حالتی است که جهت‌گیری CNTها منظم باشد. علاوه بر این، مشاهده شده است که کامپوزیت‌هایی که دارای تقویت‌کننده‌های جهت‌دار هستند، تمایل به رفتار ناهمسان‌گرد دارند. بنابراین اگرچه جهت‌گیری و منظم‌بودن CNTها در ساختار منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود اما همیشه مفید نیست. چهارمین و مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها بحث انتقال بار از ماتریس به تقویت‌کننده است. هنگامی که تنشی بر نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با CNT اعمال می‌شود، انتظار می‌رود که CNTها حداکثر تنش اعمال‌شده به ساختار را دریافت کرده و حامل تنش

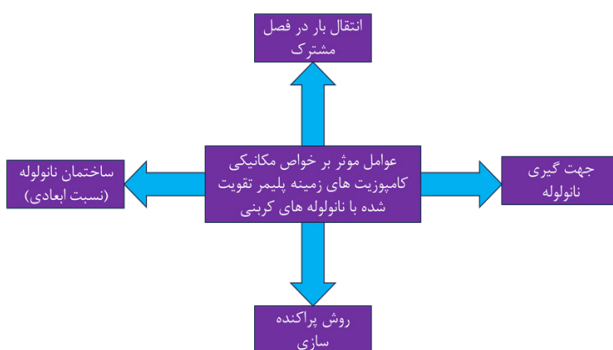
سایر مواد مهندسی دارای نسبت استحکام به وزن بالایی بوده و به عبارتی استحکام ویژه بالایی را از خود نشان می‌دهند. به‌طور کلی در حین اعمال بار و تنش به کامپوزیت، ماتریس وظیفه نگه‌داری و ثابت‌کردن ذرات تقویت‌کننده را دارد. این در حالی است که وظیفه اصلی عامل تقویت‌کننده تحمل بار دینامیکی یا استاتیکی اعمال‌شده به کامپوزیت است. بنا به این موضوع است که عموماً ذرات تقویت‌کننده یا الیاف مورد استفاده در کامپوزیت‌ها نسبت به ماتریس دارای سفتی و استحکام بالاتری هستند [۱۱، ۱۲].

مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های پلیمری و مشخص شدن عامل‌های مکانیکی این دسته از مواد مهندسی اهمیت ویژه‌ای دارد. از جمله این عوامل می‌توان به استحکام شکست، میزان چقرمگی، مدول کشسانی، استحکام تسلیم، نوع شکست و رفتار خستگی اشاره کرد. استانداردهای ASTM، DIN و ISO برای ارزیابی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند.

به‌طور کلی در کامپوزیت‌های پلیمری چهار عامل اصلی در خواص مکانیکی کامپوزیت نقش دارند. این چهار عامل عبارتند از:

- ساختار CNT (نسبت ابعاد)؛
- نحوه پراکنش CNTها؛
- جهت‌گیری CNTها در ماتریس پلیمری؛
- انتقال تنش سطحی از ماتریس به CNT.

شکل ۴ عوامل کنترل‌کننده خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNTها را نشان می‌دهد. نسبت ابعادی CNT را می‌توان با تهیه نانولوله‌هایی با طول بیشتر و قطر کمتر افزایش داد. جدول ۲ محدوده مشخصات مکانیکی CNTها و چند نمونه دیگر از مواد تقویت‌کننده را بیان می‌کند [۱۳]. مسئله مهم دیگر پراکنش CNTها در ماتریس است. پراکنش یکنواخت CNTها در ماتریس منجر به انتقال بار موثر از ماتریس به نانولوله‌ها می‌شود. پراکنش باید به گونه‌ای باشد که هر نانولوله با ماتریس پلیمری پوشش داده شود. روش‌های مختلفی در منابع برای پراکنش همگن CNTها وجود دارد. با این حال، اثرگذاری فرایند پراکنش بر اساس نوع پلیمر ماتریس و فرایند عامل‌دار



شکل ۴ عوامل موثر در خواص مکانیکی کلی کامپوزیت‌های ماتریس پلیمر تقویت‌شده با CNT.

جدول ۲ خواص مکانیکی CNTها و سایر مواد تقویت کننده کامپوزیت ها [۱۳].

تقویت کننده	مدول یانگ (TPa)	استحکام کششی (GPa)
SWCNTs	۰/۶۵-۵/۵	۱۲۶
MWCNTs	۰/۲-۱	>۶۳
گرافن چند لایه	۱	۱۳۰
فولاد زنگ نزن	۰/۱۸۶-۰/۲۱۴	۰/۳۸ - ۱/۵۵
کولار	۰/۰۶-۰/۱۸	۳/۶ - ۳/۸
الماس	۱/۲۲	>۶۰
آلومینیم	۷۱	۰/۶۵
الیاف شیشه	۷۲	۳
الیاف کربن	۳۰۰	۳
الیاف کاربید سیلیسیم	۴۵۰	۱۰
الیاف نیشکر	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۰۱۶
الیاف کناف	۰/۰۵۳	۰/۰۰۰۲۵
الیاف بامبو	۰/۰۰۱۱ - ۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۰۱۴ - ۰/۰۰۰۲۳

۲-۲ عملکرد مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNTها

از سال ۱۹۹۴، تلاش های زیادی برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT صورت گرفته است. از بررسی منابع مشخص شده است که مقدار استفاده از CNTها در کامپوزیت های پلیمری معمولاً کمتر از ۱۰ درصد وزنی است تا از افزایش غیرضروری گرانشی جلوگیری شود. کاهش سیالیت و افزایش گرانشی منجر به کاهش شکل پذیری و افت خواص مکانیکی کامپوزیت می شود. براساس گزارش های ارائه شده مشخص شده است که خواص مکانیکی کامپوزیت های تقویت شده با CNTها به طور عمومی بین ۲۰-۲۰۰٪ نوسان دارد. اعتقاد بر این است که علاوه بر عوامل ذکر شده در شکل ۴ سایر پارامترها مانند یکپارچگی و نوع پلیمر مورد استفاده به شدت خواص کامپوزیت را تحت تأثیر قرار دهند. علاوه بر این، نانولوله های کربنی دارای خاصیت کلوخگی به دلیل نیروهای جاذبه قوی و اندروالسی بین آنها هستند که استعداد آنها را به عنوان مواد تقویت کننده در نانوکامپوزیت ها تضعیف می کند. در کامپوزیت های پلیمری گرماسخت تقویت شده با نانولوله های کربنی از روش های پراکنش فیزیکی مانند فراصوت، هم زدن مکانیکی، هم زدن مغناطیسی و ترکیبی از این روش ها استفاده می شود. یکی از فرایندهای بهبود توزیع نانولوله های کربنی در ساختار پلیمری استفاده از فنون عامل دار کردن نانولوله است. این روش نه تنها به پراکنش CNTها کمک می کند، بلکه پیوند سطحی بین CNT و پلیمر را نیز تقویت می کند. اغلب، اسیدهای غلیظ یا رقیق برای تولید گروه های عاملی (گروه های کربوکسیل، گروه های آمینه، گروه های اپوکسید و غیره) و جدا کردن پیوند C-C برای عامل دار کردن CNTها استفاده می شوند. این روش منجر به بهبود قابل توجه خواص مکانیکی می شود. این در حالی است که در برخی مطالعات گزارش شده است که عامل دار شدن CNTها احتمال نقص ساختاری را افزایش می دهد که منجر به تخریب سایر خواص مهندسی کامپوزیت می شود. بنابراین عامل دار کردن غیرکوالانسی، به عنوان روش جایگزین برای ساخت کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT معرفی شد. علاوه بر این، روش های جدیدی نیز استفاده شده است. می و همکاران (Mie et al.) [۱۵] از روش جدیدی به نام قالب یخ برای ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT استفاده کردند. آنها اعمال حرارت و فرایند انجماد کامپوزیت را به صورت جهت دار کنترل کردند که در نهایت منجر به بهبود خواص مکانیکی در حدود ۱۲ درصد شد. مککلنبرگ و همکاران (Macklenbergh et al.) [۱۶] MWCNT

اصلی باشند که منجر به تأخیر در ایجاد و رشد ترک می شود. به منظور انتقال بار از ماتریس پلیمری به CNT باید اتصال مناسبی میان این دو بخش برقرار باشد که اساساً سه سازوکار برهم کنش و اتصال میان CNT و ماتریس پلیمری شناسایی شده است: اتصال مکانیکی، اتصال فیزیکی و برهم کنش شیمیایی. اتصال مکانیکی شامل درهم تنیدگی پلیمر با تقویت کننده CNT و تشکیل قفل ریزمکانیکی است. این شرایط در بسیاری از کامپوزیت های ماتریس پلیمری تقویت شده با CNTها پدیدار می شود. اتصال فیزیکی شامل برهم کنش و اندروالسی میان نانولوله کربنی و ماتریس پلیمری است. برهم کنش شیمیایی شامل استفاده از گروه های عاملی برای توزیع یکنواخت CNTها در ماتریس های پلیمری و ایجاد اتصال شیمیایی بین CNT و ماتریس است [۱۵].

۳ الی ۷ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی به ساختار ماتریس پلیمری افزوده شد. نتایج بررسی‌های مکانیکی نشان داد که حضور نانولوله‌های کربنی منجر به بهبود مدول کشسانی و سفتی می‌شود. اما اگر میزان نانولوله‌های کربنی بیشتر از ۷ درصد وزنی شود، خواص مکانیکی نمونه‌ها تخریب می‌شود. بر اساس گزارش‌های ارائه‌شده در مقاله دلیل این پدیده بحث کلونجی عامل تقویت‌کننده بود.

ونکاتسان و همکارانش (Venkatesan et al.) [۲۰] کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با لیاف شیشه و نانولوله‌های کربنی را مورد ارزیابی قرار دادند. نمونه‌های کامپوزیتی شامل مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی بودند. نتایج ارزیابی نشان داد که با حضور ذرات تقویت‌کننده CNT نرخ سایش نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند. دلیل این موضوع به خاصیت روانکاری CNT نسبت داده شد.

اسکافارو و همکارانش [۲۱] تأثیر هم‌افزایی CNT و ذرات گرافن در بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمری را مورد بررسی قرار دادند. ماتریس مورد استفاده در این مقاله پلی‌لاکتیک اسید (PLA) بود. نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش شامل نمونه‌های تقویت شده با ۰/۵ درصد وزنی گرافن، نمونه‌های تقویت‌شده با ۰/۵ درصد وزنی CNT و نمونه‌های تقویت‌شده با مجموع گرافن و CNT ۰/۵ درصد وزنی بود. نتایج بررسی‌های مکانیکی نشان داد که نمونه‌های شامل ذرات تقویت‌کننده CNT به همراه گرافن دارای خواص مکانیکی بهتری نسبت به حالت خالص هستند. این در حالی بود که سفتی نمونه‌های تقویت‌شده با فقط CNT بیشتر از سایر نمونه‌ها بود.

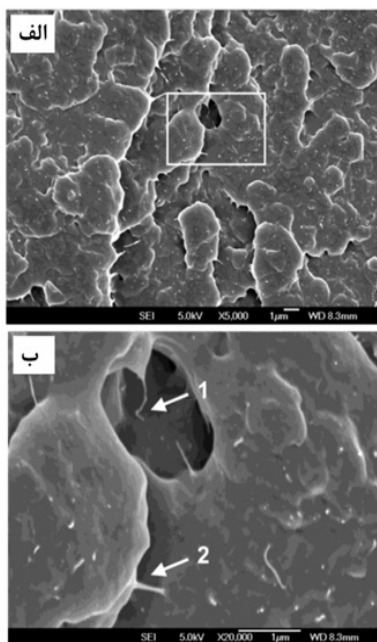
ژنگ و همکارانش [۲۲] کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره را تولید و مشخصه‌یابی کردند. نتایج ارائه شده در این مقاله نشان داد که با حضور ذرات تقویت‌کننده CNT در داخل ماتریس پلیمری، خواص مکانیکی نمونه‌های مورد بررسی به صورت چشم‌گیری بهبود پیدا کرده است. شکل ۵ بهبود خواص کششی نمونه را در حضور ذرات تقویت‌کننده CNT نشان می‌دهد. این در حالی بود که نتایج تصاویر SEM نشان داد که ذرات CNT در ماتریس پلیمری به خوبی توزیع شده‌اند. شکل ۶ توزیع یکنواخت ذرات CNT در ساختار نمونه را نشان می‌دهد. نقاط سفیدرنگ مربوط به ذرات CNT است.

بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط گوژینی و همکاران [۲۳] مشخص شد که مدول یانگ، استحکام و کرنش شکست حتی با افزودن ۰/۰۱ درصد CNT در ساختار کامپوزیت‌های پلیمری افزایش می‌یابد. بر اساس گزارش‌های ارائه‌شده در

را در نانوکامپوزیت اپوکسی با استفاده از روش پرس گرم وارد کردند و کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با MWCNT ساختند. در این مقاله از MWCNTs آغشته‌شده به غشای نیمه‌تراوا برای تزریق در ساختار رزین اپوکسی استفاده شد. استفاده از ۵۶ درصد وزنی MWCNTها منجر به تولید کامپوزیت با مدول ۱۵/۵ گیگاپاسکال شد. در مورد کامپوزیت‌های ماتریس TPU، پلیمر شدن درجا و عامل‌دار کردن توسط عامل‌های سطح‌فعال فرایندهای رایج مورد استفاده برای توزیع همگن CNTها هستند. همچنین، روش‌های پس از تولید مانند تاب‌کاری و نورد (roll milling) برای دستیابی به توزیع یکنواختی از CNTها مفید هستند. در مطالعه دیگری ساخت TPU/CNT از طریق صافش یک مرحله‌ای انجام شد. برای کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلن (PE)، استفاده از فرایندهای تف‌جوشی یا اکستروژن منجر به تولید کامپوزیت‌های همگن می‌شود. اخیراً فناوری لاتکس توسعه یافته است که شامل مخلوط کردن CNTها و ماتریس لاتکس PP در امولسیون آبی و به دنبال آن خشک کردن انجمادی و پرس گرم است. در کامپوزیت‌های ماتریس PMMA، فناوری لاتکس در کنار استفاده از گروه‌های عامل‌سازی COOH- و SOCl₂- متصل به CNTها می‌تواند عملکرد مکانیکی کامپوزیت را بهبود دهد [۱۷].

برای نانولوله‌های عامل‌دار، اخیراً از نانوذراتی (NPs) مانند نقره، طلا، مس و پلاتین استفاده شده است. این نانوذرات فلزی به دلیل ماهیت شیمیایی فعالشان، نوید بهبود خواص CNTها را می‌دهند. به طور کلی، دو روش برای دستیابی به پیوند فلز و CNT وجود دارد، (۱) اتصال مستقیم و (۲) اتصال از طریق استفاده از پیوندهای خاص در اطراف CNTها. اتصال مستقیم گروه‌های عاملی مانند گروه‌های کربوکسیل (COOH-) و هیدروکسیل (OH) را با استفاده از اسید، تبخیر حرارتی یا پرتو الکترونی می‌توان انجام داد. در روش‌های اتصال غیرمستقیم، نانوذرات از طریق گروه‌ها یا مولکول‌های شیمیایی به نانولوله‌های کربنی متصل می‌شوند. در مقایسه با اتصال مستقیم، این روش دستیابی نانوذر به عملکرد و خواص بهتر را تسهیل می‌کند. مطالعات نشان داده است که روش‌های اتصال غیرمستقیم نانوذرات فلزی به نانولوله‌های کربنی به فرایند پراکنش کمک می‌کند و چسبندگی سطحی را افزایش می‌دهد؛ بنابراین، خواص مکانیکی در مقایسه با سایر کامپوزیت‌ها را بهبود می‌دهد [۱۸].

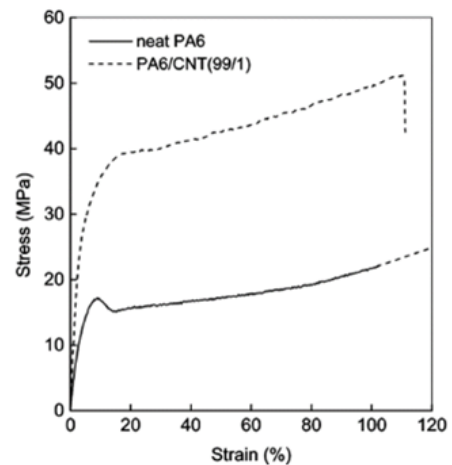
زوو و همکاران (Zou et al.) [۱۹] نمونه‌های کامپوزیتی پایه پلی‌پروپیلن تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی را تولید و مشخصه‌یابی کردند. نانولوله‌های مورد استفاده در این پژوهش از نوع نانولوله‌های چنددیواره بودند. در این تحقیق به اندازه



شکل ۶ توزیع یکنواخت CNT در ساختار الف) در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، ب) در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر [۲۲].

کردند. در ادامه به منظور خروج استون از مخلوط، نمونه را به مدت ۲ ساعت در داخل محیط خلأ قرار دادند. در ادامه به منظور حباب زدایی و خروج هرگونه گاز از مخلوط، نمونه به مدت ۲۰ دقیقه گاز زدایی شد تا هوای به دام افتاده در ساختار از بین برود. در ادامه عامل پخت به رزین افزوده شد و به منظور جهت دادن به CNTها در رزین اپوکسی، نمونه تحت میدان الکتریکی مشخصی قرار گرفت. جهت گیری نانولوله های کربنی منجر به بهبود چشم گیر خواص مکانیکی نمونه ها نسبت به حالت تصادفی قرارگیری CNTها شد. شکل گیری نانولوله های کربنی در شکل ۷ نشان داده شده است.

افزایش میزان CNT در کامپوزیت ماتریس اپوکسی تولید شده در این پژوهش منجر به بهبود خواص مکانیکی می شود. این در حالی است که در مقادیر بیشتر از ۰/۳ درصد وزنی CNT خواص مکانیکی نمونه ها تضعیف می شود. دلیل این موضوع کلوخگی ذرات CNT در ماتریس اپوکسی است. همچنین نیروی واندروالسی قوی میان CNTها می تواند موجب به هم چسبیدگی CNTها و توده ای شدن آنها شود. این موضوع می تواند منجر به رشد سریع تر ترک شده و خواص مکانیکی کامپوزیت را تضعیف کند. شکل ۸ ریزساختار سطح شکست نمونه های خلص، کامپوزیتی جهت داده شده به CNT و کامپوزیتی بدون جهت گیری CNT را نشان می دهد. با توجه به مطالب ارائه شده

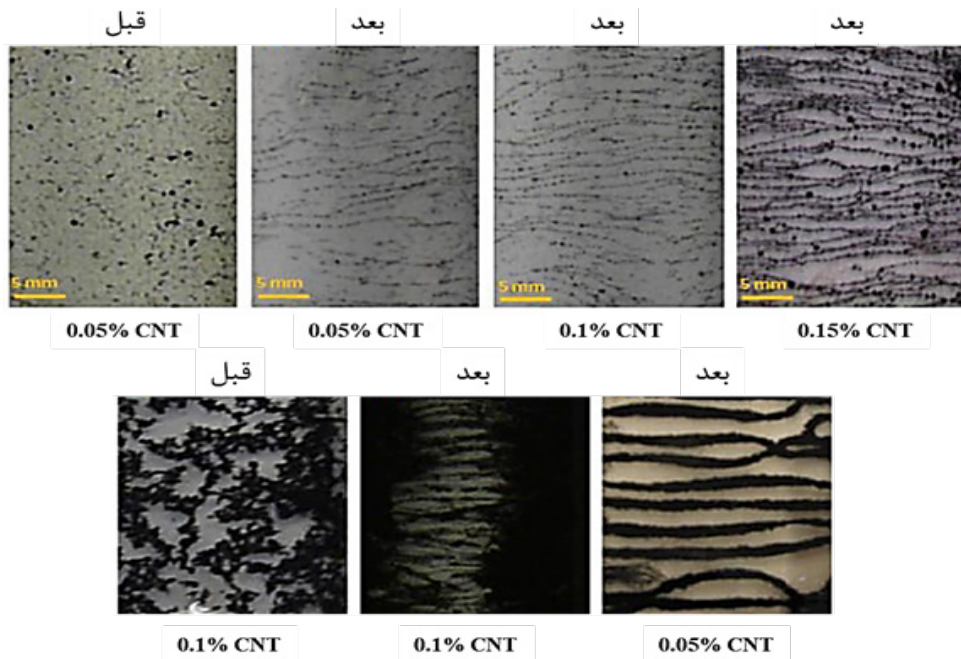


شکل ۵ خواص مکانیکی نمونه خلص و کامپوزیت تقویت شده با CNT [۲۲].

خصوص بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری در اثر افزودن ذرات CNT مطالعات بسیاری شده است. اغلب مشخص شده است که با حضور مقدار بسیار ناچیزی از ذرات CNT، خواص مکانیکی نمونه ها به صورت چشم گیری بهبود پیدا می کند. نحوه پخش CNT در ساختار پلیمری یکی از مهم ترین فاکتورهای تأثیرگذار در میزان بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت ها است. مشخص شده است که توزیع مناسب و یکنواخت CNT در ساختار کامپوزیت های پلیمری منجر به بهبود چسبندگی عامل تقویت کننده به ماتریس پلیمری می شود. بهبود چسبندگی ذرات CNT به ماتریس پلیمری باعث می شود که جنبش و تحرک زنجیره های پلیمری در هنگام بارگذاری محدود شده و نتیجه این امر بهبود مدول خمشی کامپوزیت است. نتایج مطالعه ژانگ و همکاران [۲۴] نشان داد که حضور تنها ۱ درصد وزنی CNT در ماتریس اپوکسی منجر به بهبود ۱۰ درصدی استحکام می شود.

ژانگ و همکارانش [۲۵] تأثیر ابعاد CNT و میزان توزیع یکنواخت این ذرات را بر خواص خستگی کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT بررسی کردند. بر اساس گزارش های ارائه شده در این مقاله مشخص شده است که قطر کم و طول زیاد CNT منجر به مقاومت نمونه در برابر رشد ترک خستگی می شود.

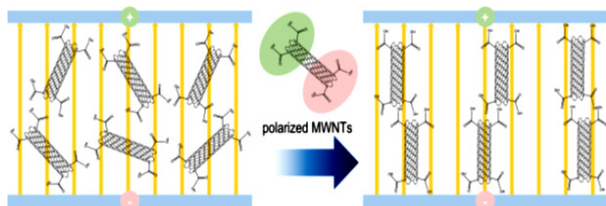
هاشمی و همکاران [۲۶]، CNT را در استون پخش کردند تا توده های به هم چسبیده احتمالی CNTها از یکدیگر جدا شود. در ادامه اپوکسی را به مخلوط CNT و استون اضافه کردند. به منظور بهبود توزیع یکنواخت CNT در ماتریس اپوکسی / استون، نمونه را به مدت ۱ ساعت در همزن فراصوت مخلوط



شکل ۷ جهت‌دهی CNT ها در ساختار کامپوزیت پایه پلیمری [۲۶].

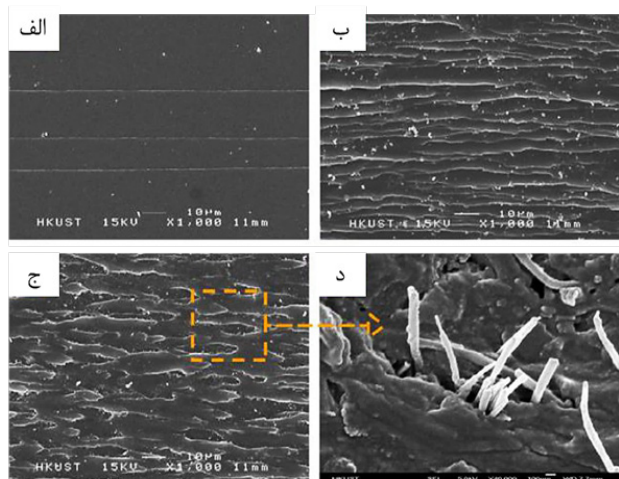
که دارند به راحتی توده‌ای شده و کلوخه‌هایی را تشکیل می‌دهند. بنابراین، پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در محلول پلیمری مرحله‌ای ضروری برای تشکیل کامپوزیت ایده آل است. در این فرایند گروه‌های کربوکسیلیک روی سطح CNT تشکیل می‌شود. این گروه‌های کربوکسیلیک به شدت با حلال‌های آلی یا ماتریس پلیمری تعامل دارند، بنابراین پراکندگی CNT در محلول پلیمری تسهیل می‌شود. نانولوله‌های کربنی عامل‌دار در طول فرایند در میدان الکتریکی دوقطبی شده و نانولوله‌ها در یک راستا قرار می‌گیرند (شکل ۹).

نقص عمده کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف کربنی عملکرد بین‌لایه‌ای آنهاست. بنابراین تحقیقات زیادی با این هدف انجام شده است. به‌عنوان نمونه کویرال و همکاران (Koirala et al.) [۲۸] با ترکیب ورقه‌های فوق نازک CNT بین لایه‌های CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymers) لایه‌های



شکل ۹ جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی عامل‌دار [۲۷].

در مقاله، دلیل بهبود خواص مکانیکی در حضور CNT، پل زدن و ثابت نگه‌داشتن ماتریس توسط CNT مطرح شده است [۲۶]. بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط کیم و همکاران از اسیدها به‌منظور جهت‌دهی به CNTها استفاده شد. هدف کلی از این فرایند افزایش قابلیت پخش MWCNTها در ماتریس پلیمری است. CNTها به‌دلیل برهم‌کنش‌های قوی واندروالسی

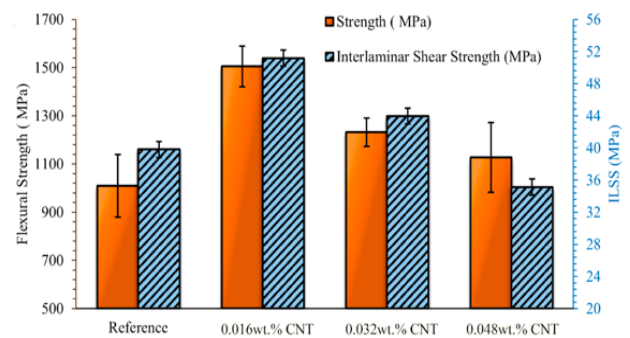


شکل ۸ الف) سطح شکست اپوکسی خالص، ب) سطح شکست کامپوزیت بدون راستا دادن به CNT، ج و د) سطح شکست کامپوزیت با جهت دادن به CNT [۲۶].

CNT های تک-جداره، دو-جداره و چند-جداره) گزارش کردند. با این حال، آن‌ها هیچ بهبودی در طول عمر خستگی برای مقادیر CNT ها ۰/۲ درصد وزنی یا کمتر گزارش نکردند، که نشان می‌دهد این مقادیر CNT برای جلوگیری از رشد ترک خستگی در داخل ماتریس کافی نیست. پراکنش رضایت‌بخش نانوتقویت‌کننده برای بهبود عملکرد خستگی FRP های هیبریدی بسیار مهم است. به‌عنوان مثال، در یک مطالعه اخیر [۳۲]، ترکیب ۰/۵ درصد وزنی MWCNT ها هیچ بهبودی نشان نداد، در حالی که افزودن ۱/۰ درصد وزنی MWCNT منجر به تخریب قابل توجهی در عمر خستگی یک GFRP هیبریدی شد. به‌طور کلی، استفاده از مقادیر بالای نانوپرکننده‌ها می‌تواند به دلیل دشواری پراکنندگی آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری به شدت محدود شود. تمایل ذاتی CNT ها به کلوخگی، درصد وزنی اختلاط قابل دوام آن‌ها را به کمتر از ۳ درصد وزنی محدود می‌کند. کلوخه‌های CNT ها عملکرد مکانیکی ماتریس میزبان را به چالش می‌کشند؛ زیرا آن‌ها مکان‌های احتمالی تمرکز تنش را در داخل ماده میزبان فراهم می‌کنند. علاوه بر این، مخلوط کردن مقدار کمی از CNT ها در ماتریس پلیمری به‌طور چشمگیری گرانروی پلیمر را افزایش می‌دهد و از نفوذ ماتریس در بین الیاف در طول فرایند ساخت کامپوزیت جلوگیری می‌کند [۳۳]، چندین تحقیق بر روی بهبود استحکام سطح مشترک لیف / ماتریس برای جلوگیری موثر از شروع ترک و انتشار در هنگام خستگی متمرکز شده‌اند. لسکو و همکاران (Lesko et al.) [۳۵] تأثیر فراوری سطحی الیاف را بر عملکرد مکانیکی استاتیکی و خستگی CFRP های متعامد گزارش کرده‌اند. فراوری بیشتر سطح بر پایه اصلاح اندازه الیاف باعث افزایش جزئی در عمر خستگی تحت بارگذاری کششی-فشاری دینامیکی شد.

بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط لی و همکارانش (Lie et al.) [۳۶] خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ماتریس اپوکسی تقویت‌شده با CNT و گرافن (VG) مورد ارزیابی قرار گرفت. استفاده توأم CNT و گرافن (VG120) منجر به بهبود استحکام خمشی تا ۳۴۹/۳۹ درصد در مقایسه با رزین اپوکسی خالص شد. بر اساس داده‌های ارائه شده در این پژوهش استحکام خمشی ۲۷۵/۲۳ مگاپاسکال و استحکام شکست به مقدار ۹۹۵۶/۹۸ کیلوژول مترمکعب رسید. شکل ۱۱ نتایج مربوط به آزمون‌های مکانیکی صورت گرفته در این پژوهش را نشان می‌دهد.

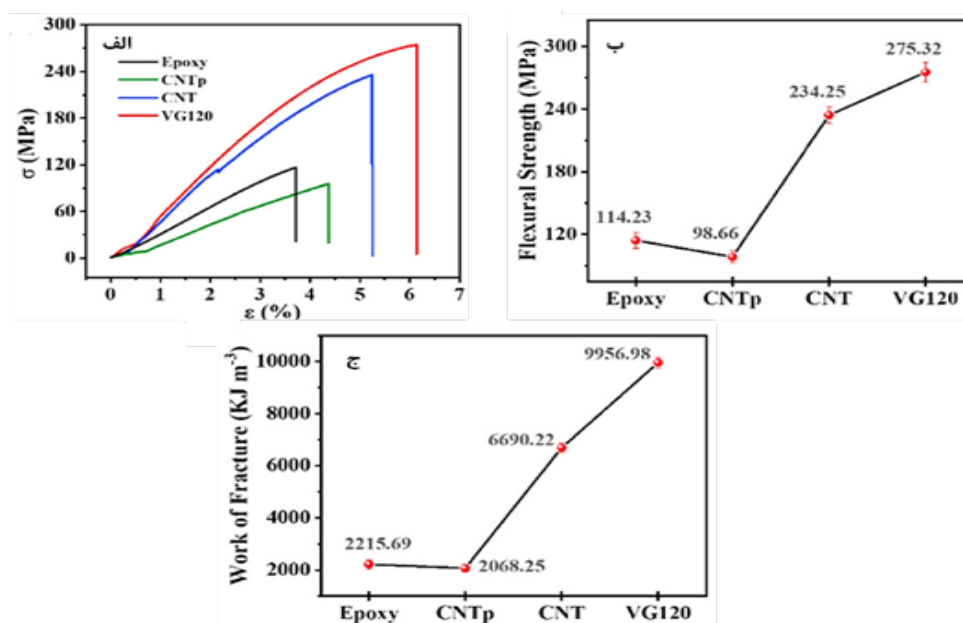
یکی از سازوکارهای استحکام‌دهی توسط حضور CNT بحث اثر پل زدن توسط CNT ها است. اثر پل زدن نانولوله‌های کربنی می‌تواند از شروع ترک‌ها در ماتریس جلوگیری کرده و رشد



شکل ۱۰ خواص مکانیکی کامپوزیت تقویت‌شده با مقادیر مختلف CNT [۲۸].

راه‌حلی را برای غلبه بر این مشکل ارائه دادند. برای این منظور، پارچه‌های الیاف کربن خشک ابتدا بین صفحات CNT قرار می‌گیرند. سپس پارچه‌ها چسبانده شده و با اپوکسی تزریق می‌شوند تا یک CFRP با ورقه‌های CNT بین‌لایه‌ای تشکیل شود. در این مطالعه برخلاف رویکرد معمولی که در آن نانولوله‌های کربنی با طول میکرونی به‌طور تصادفی در یک CFRP برای تقویت توزیع می‌شوند، از ورق‌های CNT با ضخامت ۱۰۰ نانومتر متشکل از نانولوله‌های هم‌تراز و بسیار بلند (۰/۳ میلی‌متر) استفاده می‌شود. علی‌رغم کسر وزنی ناچیز آن‌ها که تنها ۰/۱۶ درصد است، ورق‌های CNT بین‌لایه‌ای استحکام خمشی CFRP را تا ۴۹ درصد (شکل ۱۰)، استحکام برشی بین‌لایه‌ای را تا ۳۰ درصد و چقرمگی شکست را تا ۳۰ درصد افزایش دادند. در تحقیقات دیگری تلاش شده است با اصلاح الیاف یا ماتریس از طریق افزودن نانوپرکننده یا روش‌های فراورش شیمیایی سطح مشترک بین الیاف CNT و ماتریس را تقویت بخشند [۲۶].

نتایج تحقیقات نشان داده است ترکیب تقویت‌کننده‌های نانومتری الیاف کربن در ساختار پلیمرهای تقویت‌شده با الیاف کربنی (CFRPs) رفتار خستگی CFRPs را بدون نیاز به اصلاح ماتریس پلیمری دستخوش تغییر قرار می‌دهد [۲۹]. گریمر و داران (Grimmer and Dharan) [۳۰] ۱/۰ درصد وزنی MWCNT ها را در ماتریس اپوکسی پراکنده کردند و در حالی که هیچ تغییری در استحکام کششی مشاهده نشد، بهبود قابل توجهی در طول عمر خستگی تنش-کشش آن‌ها مشاهده شد. داویس و همکاران (Davis et al.) [۳۱] از CNT های ویژه‌ای در درصدهای وزنی مختلف برای ساخت CFRP های هیبریدی استفاده کردند. آن‌ها ۱-۲ مرتبه بهبود در طول عمر خستگی تنش CFRP را از طریق ترکیب ۰/۳ درصد وزنی فلوئو XD-CNT (CNT های درجه صنعتی شامل ترکیبی از



شکل ۱۱ تغییرات خواص مکانیکی در اثر افزودن CNT و گرافن [۳۶].

متکی است. علاوه بر این، سازگاری خوب نانولوله‌های کربنی با ماتریس‌های پلیمری، پتانسیل این مواد را برای استفاده در انواع کاربردهای پیشرفته، مانند الکترونیک، خودرو، منسوجات، هوافضا، تجهیزات ورزشی، حسگرها، دستگاه‌های ذخیره انرژی و صافی‌ها افزایش داده است.

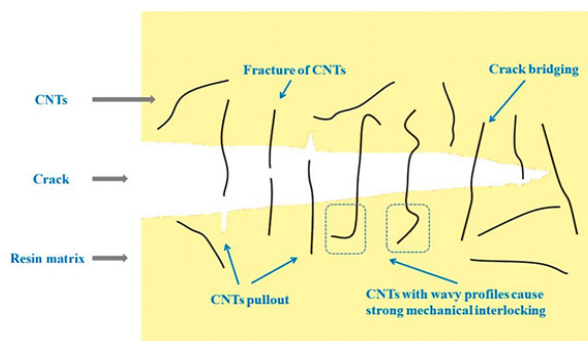
نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی به دلیل سختی و استحکام فوق‌العاده، چقرمگی بالا، پتانسیل آن‌ها برای استفاده در کاربردهای بسیار صنعتی را ایجاد می‌کند. از جمله کاربردهای این دسته از مواد مهندسی، استفاده از آن‌ها در زره‌های نظامی است. هنگامی که گلوله به زره برخورد می‌کند، الیاف این کامپوزیت انرژی ضربه را جذب کرده و به لایه‌های بعدی توزیع می‌کند تا گلوله نتواند در زره نفوذ کند. شکل ۱۳ طرح‌واره مقاومت نانولوله کربنی در برابر ضربه یک جسم نافذ مانند گلوله را نشان می‌دهد [۲].

کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف کربن (CFRP) به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان مواد ترمیم‌کننده یا تقویت‌کننده بتن تقویت‌شده (Reinforced Concrete) فرسوده استفاده می‌شوند. بر اساس پژوهش صورت‌گرفته در ۲۰۲۲، نقش CNT به‌عنوان افزودنی برای افزایش استحکام پیوند بین بتن و CFRP مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مطالعه، دو نوع CNT (نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWCNTs) و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNTs)) با دو نوع مختلف اپوکسی مخلوط شدند. آزمایش‌های مکانیکی به‌منظور بررسی انرژی شکست و

ترک‌ها را کند کند؛ به‌طوری که شروع و رشد ترک‌ها به بارهای بیشتری نیاز داشته باشند. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، نانولوله‌های کربنی با فرایند پل زدن در ماتریس و ممانعت از رشد ترک، باعث می‌شوند که انرژی بیشتری به منظور رشد ترک نیاز باشد. بنابراین حضور این تقویت‌کننده در ماتریس پلیمری منجر به افزایش چقرمگی نمونه می‌شود [۳۷].

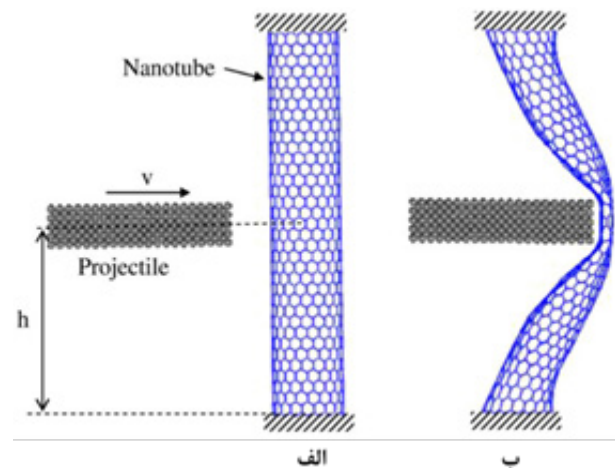
۳ پتانسیل‌های کاربردی CNTها

کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مهندسی برتر آن‌ها نسبت به سایر مواد مهندسی برای کاربردهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کاربردهای متنوع این نانوکامپوزیت‌های پلیمری به خواص مطلوب خود CNTها



شکل ۱۲ ممانعت از انتشار ترک توسط پل زدن نانولوله‌های کربنی [۳۷].

ذرات تقویت کننده در هر صورت منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری می شوند که در اغلب موارد این موضوع به دلیل استحکام و سفتی بالاتر عضو تقویت کننده مانند CNT بود. این در حالی بود که در صورت افزودن عامل تقویت کننده بیشتر از حد مشخصی، پدیده کلوخگی و توده ای شدن ذرات تقویت کننده اتفاق افتاده و منجر به افت خواص مکانیکی کامپوزیت ها می شود. بنابراین بهبود کارایی مکانیکی و خواص مکانیکی کامپوزیت ها با افزودن عامل تقویت کننده حد مشخصی داشته و نمی توان صرفاً با افزایش مقدار ذرات تقویت کننده انتظار داشت که خواص مکانیکی نیز بهبود پیدا خواهند کرد. جهت دادن به CNT منجر به بهبود خواص مکانیکی نسبت به حالتی می شود که CNT ها به صورت تصادفی در ساختار پراکنده می شوند. بر اساس مطالعات موجود، ثابت شده است که خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری CNT ها تحت تأثیر برهم کنش بین تقویت کننده ها و ماتریس های پلیمری است. چالش اصلی، تمایل CNT ها به کلوخگی است که منجر به خواص مکانیکی ضعیف می شود که می تواند کل عملکرد ساختارهای کامپوزیت را تضعیف کند. محققان روش های مختلفی را برای توزیع و جهت دهی CNT ها ارائه کرده اند. چندین عامل در بهبود خواص مکانیکی این دسته از کامپوزیت ها تأثیرگذار هستند؛ از این میان می توان به مقادیر CNT ها، اندازه آن ها، توزیع و جهت گیری، تغییرات سطحی مناسب در سطح CNT ها و روش های ساخت اشاره کرد. یافتن تعادل بهینه بین این پارامترها بسیار مهم است. بنابراین، پرداختن به همه چالش های مطرح شده برای مطالعه در تحقیقات آینده در مورد استفاده از CNT ها در کامپوزیت های پلیمری حائز اهمیت خواهد بود.



شکل ۱۳ مدل دینامیک مولکولی CNT در معرض ضربه پرتابی (الف) مدل اولیه، (ب) نانولوله تغییر شکل یافته در حداکثر جذب انرژی آن [۲].

تشکیل ترک بین صفحه CFRP و بتن انجام شد. نتایج نشان داد که اپوکسی اصلاح شده توسط ۰/۵٪ SWCNTs و ۱/۰٪ MWCNTs منجر به بهبود خواص مکانیکی می شود [۳۸].

۴ نتیجه گیری

در مقاله حاضر کامپوزیت و انواع کامپوزیت های پلیمری مطرح شده و عوامل تقویت کننده کامپوزیت های پلیمری تشریح شدند. نانولوله های کربنی دارای خواص شیمیایی و فیزیکی عالی هستند که آن ها را به تقویت کننده های ایده آل و امیدوارکننده در کامپوزیت های پلیمری تبدیل می کند. نتایج ارزیابی مقاله های سایر محققان در خصوص کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با انواع نانوذرات به خصوص نانولوله های کربنی نشان داد که حضور

مراجع

1. Li Y., Huang X., Zeng L., Li R., Tian, H., Fu X., Wang Y., Zhong W.H. A Review of the Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanofiller-Reinforced Polymer Composites. *Journal of Materials Science*, 54, 1036–1076, **2019**.
2. Nurazzi N.M., Sabaruddin F.A., Harussani M.M., Kamarudin S.H., Rayung M., Asyraf M.R.M., Aisyah H.A., Norrrahim M.N.F., Ilyas R.A., Abdullah N., Zainudin E.S., Sapuan S.M., Khalina A., Mechanical Performance and Applications of CNTs Reinforced Polymer Composites-A Review. *Nanomaterials (Basel)*, 11, 2186, **2021**.
3. Saifuddin N., Raziah A., and Junizah A., Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-18, **2013**.
4. Takakura A., Beppu K., Nishihara T., Strength of Carbon Nanotubes Depends on Their Chemical Structures. *Nature Communications*, 10, 3040, **2019**.
5. <https://www.fortunebusinessinsights.com/carbon-nanotubes-cnt-market-102700>, Available in Nov, **2021**.
6. Zakaria M. R., Md Akil H., Abdul Kudus M. H., Ullah F., Javed F., Nosbi N., Hybrid Carbon Fiber-Carbon Nanotubes Reinforced Polymer Composites: A Review. *Composites Part B: Engineering*, 176, **2019**.
7. Xie S., Li W., Pan Z., Chang B., Sun L., Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1153-1158, **2000**.
8. Egbo, M.K., A Fundamental Review on Composite Materials and Some of Their Applications in Biomedical Engineering. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 33, 557-568, **2021**.
9. Kumar A., Sharma K., and Dixit A.R., A Review on the Mechanical Properties of Polymer Composites Reinforced by Carbon Nanotubes and Graphene. *Carbon Letters*, 31, 149-165, **2021**.
10. Kumar A., Sharma K., and Dixit A.R., Carbon Nanotube-And Graphene-Reinforced Multiphase Polymeric Composites: Review on Their Properties and Applications. *Journal of Materials Science*, 55, 2682-2724, **2019**.
11. Hsissou, R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Polymer Composite Materials: A Comprehensive Review. *Composite Structures*, 262, 113640, **2021**.
12. Al-Saleh M.H., and Sundararaj U., Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanofiber/Polymer Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 2126-2142, **2011**.
13. Karthik, K., Rajamani D., Manimaran A., Udayaprakash J., Evaluation of Tensile Properties on Glass/Carbon/Kevlar Fiber Reinforced Hybrid Composites. *Materials Today: Proceedings*, 39, 1655-1660, **2021**.
14. Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gunko Y.K., Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Carbon*, 44, 1624-1652, **2006**.
15. Nurazzi N.M., Asyraf M.R.M., Khalina A., Abdullah N., Sabaruddin F.A., Kamarudin S.H., Ahmad S., Mahat A.M., Lee C.L., Aisyah H.A., Norrrahim M.N.F., Ilyas R.A., Harussani M.M., Ishak M.R., Sapuan S.M., Fabrication, Functionalization, and Application of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite: An Overview, *Polymers*, 13, 1047, **2021**.
16. Mei, H., Xia J., Han D., Xiao S., Deng J., Dramatic Increase in Electrical Conductivity in Epoxy Composites with Uni-Directionally Oriented Laminae of Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 304, 970-976, **2016**.
17. Mecklenburg M., Mizushima D., Ohtake N., Bauhofer W., Fiedler B., Schulte K., On the Manufacturing and Electrical and Mechanical Properties of Ultra-High Wt.% Fraction Aligned MWCNT and Randomly Oriented CNT Epoxy Composites. *Carbon*, 91, 275-290, **2015**.
18. Kalakonda P., and Banne S., Thermomechanical Properties of PMMA and Modified SWCNT Composites. *Nanotechnology, Science and Applications*, 10, 45-52, **2017**.
19. Behera R.P., Rawat P., Tiwari S. K., Singh K. K., A Brief Review on the Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composites. *Materials Today: Proceedings*, 22, 2109-2117, **2020**.
20. Zhou S., Hrymak A.N., Kamal M.R., Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Polypropylene/Multiwalled Carbon Nanotube Micromoldings. *Polymer Composites*, 41, 1507-1520, **2020**.
21. Venkatesan M., Palanikumar K., Boopathy S.R., Experimental Investigation and Analysis on the Wear Properties of Glass Fiber and CNT Reinforced Hybrid Polymer Composites. *Science and Engineering of Composite Materials*, 25, 963-974, **2018**.
22. Scaffaro R., and Maio A., Integrated Ternary Bionanocomposites with Superior Mechanical Performance via the Synergistic Role of Graphene and Plasma Treated Carbon Nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 168, 550-559,

2019.

23. Zhang W.D., Shen L., Phang I.Y., Liu T., Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. *Macromolecules*, 37, 256-259, **2004**.
24. Tang L.-C., Wan Y.-J., Peng K., Pei Y., Wu, L., Chen L., Shu L., Jiang J., Lai G., Fracture Toughness and Electrical Conductivity of Epoxy Composites Filled with Carbon Nanotubes and Spherical Particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 45, 95-101, **2013**.
25. Zhang J., Ju S., Jiang D., Peng H., Reducing Dispersity of Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites by Introducing Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 54, 371-376, **2013**.
26. Zhang W., Picu R., Koratkar N., The Effect of Carbon Nanotube Dimensions and Dispersion on the Fatigue Behavior of Epoxy Nanocomposites. *Nanotechnology*, 19, 285709, **2008**.
27. Mousavi S., Alignment of Multi Wall Carbon Nanotube in Epoxy Polymer Matrix and Investigating the Effect of CNT's Alignment on the Mechanical Properties of Composite. In Proceedings of the Second International Conference on New Approaches in Science, Engineering and Technology, Istanbul, Turkey. **2015**.
28. Kim S., Jung S., Kim W.-J., Vertical Alignment of Carbon Nanotubes in Photo-Curable Polymer for Multi-Functional Hybrid Materials. *Applied Surface Science*, 612, 155749, **2023**.
29. Koirala P., Werken N., Lu H., Baughman R.H., Ovalle-Robles R., Tehrani M., Using Ultra-Thin Interlaminar Carbon Nanotube Sheets to Enhance the Mechanical and Electrical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composites Part B: Engineering*, 216, 108842 **2021**.
30. Boroujeni A.Y. and Al-Haik M., Carbon Nanotube – Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites with Extended Fatigue Life. *Composites Part B: Engineering*, 164, 537-545, **2019**.
31. Grimmer C.S. and Dharan C.K.H., High-Cycle Fatigue of Hybrid Carbon Nanotube/Glass Fiber/Polymer Composites. *Journal of Materials Science*, 43, 4487-4492, **2008**.
32. Davis D.C., Wilkerson J.W., Shu J., Ayewah D., Improvements in Mechanical Properties of A Carbon Fiber Epoxy Composite Using Nanotube Science and Technology. *Composite Structures*, 92, 2653-2662, **2010**.
33. Borrego L.P., Costa J.D.M., Ferreira J.A.M., Silva H., Fatigue Behaviour of Glass Fibre Reinforced Epoxy Composites Enhanced with Nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, 62, 65-72, **2014**.
34. Yousefi N., Fisher S.J., Burgstaller C. Shaffer M.S.P., Bismarck A., Hierarchical Carbon Fibre Composites Incorporating High Loadings of Carbon Nanotubes. *Composites Science and Technology*, 222, 109369, **2022**.
35. Qian H., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P., Bismarck A., Carbon Nanotube-Based Hierarchical Composites: A Review. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4751-4762, **2010**.
36. Lesko J.J., Swain R.E., Cartwright J.M., Chin J.W., Reifsnider K.L., Dillard D.A., Wightman J.P., Interphases Developed from Fiber Sizing's and Their Chemical-Structural Relationship to Composite Compressive Performance, *The Journal of Adhesion*, 45, 43-58, **2020**.
37. Han L., Li k., Xiao C., Yin X., Gui X., Song Q., Ye F., Carbon Nanotube-Vertical Edge Rich Graphene Hybrid Sponge as Multifunctional Reinforcements for High Performance Epoxy Composites. *Carbon*, 201, 871-880, **2023**.
38. Liu Y., Li J., Kuang Y., Interlaminar Properties of Carbon Nanotubes Modified Carbon Fibre Fabric Reinforced Polyimide Composites. *Journal of Composite Materials*, 57, 1277-1288, **2023**.
39. Jongvivatsakul, P., Thongchom C., Mathuros A., Prasertsri T., Adamu M., Orasutthikul S., Lenwari A., Charainpanitkul T., Enhancing Bonding Behavior Between Carbon Fiber-Reinforced Polymer Plates and Concrete Using Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Composites. *Case Studies in Construction Materials*, 17, 01407, **2022**.

واژه‌های کلیدی:

کیتوسان،
نانوحامل،
۵ فلورواوراسیل،
تومور،
اندازه ذرات

بررسی اندازه ذرات نانوحامل‌های دارویی پایه کیتوسان برای رهایش داروی ضد تومور ۵ فلورواوراسیل

محمدحسین کرمی^۱، مجید عبدوس^۲، ماندانا کرمی^۳

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی، پژوهشگر پسا دکتری

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی

۳- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی

چکیده ...

کیتوسان به‌عنوان زیست‌پلیمری طبیعی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. اصلاح کیتوسان برای کاربردهای مختلف می‌تواند به‌راحتی با توجه به گروه‌های فعال فراوان (NH_2 و OH) در زنجیره اصلی به دست آید. رهایش کنترل شده دارو موجب می‌شود که سرعت رهایش دارو برای داروهای با رهایش طولانی، مدت قابل پیش‌بینی و تکرارپذیری داشته باشد. سامانه‌های دارورسانی تهیه‌شده از نانوذرات، مزایای متعددی از جمله بهبود کارایی و کاهش سمیت از خود نشان می‌دهند. استفاده از سامانه‌های دارورسانی بر پایه نانوذرات بارگذاری شده با عوامل ضد سرطان، روشی موثر برای هدف‌گیری سلول‌های سرطانی است. این سامانه‌ها با قابلیت نفوذ بهتر در داخل سلول‌ها، دارو را به‌صورت هدفمند در سلول‌ها ترکیب می‌کنند. همچنین، به‌دلیل افزایش نفوذپذیری، امکان تجمع بهتر داروها در محل تومور فراهم می‌شود. در بیشتر تحقیقات اندازه ذرات مناسب برای رهایش هدفمند نانوحامل‌های دارویی را مقدار کمتر از ۳۰۰ یا ۲۰۰ نانومتر گزارش کرده‌اند. این مقدار مناسب برای کاربرد رهایش دارو برای انتشار در بین بافت‌ها است و باعث ایجاد اثر افزایش نفوذپذیری می‌شود. این مطالعه به بررسی و تحلیل اندازه ذرات و پتانسیل زتا (بار سطحی) نانوحامل‌های دارویی پایه کیتوسان از طریق آزمون‌های پراکنش نوری و دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی در بهبود رهایش داروی ضد تومور ۵ فلورواوراسیل می‌پردازد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Phdabdouss44@aut.ac.ir

۱ مقدمه

فلورواوراسیل داروی ضدسرطانی است که در درمان سرطان روده بزرگ، پستان، تخمدان، کبد، لوزالمعده، راست‌روده و معده تجویز می‌شود. داروی فلورواوراسیل برای درمان سرطان‌های بدخیم تجویز می‌شود [۱]. از دهه‌های گذشته، طیف گسترده‌ای از سامانه‌های رهایش دارو در مقیاس نانو بر پایه کیتوسان باعث بهبود فراهمی زیستی و همچنین جلوگیری از تخریب داروی کورکومین و باعث به حداکثر رساندن پتانسیل درمانی آن شده است [۵-۲]. با توجه به توسعه سریع و پیشرفت در روش‌های آماده‌سازی نانوحامل‌های بر پایه کیتوسان، بررسی حاضر بر روی جدیدترین مقاله‌ها برای خلاصه کردن نانوحامل‌های بر پایه کیتوسان برای رهایش داروی کورکومین تمرکز می‌کند که در چند سال گذشته گزارش شده‌اند [۶]. از جمله نانوکامپلکس، نانوذرات خودگردایش شده، نانوکامپوزیت، نانوامولسیون، نانولوله و نانوالیاف. به علاوه، کاربردهای آن‌ها به‌عنوان سامانه‌های رهایش دارو در زمینه‌های مختلف به‌طور مفصل مورد بحث قرار می‌گیرد تا نمای کلی به‌روزشده‌ای به ویژه در مورد اثربخشی درمانی ارائه دهد [۷]. سامانه‌های دارورسانی، فناوری انتقال هدفمند یا کنترل انتشار عوامل درمانی هستند. توسعه حامل مناسب دارو در کاربردهای زیست‌پزشکی به دلیل کاهش آثار مضر جانبی ناخواسته و بهبود اثرات درمانی سودمند هستند. نانوذرات به‌عنوان حامل دارو به دلیل توانایی حمل انواع دارو به قسمت‌های مختلف بدن در زمان مناسب بسیار با اهمیت هستند. کیتوسان پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار و زیست‌چسبنده است که توجه زیادی را در دارورسانی به خود جلب کرده است [۸-۱۰]. سامانه‌های دارورسانی تهیه‌شده از نانوذرات، مزایای متعددی از جمله بهبود کارایی و کاهش سمیت از خود نشان می‌دهند. نانوذرات کیتوسان، با توجه به اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بزرگی که دارند خواص فیزیکی، شیمیایی، ضدباکتری و زیستی بهتری نسبت به حالت توده متناظر را دارند [۱۱]. نانوکامپوزیت‌های بر پایه کیتوسان به‌عنوان حامل دارورسانی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند، زیرا خواص مناسب بهتری نسبت به پلیمر خالص ارائه می‌دهند. حفظ غلظت دارو در محدوده درمانی برای مدت زمان مناسب و همچنین، انتقال اختصاصی دارو به بافت هدف است. به دلیل اینکه داروهای ضدسرطان تمایل به پراکنده شدن در تمام بدن و از بین بردن کلیه سلول‌ها را دارند، شیمی‌درمانی سنتی ممکن است در بعضی موارد موفق نباشد. هدف قرار دادن سلول‌های سرطانی

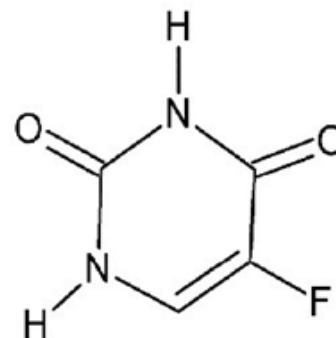
با استفاده از نانوذرات بارگذاری‌شده با عوامل ضدسرطان، روش امیدوارکننده‌ای است [۱۲]. سامانه‌های دارورسانی بر پایه نانوذرات با قابلیت نفوذ بهتر ذرات در داخل سلول‌های بدن، بسته به اندازه آن‌ها، اجازه رهایش دارو از طریق تزریق وریدی، کاشت زیرجلدی یا راه‌های دیگر را فراهم می‌کند. رهایش دارو به اندازه ذرات کوچک اجازه انحلال سریع‌تر در جریان خون را می‌دهد و منجر به رهایش هدفمند دارو در یک سلول یا بافت خاص می‌شود [۱۳]. به‌منظور طراحی نانوذره کیتوسان با هدف دارورسانی هدفمند در روده باید در ساختار کیتوسان تغییراتی ایجاد کرد تا بتواند بدون تخریب و آزادسازی دارو از محیط اسیدی معده بگذرد و تحت تخریب‌های آنزیم‌های لوله گوارش قرار نگیرد و در نهایت به روده برسد و در محیط بازی روده تخریب شود. نانوذرات کیتوسان حاوی تعداد زیادی از گروه‌های آمین با بار مثبت است که امکان حل شدن در محیط اسیدی را فراهم می‌کند و به همین دلیل بسیاری از تحقیقات بر پایه استفاده از این ذره در دارورسانی به معده استوار شده است. بسیاری از تحقیقات درباره تغییر خصوصیات این نانوذره انجام شده است تا از میزان این گروه‌های آمینی کم کنند و با استفاده از مجموعه‌ای از نمک‌ها اتصالات عرضی در داخل نانوذره کیتوسان ایجاد کنند تا در نهایت باعث مقاومت این نانوذره در محیط اسیدی و باز شدن آن در محیط بازی شوند [۱۴-۱۶]. سامانه‌های هدفمند رسانش دارو، علاوه بر کاهش عوارض جانبی درمان‌های سنتی، عملکرد و اثربخشی را بهبود می‌بخشند. در حال حاضر روش‌های درمانی مختلفی مانند پزشکی، پرتودرمانی و شیمی‌درمانی وجود دارند، اما هرکدام دارای محدودیت‌هایی هستند و به‌عنوان روش‌های امن و مؤثر شناخته نمی‌شوند [۱۷]. برای مقابله با این مشکلات، رهایش دارو بر روی سلول‌های سرطانی هدف در مقایسه با بافت سالم، از طریق سامانه‌های رسانش دارو پیشنهاد شده است [۱۸]. به‌ویژه با توجه به اینکه محیط تومورها دارای pH پایین‌تری نسبت به سلول‌های سالم است، توسعه سامانه‌های پاسخ‌دهنده به pH، بهبود قابل‌توجهی را در رهایش داروهای ضدسرطان نسبت به درمان‌های سنتی به ارمغان می‌آورد، عوارض جانبی و مصرف غیرضروری را کاهش می‌دهد [۱۹]. همچنین به دلیل افزایش نفوذپذیری، امکان تجمع بهتر داروها در محل تومور فراهم می‌شود. اندازه ذرات یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در نانوحامل‌های داروی ضد سرطان است [۲۰]. این مطالعه برای اولین بار به بررسی و تحلیل اندازه ذرات و پتانسیل زتا (بار سطحی) نانوحامل‌های دارویی پایه کیتوسان از طریق آزمون‌های پراکنش نوری دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی در بهبود

می‌توان در نظر گرفت که نانوذرات این مطالعه می‌توانند در محل‌های تومور تجمع کنند و اثرات مضرى نداشته باشند. همچنین مشخص شد که پتانسیل زتا نانوذرات بیشتر از مقدار ۳۰ میلی‌ولت دارد که نشان از پایداری خوب نانو ذرات دارد؛ زیرا مقدار پتانسیل، ماهیت دافعه الکترواستاتیکی بین نانوذرات را نشان می‌دهد [۲۳].

در پژوهشی دیگر، وانگ و همکاران نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوذرات طلا را برای رهائش داروهای دوکسوروبیسین و ۵-فلوروراسیل طراحی کردند. این تحقیق برای بهبود در درمان تومور مغزی (Glioblastoma) است. نتایج اندازه شعاع هیدرودینامیکی نانو حامل برابر با ۱۹۶/۲ نانومتر است و همچنین مقدار پتانسیل زتا برابر با ۱۶/۲۶ است. حضور سدیم‌تری‌پلی‌فسفات (Sodium Tripolyphosphate) در نانوحامل باعث کاهش مقدار پتانسیل زتا و در نتیجه پایداری آن شده است [۲۴].

سینگ و همکاران در تحقیقی از نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوذرات طلا و اسیدفولیک برای رهائش داروی ۵-فلوروراسیل در رده سلولی سرطان سینه استفاده کردند. نتایج اندازه ذرات نانوحامل نشان داد که این نانو حامل بدون حضور اسیدفولیک دارای شعاع هیدرودینامیکی ۱۲۶ نانومتر است و زمانی که اسیدفولیک به نانوحامل افزوده شود، دارای اندازه ذرات ۱۴۹/۳ نانومتر می‌شود. همچنین مقدار پتانسیل زتا برای نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات طلا و داروی ۵-فلوروراسیل و نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات طلا، اسیدفولیک و دارو به ترتیب برابر با ۶۱/۹ و ۵۷/۹ است. حضور اسیدفولیک باعث کاهش پتانسیل زتا شده است زیرا باعث کاهش گروه‌های آمینی (پروتون دهی) کیتوسان می‌شود و در نتیجه مقدار پتانسیل زتا کاهش می‌یابد. محدوده پتانسیل زتا بین منفی ۳۰ تا مثبت ۳۰ میلی‌ولت، مقداری مناسب برای طراحی نانوحامل‌های دارویی است [۲۵].

کیون و همکاران با ساقه‌های برنج حاوی سلولز که به صورت نانوذرات درآمده بود و نانوتاره (Nanowhisker)، نامگذاری



شکل ۱ ساختار داروی ضدسرطان ۵-فلوروراسیل [۷].

رهائش داروی ضد تومور ۵-فلوروراسیل می‌پردازد. در شکل ۱، ساختار داروی ضد تومور ۵-فلوروراسیل (5-FU) نشان داده شده است [۲۱].

۲ بررسی اندازه ذرات و مقدار پتانسیل زتا نانوحامل‌های دارویی به دست آمده از آزمون پراکنش نوری دینامیکی

در پژوهشی از سیکلودکسترین به همراه آلزینات و کیتوسان برای رهائش داروی ۵-فلوروراسیل در رده سلولی L929 استفاده شد. نتایج اندازه ذرات نانوحامل به دست آمده از آزمون پراکنش دینامیکی نشان داد که این مقدار با افزایش غلظت کیتوسان مطابق با جدول ۱ افزایش می‌یابد. همچنین مقدار پتانسیل بار سطحی برابر با ۸/۰۷+ است که نشان‌دهنده برهم‌کنش مناسب بین دارو و نانوحامل بوده و در نتیجه مقداری مناسب برای رهائش دارو است [۲۲].

چن و همکاران کیتوسان را برای رهائش داروی ۵-فلوروراسیل انتخاب کردند. نتایج اندازه ذرات و بار سطحی نشان داد که این مقادیر به ترتیب برابر با ۲۸۳/۹ نانومتر و ۴۵/۳ میلی‌ولت بودند. علاوه بر این، باتوجه به افزایش نفوذپذیری و اثر ماندگاری، ذرات کوچک تمایل به تجمع در محل تومور را دارند و ذرات بزرگ این عملکرد را ندارند [۱۶]. بنابراین

جدول ۱ اندازه ذرات نانوحامل سیکلودکسترین به همراه آلزینات و کیتوسان برای رهائش داروی ۵-فلوروراسیل [۲۲].

نمونه	نسبت جرمی (CS)	سایز (nm)	شارژ سطحی (mV)
کاتیون سیکلودکسترین / آلزینات کیتوسان	۰/۰۵	۲۹۸/۴	+۹/۹۰
	۰/۰۶	۴۱۶	+۱۴/۰۱
	۰/۰۷	۵۲۹	+۱۷/۱۶
	۰/۰۸	۶۷۷	+۱۹/۵۳

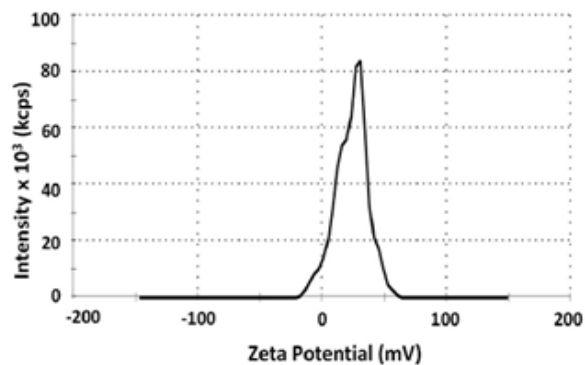
همچنین مقدار پتانسیل زتا به ترتیب برابر با $41/02$ و $31/06$ است. حضور آمین‌های کاتیونی روی سطح کیتوسان، باعث مثبت شدن مقادیر زتای پتانسیل شده است. این مقدار پتانسیل باعث کلوخه نشدن و پایداری نانوحامل طراحی شده است. مقدار 10 میلی‌گرم دارو برای این نانو حامل، مقدار مناسبی است؛ زیرا کلوخگی برای نانوحامل اتفاق نمی‌افتد [۲۹].

در پژوهشی کیتوسان به همراه عامل شبکه‌ای‌کننده تری‌پلی‌فسفات (TPP)، برای ره‌ایش داروی فلورواوراسیل بررسی شد. نتایج نشان داد که مقدار اندازه ذرات نانوحامل برابر با $212/25$ نانومتر و مقدار بار سطحی نانوحامل برابر $22/1$ میلی‌ولت است [۳۰].

یزدیان و همکاران نانوحامل کیتوسان حاوی آگارز برای ره‌ایش هم‌زمان دو دارو ۵ فلورواوراسیل و کورکومین در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که مقدار پتانسیل زتا برابر با منفی $33/1$ میلی‌ولت و اندازه نانوحامل برابر با 341 نانومتر است. مقدار شاخص پراکنش نانوحامل $1/07$ است. با اضافه شدن آگارز شعاع هیدرودینامیکی آگارز افزایش می‌یابد؛ زیرا این ماده به‌عنوان پوشش و پوسته برای دارو عمل می‌کند. مقدار شاخص پراکنش کم‌تر از $0/5$ مقدار مناسبی است؛ زیرا باعث تک‌پراکنش (Monodispersity) می‌شود. این شاخص مناسب برای نانوحامل دارای توزیع اندازه یکسان است [۳۱].

نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات کربن کوانتوم‌دات، آپتامر و گاندربیک‌اسید برای ره‌ایش داروی ۵ فلورواوراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد. نتایج نشان داد که اندازه نانوحامل و مقدار پتانسیل زتا به ترتیب برابر با $250/6$ نانومتر و مثبت $37/8$ میلی‌ولت است [۳۲].

ارشد فرید و همکاران نانوحامل پایه کیتوسان حاوی ژلاتین آلژینات برای بهبود درمان پوستی طراحی کردند. نتایج نشان داد که پتانسیل زتای منفی این نانوحامل به دلیل پتانسیل زتای منفی آلژینات است. نانوذرات آلژینات دارای بار سطحی منفی $43/67$ ولت بود. حضور دارو باعث افزایش پتانسیل زتا به مقدار منفی $38/72$ میلی‌ولت شد. مقدار پتانسیل زتای بسیار منفی دافعه بین نانوذرات را القا می‌کند و تمایل به تجمع را تا حد زیادی کاهش می‌دهد و نانوذرات را در محلول آبی بسیار پایدار می‌کند. مقادیر پتانسیل زتا بیشتر از $+30$ یا کمتر از منفی 30 میلی‌ولت پایداری نانوذرات را نشان می‌دهد و به جلوگیری از تجمع نانوذرات کمک می‌کند [۳۳]. بنابراین، نانوذرات کیتوسان حاوی آلژینات از دارو محافظت می‌کنند و حامل ایده‌آلی برای سامانه دارورسانی هستند. اندازه ذرات نانوحامل آلژینات حاوی



شکل ۲ نمودار پتانسیل زتای نانوحامل کیتوسان حاوی نانو اکسیدگرافن و آگارز برای بهبود ره‌ایش داروی ۵ فلورواوراسیل [۲۲].

کرده بودند توانستند با کیتوسان به‌عنوان پوشش و اکسید آهن، نانوحاملی برای بهبود ره‌ایش داروی ۵ فلورواوراسیل در بهبود درمان سرطان روده طراحی کنند. نتایج نشان داد که اندازه نانوحامل و پتانسیل زتا به ترتیب برابر با $181/31$ نانومتر و 23 میلی‌ولت است [۲۶].

در پژوهشی دیگر بدار و همکاران نانوحامل حاوی کیتوسان و اسید فولیک و نانوذرات چارچوب آلی فلزی از نوع (MIL-88B) برای بهبود درمان سرطان در رده سلولی SW480 و HEK293 بررسی شد. در این پژوهش اندازه نانوحامل بررسی نشد و تنها مقدار پتانسیل زتا گزارش شد. مقدار پتانسیل زتا برای این نانوحامل برابر با منفی $30/5$ است [۲۷].

مارتین پزو و همکاران کامپوزیت کیتوسان و پلی‌لاکتیک گلیکول‌اسید را برای بهبود ره‌ایش داروی ۵ فلورواوراسیل در سرطان روده بررسی کردند. نتایج نشان داد که اندازه نانوحامل برابر با 220 الی 330 نانومتر بوده و مقدار پتانسیل زتا برابر با منفی 23 تا منفی 44 میلی‌ولت است [۲۸].

محققان در سال 2023 ، نانوحامل کیتوسان حاوی نانو اکسیدگرافن و آگارز را برای بهبود ره‌ایش داروی ۵ فلورواوراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند. نتایج آزمون پراکنش نوری دینامیکی نشان داد که میانگین اندازه ذرات برابر با 197 نانومتر است و همچنین مقدار پتانسیل زتا برابر با مثبت $23/5$ میلی‌ولت است (شکل ۲) [۲۸].

حمید و همکاران نانوحامل پایه کیتوسان حامل نانوسلنیوم را برای ره‌ایش داروی ضد سرطان فلورواوراسیل در بهبود درمان سرطان روده بررسی کردند. نتایج اندازه نانوحامل نشان داد که با حضور 10 و 20 میلی‌گرم از این دارو در نانو حامل، اندازه نانودارو به ترتیب برابر با $251/3$ نانومتر و $358/2$ نانومتر است.

جدول ۲ اندازه ذره و مقدار پتانسیل سطحی نانوحامل‌های ساخته‌شده [۴۰-۳۶].

پتانسیل زتا (میلی ولت)	اندازه ذرات (نانومتر)	دارو	نانو حامل
-----	۱۹۷/۵۶	۵ فلوروووراسیل	کیتوسان-الیاف سلولز
۰/۷	۱۸۲/۸ - ۱۹۷/۹	۵ فلوروووراسیل - کارمافور	پلی اتیلن گلیکول حاوی نانوذرات رزین استر (Rosin Ester)
۳۱/۲	۱۲۲/۷	۵ فلوروووراسیل	کیتوسان، کربن کوانتوم ات و آپتامر
-----	۹۶۰/۸	۵ فلوروووراسیل	نانوقفسه‌های کربنی و نانوکیتوسان
-----	۱۹۵	۵ فلوروووراسیل	نانوطلا و ایزوپروپیل آکریل‌امید کو متیل آکریل‌اسید
۴۸/۲۴	۴۶۸/۳	۵ فلوروووراسیل	کیتوسان حاوی نانوالومینا و نانوذرات اکسید آهن
۶۷	۲۷۲	۵ فلوروووراسیل	کیتوسان حاوی آگارز و نانوگاما آلومینا
-----	۱۶۰	۵ فلوروووراسیل	کیتوسان حاوی گالاکتوز و اسیداستیک
-----	۱۷۸/۹	۵ فلوروووراسیل	کیتوسان با وزن مولکولی کم و تری‌پلی فسفات

دارو برابر با ۱۲۲/۷ نانومتر است و همچنین مقدار پتانسیل زتا برابر با مثبت ۳۱/۲ میلی‌ولت است. در جدول ۲، اندازه ذره و مقدار پتانسیل سطحی نانوحامل‌های ساخته‌شده از آزمون پراکنش نوری دینامیکی، جمع‌آوری شده است [۳۶].

۳ بررسی اندازه ذرات نانوحامل‌های دارویی به‌دست‌آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی

در پژوهشی از سیکلودکستین به همراه آلژینات و کیتوسان برای ره‌ایش داروی ۵ فلوروووراسیل در رده سلولی L929، استفاده شد. نتایج اندازه ذرات نانوحامل به‌دست‌آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی نشان داد که اندازه ذرات نانوحامل برابر با ۲۷۰ نانومتر است. همان‌طور که در شکل ۳، مشخص است نانوحامل دارای ذرات کروی، متراکم و مجزا است. اندازه ذرات نانوحامل در آزمون پراکنش نوری دینامیکی بیشتر از این آزمون است. دلیل این تفاوت در آماده‌سازی نمونه در آزمون میکروسکوپ الکترونی است [۴۱].

چن و همکاران کیتوسان را برای ره‌ایش داروی ۵ فلوروووراسیل انتخاب کردند. نانوحامل دارای ساختار کروی و سطح صاف بود. در این پژوهش اندازه ذرات نانوحامل به وسیله آزمون میکروسکوپ الکترونی، نشان داده نشد [۴۲].

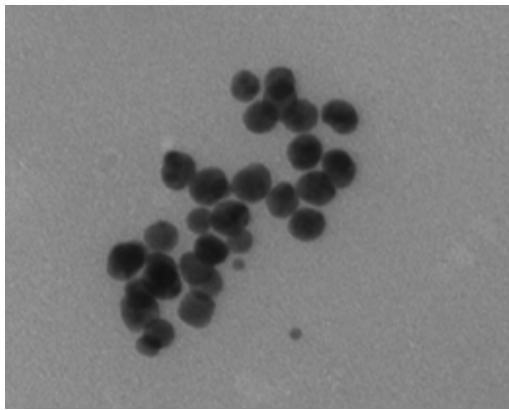
در پژوهشی دیگر، وانگ و همکاران نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوذرات طلا را برای ره‌ایش داروهای دوکسوروبیسین و ۵ فلوروووراسیل طراحی کردند. این تحقیق برای بهبود در

دارو برابر با ۲۵۴/۷۱ نانومتر است. محدوده اندازه ذرات بین ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر برای ره‌ایش دارو در پوست مناسب است. همچنین محدوده اندازه ذرات بین ۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر برای تأثیرگذاری در محیط تومور سرطانی مفید است [۳۳].

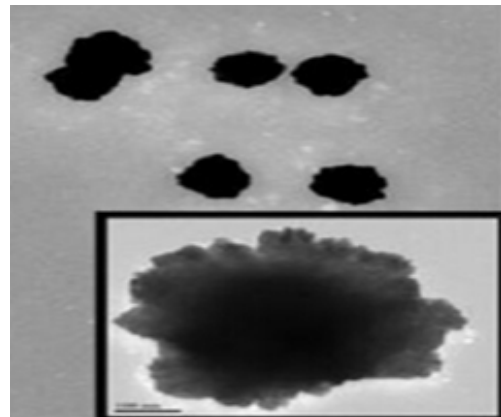
پژوهشگران نانوکامپوزیت حامل دارای ۵ فلوروووراسیل حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدین، پلی‌آکرلیک‌اسید و نانولوله‌های کربنی طراحی کردند. نتایج نشان داد که، اندازه نانوذرات حدود ۲۸۰ نانومتر است که برای ره‌ایش دارو مناسب است. نانوکامپوزیت ساخته شده با دارو دارای مقدار پتانسیل زتای برابر منفی ۸ میلی‌ولت بود که نشان می‌دهد نانوکامپوزیت پایداری نسبتاً بالایی از خود نشان می‌دهد، زیرا برهم‌کنش بین بار مثبت نانوذره و بار منفی غشای سلولی منجر به این پایداری مناسب شده است. نانوکامپوزیت‌های با بار منفی در مقایسه با نانوذرات با بار مثبت، زیست‌سازگارتر هستند [۳۴].

فاضل و همکاران نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید آهن و پلی‌آکرلیک‌اسید برای ره‌ایش داروی ۵ فلوروووراسیل بررسی کردند. نتایج نشان داد که، اندازه نانوحامل ۱۲۹ نانومتر است. کیتوسان و پلی‌آکرلیک‌اسید می‌تواند به‌عنوان پوسته‌ای برای نانوذرات اکسید آهن عمل کند و همچنین باعث افزایش اندازه نانوحامل می‌شود [۳۵].

محققان نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات کوانتوم‌دات و آپتامر را برای ره‌ایش داروی ۵ فلوروووراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند. نتایج نشان داد که اندازه نانوحامل



شکل ۴ تصویر TEM نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوذرات طلا و اسیدفولیک حاوی داروی ۵ فلورو اوراسیل [۴۴].



شکل ۳ تصویر TEM، سیکلودکسترین به همراه آلزینات، کیتوسان و داروی فلورو اوراسیل [۴۱].

مقدار کلوخگی کاهش می‌یابد. در این پژوهش اندازه نانوحامل به وسیله میکروسکوپ الکترونی، گزارش نشد [۴۶].

مارتین پزو و همکاران کامپوزیت کیتوسان و پلی‌لاکتیک گلیکول اسید را برای بهبود رهایش دارو ۵ فلورو اوراسیل در سرطان روده بررسی کردند. نتایج نشان داد که نانوحامل ساختار کروی دارد و اندازه ذرات نانوحامل برابر با اندازه به دست آمده از آزمون پراکنش دینامیکی (۲۲۰ الی ۳۳۰ نانومتر) است [۴۷].

محققان در سال ۲۰۲۳ نانوحامل کیتوسان حاوی نانواکسیدگرافن و آگارز را برای بهبود رهایش داروی ۵ فلورو اوراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند. نتایج نشان داد که این نانوحامل ساختار کروی دارد و اندازه نانوحامل بین محدوده ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. ساختار کروی و همگن نانوحامل ساخته شده نشان از طراحی مناسب این نانوحامل برای رهایش مناسب دارو در محیط تومور است [۴۸].

در پژوهشی، کیتوسان به همراه عامل شبکه‌ای‌کننده تری‌پلی‌فسفات (TPP)، برای رهایش داروی فلورو اوراسیل در رده سلولی سرطان (B16F10) بررسی شد و نتایج نشان داد که اندازه ذرات نانوحامل برابر با ۲۱۲/۲۵ نانومتر و مقدار بار سطحی نانوحامل برابر ۲۲/۱ میلی‌ولت است [۴۹].

یزدیان و همکاران نانوحامل کیتوسان حاوی آگارز برای رهایش هم‌زمان دو دارو ۵ فلورو اوراسیل و کورکومین در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند. نتایج نشان داد که مقدار اندازه ذرات نانوحامل برابر با ۳۴۱ نانومتر است. افزودن نانوذرات در هر مرحله برای ساخت نانوحامل باعث افزایش اندازه ذرات شده است و همچنین آزمون میکروسکوپ الکترونی ساختار هسته-پوسته را تأیید کرد [۵۰].

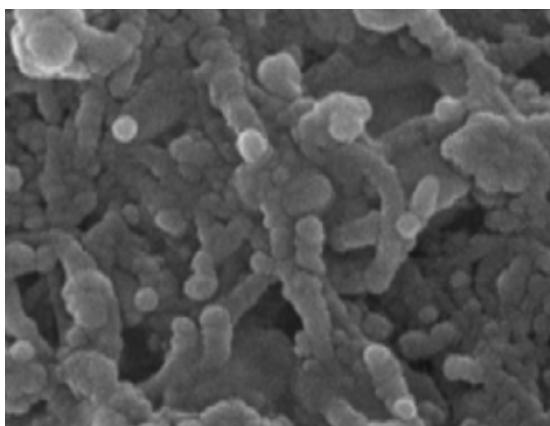
نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات کربن کوانتوم‌دات، آپتامر

درمان تومور مغزی است. نتایج نشان داد که نانوحامل دارای شکل کروی و مثلثی است [۴۳].

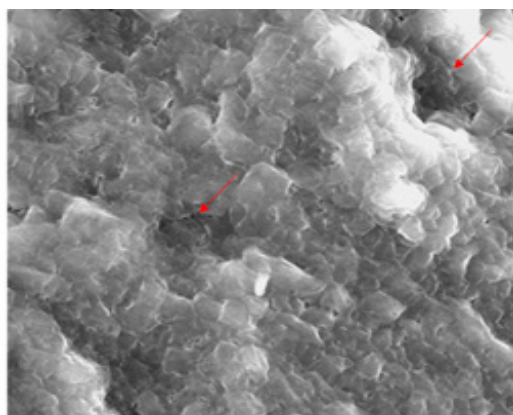
سینگ و همکاران در تحقیقی از نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوذرات طلا و اسیدفولیک برای رهایش داروی ۵ فلورو اوراسیل در رده سلولی سرطان سینه استفاده کردند (شکل ۴). نتایج این تحقیق نشان داد که اندازه ذرات نانوحامل برابر با ۳۳ نانومتر است. اندازه ذرات به دست آمده از آزمون پراکنش نوری برابر با ۱۴۹/۳ نانومتر بود. دلیل این تفاوت این است که در آزمون پراکنش نوری به دلیل تورم نانوحامل در محیط آبی، مقدار اندازه ذرات نانوحامل بیشتر می‌شود و در آزمون میکروسکوپ الکترونی در حالت خشک اندازه‌گیری می‌شود. علاوه بر این، ممکن است مقداری کلوخگی نانوذرات موجود در نانوحامل در محیط آبی وجود داشته باشد که باعث افزایش اندازه ذرات نانوحامل می‌شود [۴۴].

کیون و همکاران با ساقه‌های برنج حاوی سلولز که به صورت نانوذره درآمده بود و نانو تاره (Nanowhisker)، نام‌گذاری کرده بودند توانستند با کیتوسان به عنوان پوشش و اکسید آهن، نانوحاملی برای بهبود رهایش داروی ۵ فلورو اوراسیل در بهبود درمان سرطان روده طراحی کنند. نتایج نشان داد که اندازه نانوحامل برابر با ۳۷/۱۶ نانومتر بوده و همچنین دارای ساختار کروی است [۴۵].

در پژوهشی دیگر بدار و همکاران نانوحامل حاوی کیتوسان و اسیدفولیک و نانوذرات چارچوب آلی فلزی از نوع (MIL-88B) برای بهبود درمان سرطان در رده سلولی HEK293 و SW480 بررسی شد. نتایج نشان داد که حضور دارو در نانوذرات چارچوب آلی فلزی، باعث افزایش تورم این کامپوزیت می‌شود. همچنین پس از افزودن کیتوسان و اسیدفولیک به این کامپوزیت،



شکل ۶ تصویر TEM، نانوکامپوزیت حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدن، پلی‌آکرلیک‌اسید و نانولوله‌های کربنی و ۵ فلورووراسیل [۴۴].



شکل ۵ تصویر TEM، نانوحامل پایه کیتوسان حاوی ژلاتین، آلژینات و ۵ فلورووراسیل [۴۵].

نانولوله‌های کربنی به صورت طویل در این ساختار قرار گرفتند. این ساختار نشان‌دهنده این است که حضور نانولوله‌های کربنی در نانوحامل، باعث تغییر آن نشده است و به خوبی در این نانوحامل پراکنده شده است [۳۵].

فاضل و همکاران نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید آهن و پلی‌آکرلیک‌اسید برای رهایش داروی فلورووراسیل بررسی کردند. در این پژوهش اندازه نانوحامل گزارش نشد. همچنین افزودن نانوذرات اکسید آهن مورفولوژی سطح هیدروژل را تغییر داده است. با این حال، این ساختار می‌تواند منجر به رهایش آسان‌تر محلول بافر شده و منجر به انتشار سریع‌تر دارو از نانوحامل می‌شود [۲۸].

محققان نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات کوانتوم‌دات و آپتامر را برای رهایش داروی ۵ فلورووراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند. نتایج نشان داد که اندازه نانوحامل برابر با ۱۲۲/۷ نانومتر است و همچنین نانوذرات کوانتوم‌دات ساختار کروی در نانوحامل دارند. وجود سطح ناهموار در نانوذره به دلیل وجود دارو در آن است. در جدول ۳، اندازه

و گاندریک‌اسید برای رهایش داروی ۵ فلورووراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که نانوحامل ساختار کروی دارد و محدوده اندازه ذرات بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر است [۴۸].

ارشد فرید و همکاران نانوحامل پایه کیتوسان حاوی ژلاتین، آلژینات برای بهبود درمان پوستی (داروی ۵ فلورووراسیل) طراحی کردند. نتایج نشان داد که نانوحامل ساختار شبکه‌ای متراکم و متخلخل (فلش قرمز رنگ) دارد. همچنین حفره‌های موجود در هیدروژل به دلیل وجود نانوذرات در الیاف است. وجود منافذ به آزادسازی دارو و نانوذرات از شبکه پلیمری کمک می‌کند. ساختار متراکم این نانوحامل نشان از پایداری هیدروژل ساخته شده دارد (شکل ۵).

پژوهشگران نانوکامپوزیت حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدن، پلی‌آکرلیک‌اسید و نانولوله‌های کربنی طراحی کردند (شکل ۶). در این نانوحامل داروی ۵ فلورووراسیل بارگذاری شد. نتایج نشان داد که اندازه ذرات در محدوده بین ۷۶ تا ۱۲۰ نانومتر است و همچنین نانولوله‌ها ساختار متراکم و ناهمواری دارد. همچنین

جدول ۳ اندازه ذره و مقدار پتانسیل سطحی به دست آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی [۴۰-۲۵].

اندازه ذرات (نانومتر)	دارو	نانوحامل
۱۲۷/۲ - ۲۲۲/۶	۵ فلورووراسیل و کارمافور	پلی‌اتیلن گلیکول حاوی نانوذرات رزین استر (Rosin Ester)
۵۰۰	کورکومین و ۵ فلورووراسیل	کیتوسان حاوی نانوذرات آگارز
۱۲۲/۷	۵ فلورووراسیل	کیتوسان، کربن کوانتوم دات و آپتامر
۳۰۰	۵ فلورووراسیل	کیتوسان حاوی نانو آلومینا و نانوذرات اکسید آهن

جدول ۴ اندازه نانوحامل‌های ساخته‌شده به‌دست‌آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی [۴۴-۳۴].

اندازه ذرات (نانو متر)	دارو	نانو حامل
۳۰	کورکومین	کیتوسان حاوی، آگارز و نانورس
۹۱۰-۸۶۰	کورکومین	کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید آهن نوع سوم و نانوذرات اکسیدگرافن
۲۳-۳۴/۳	کورکومین	نانوذرات اکسید آهن، گرافن کوانتوم‌دات و فولیک‌اسید
۱۶۰	سیسپلاتین	فلوروسنت (Fluorescent ABC-Triblock)
۱۱۰-۷۵	کوئرستین	پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوذرات اکسیدتیتانیوم
۳۷۰-۲۰۰	کوئرستین	پلی‌آکرلیک‌اسید، پلی‌وینیل‌پیرولیدون
۴۵۰	کوئرستین	پلی‌وینیل‌پیرولیدون و ژلاتین حاوی نانوذرات اکسیدگرافن
۱۴۸/۲	کوئرستین	کیتوسان حاوی نانورس و نانوذرات اکسید آهن
۲۳۰	کورکومین	کیتوسان حاوی ژلاتین و نانوذرات کربن کوانتوم‌دات

انسان می‌شود. در بیشتر تحقیقات اندازه ذرات مناسب برای رهایش هدفمند نانوداروهای ضد تومور، مقدار کمتر از ۳۰۰ یا ۲۰۰ نانومتر گزارش شده است [۴۸]. در جدول ۵، اندازه ذرات نانوحامل‌های جدید طراحی‌شده به‌وسیله آزمون پراکنش نوری دینامیکی جمع‌آوری شده است.

۵ نتیجه‌گیری

محدوده پتانسیل زتا بین ۳۰- تا ۳۰+ میلی‌ولت برای طراحی نانوحامل بسیار مناسب است؛ زیرا باعث پایداری نانوحامل در جریان خون و همچنین ماندگاری زیاد در جریان خون می‌شود. نیروی دافعه الکترواستاتیک بیش از ۳۰ میلی‌ولت باعث پایداری نانوحامل می‌شود. اگر اندازه ذرات کمتر از ۲۰۰ نانومتر باشد، منجر به بهبود توزیع در داخل سامانه و در بدن انسان می‌شود و در بافت تومور سرطانی می‌تواند نفوذ کند. پتانسیل زتای بالای مقدار ۳۰ میلی‌ولت بسیار مناسب است، زیرا باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیکی می‌شود و می‌تواند از کلوخگی ذرات جلوگیری کند. با هر مرحله اضافه شدن نانوذرات به نانوحامل، اندازه نانوحامل افزایش می‌یابد. این افزایش بدان معناست که سنتز نانوحامل به درستی انجام شده است. همچنین، نانوکامپوزیت‌های با بار منفی طولانی‌تر در جریان خون باقی می‌مانند؛ زیرا آن‌ها آهسته‌تر از نانوکامپوزیت‌های با بار مثبت حرکت می‌کنند. در بیشتر تحقیقات استفاده از سطح فعال ۸۰، باعث ایجاد پتانسیل زتای منفی شده است. بر اساس تحقیقات گذشته، مقدار پتانسیل

ذره و مقدار پتانسیل سطحی نانوحامل‌های ساخته‌شده از آزمون میکروسکوپ الکترونی، جمع‌آوری شده است [۴۵].

۴ بررسی اندازه ذرات نانوحامل‌های دارویی برای رهایش داروهای ضد تومور به روش آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی و پراکنش دینامیکی

در جدول ۴، اندازه ذرات از آزمون میکروسکوپ الکترونی گزارش شده است. به‌طور کلی تفاوت اندازه نانوحامل به دست آمده از FESEM و DLS، به‌دلیل این است که در آزمون پراکنش نوری، قطر هیدرودینامیکی هسته ذرات که پوشش یافته است، تعیین می‌شود و در حالت تعلیقی است ولی در آزمون میکروسکوپ الکترونی، اندازه‌گیری ذرات در حالت جامد است [۴۹]. بنابراین مطابق با پژوهش‌های اخیر در مورد نانوحامل، انتظار می‌رود که اندازه نانوحامل از DLS باید بیشتر از نتایج به‌دست‌آمده از FESEM باشد [۴۴-۵۰].

در جدول ۴، اندازه ذرات نانوحامل‌های جدید طراحی‌شده جمع‌آوری شده است. همان‌طور که مشخص است استفاده از داروی کورکومین و کوئرستین بسیار زیاد بوده است که به‌دلیل خواص پاداکسندگی و سمیت کم آن‌ها در شیمی‌درمانی بوده است. اندازه نانوذرات یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در نانوداروهای ضد تومور است [۴۷]. محدوده پتانسیل زتا بین ۳۰- تا ۳۰+ میلی‌ولت برای طراحی نانودارو بسیار مناسب است؛ زیرا باعث پایداری نانوسامانه در جریان خون در بدن

جدول ۵ اندازه ذرات نانوحامل‌های دارویی برای رهایش داروهای ضدتومور به روش آزمون پراکنش دینامیکی [۴۴-۵۰].

نانوحامل	دارو	اندازه ذرات (نانومتر)	پتانسیل زتا (میلی‌ولت)
کیتوسان حاوی، آگارز و نانورس	کورکومین	۳۴۰-۴۶۰	۴۷
کیتوسان حاوی نانوذرات آلبومین	متو ترکسات	۷۳۳-۲۳۴	۳۸/۷۰
کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید آهن نوع سوم و نانوذرات اکسید گرافن	کورکومین	۹۱۰-۸۶۰	۳۴ تا ۳۷/۳-
کیتوسان حاوی نانولوله هالوزیت و نانولوله کربنی	کورکومین	۲۶۷/۳۷	۳۲/۵
فلوروسنت (Fluorescent ABC-Triblock)	سیسپلاتین	۱۶۰	-----
لیپوزوم حاوی نانوذرات چارچوب آلی فلزی از نوع نانوذرات آهن نوع سوم	دوکسوروبیسین	۲۸۷/۳	-----
پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوذرات اکسید تیتانیوم	کوئرستین	۳۳۰	۵۱
کیتوسان، پلی‌وینیل‌پیرولیدون و نانوذرات اکسید آهن	دوکسوروبیسین	۲۴۷	۳۱/۲
پیرولیدون، هیدروکسی‌آپاتیت حاوی آگارز	کوئرستین	۵۳۶-۴۴۰	۲۸/۱ تا ۲۹/۵-
کیتوسان، پلی‌وینیل‌پیرولیدون حاوی نانوذرات آلومینا	دوکسوروبیسین	۱۴۱	۴۷-
پلی‌آکرلیک‌اسید، پلی‌وینیل‌پیرولیدون، حاوی نانوذرات گاما آلومینا	کوئرستین	۴۰۲/۴	۳۴/۹
نانولوله‌های کربنی چنددیواره و کربوکسی هیدرات لیگاند کربوهیدرات از نوع گالاکتوز، مانوز و لاکتوز باشد	دوکسوروبیسین	۱۵۷ و ۲۰۴، ۱۷۱	۱۵/۹ و ۱۶/۶، ۱۹/۷
کیتوسان، نانورس، و نانوذرات کربن کوانتوم‌دات حاوی نیتروژن	دوکسوروبیسین	۲۷۶/۸۰	۳۱/۵
ژلاتین و نانوذرات کربن کوانتوم‌دات	کورکومین	۲۱۶/۸	۲۵ تا ۷۵
کربوکسی متیل سلولز، ژلاتین و نانوذرات چارچوب آلی فلزی از نوع ایمیدازولات زئولیتی	کوئرستین	۲۵۰	۴۰/۱-
کربوکسی‌متیل سلولز و نشاسته حاوی نانوذرات اکسید گرافن کاهش یافته	کورکومین	۴۵۵-۲۴۷	۵۲/۶-
پلی‌وینیل‌پیرولیدون و ژلاتین حاوی نانوذرات اکسید گرافن	کوئرستین	۴۶۸	۴۰-
کیتوسان حاوی نانورس و نانوذرات اکسید آهن	کوئرستین	۱۶۱/۳	۵۳
کیتوسان حاوی نانو هالوزیت و نانوذرات گرافیت نیتريد کربن	کوئرستین	۴۵۴/۶۵	۵۵/۲۳

است و باعث ایجاد اثر EPR می‌شود. تفاوت اندازه نانوحامل به‌دست‌آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی و پراکنش نوری دینامیکی، به این دلیل است که در آزمون پراکنش نوری، قطر هیدرودینامیکی تعیین می‌شود و نمونه در حالت تعلیق است ولی در آزمون میکروسکوپ الکترونی، اندازه‌گیری ذرات در حالت جامد است.

زتای به‌دست‌آمده بیش از ۳۰ میلی‌ولت کاملاً پایدار در نظر گرفته می‌شوند. این مقدار بار سطحی دافعه الکترواستاتیکی کافی را القا می‌کند تا اطمینان حاصل شود که تجمع ذرات مشکلی برای نانوحامل ایجاد نخواهد کرد. در بیشتر تحقیقات اندازه ذرات مناسب برای رهایش هدفمند نانوحامل‌های دارویی را مقدار کمتر از ۳۰۰ یا ۲۰۰ نانومتر گزارش کرده‌اند. این مقدار مناسب برای کاربرد رهایش دارو برای انتشار در بین بافت‌ها

مراجع

1. Kazemi S., Pourmadadi M., Yazdian F., Ghadami A., The Synthesis and Characterization of Targeted Delivery Curcumin Using Chitosan-Magnetite-Reduced Graphene Oxide as Nano-Carrier, *Int J Biol Macromol*, 186,554-562, **2021**.
2. Pourmadadi M., Ahmadi MJ., Abdouss M., Yazdian F., Rashedi H., Navaei-Nigjeh M., Hesari Y., The Synthesis and Characterization of Double Nanoemulsion for Targeted Co-Delivery of 5-Fluorouracil and Curcumin Using pH-Sensitive Agarose/Chitosan Nanocarrier, *J Drug Deliv Sci Technol*, 70,102849, **2022**.
3. Omrani Z., Pourmadadi M., Yazdian F., Rashedi H., Preparation and Characterization of pH-Sensitive Chitosan/Starch/MoS₂ Nanocomposite For Control Release of Curcumin Macromolecules Drug Delivery; Application in The Breast Cancer Treatment, *Int J Biol Macromol*, 250,125897, **2023**.
4. Shakouri S., Pourmadadi M., Abdouss M., Rahdar A., Pandey S., pH-responsive Double Emulsion System for Targeted Anticancer Therapy Based on Polyacrylic Acid-Polyvinyl Pyrrolidone Containing Carbon Nanotubes for 5-Fluorouracil As an Anticancer Medication, *Inorg Chem Commun*, 158(Part 1),111494, **2023**.
5. Zoghi M., Pourmadadi M., Yazdian F., Navaei Nigjeh M., Rashedi H., Sahraeian R., Synthesis and Characterization of Chitosan/Carbon Quantum Dots/Fe₂O₃ Nanocomposite Comprising Curcumin For Targeted Drug Delivery in Breast Cancer Therapy, *Int J Biol Macromol*, 249,125788, **2023**.
6. EshaghiMM., Pourmadadi M., Rahdar A., Díez-Pascual AM., Improving Quercetin Anticancer Activity Through A Novel Polyvinylpyrrolidone/Polyvinyl alcohol/TiO₂ Nanocomposite, *J Drug Deliv Sci Technol*, 81,104304, **2023**.
7. Najafabadi AP., Pourmadadi M., Yazdian F., Rashedi H., Rahdar A., Díez-Pascual AM., pH-Sensitive Ameliorated Quercetin Delivery Using Graphene Oxide Nanocarriers Coated With Potential Anticancer Gelatin-Polyvinylpyrrolidone Nanoemulsion With Bitter Almond Oil, *J Drug Deliv Sci Technol*, 82,104339, **2023**.
8. Rahmani E., Pourmadadi M., Ghorbanian SA., Yazdian F., Rashedi H., Navaee M., Preparation of a pH-Responsive Chitosan-Montmorillonite-Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Nanocarrier For Attenuating Doxorubicin Limitations in Cancer Therapy, *Eng Life Sci*, 22,634-649, **2022**.
9. Abdouss A., Pourmadadi M., Zahedi P., Abdouss M., Yazdian F., Rahdar A., Díez-Pascual AM, Green Synthesis of Chitosan/Polyacrylic Acid/Graphitic Carbon Nitride Nanocarrier As a Potential PH-Sensitive System for Curcumin Delivery to MCF-7 Breast Cancer Cells, *Int J Biol Macromol*, 242(Part3), 125134, **2023**.
10. Pourmadadi M., Ahmadi MJ., Yazdian F., Synthesis of A Novel PH-Responsive Fe₃O₄/Chitosan/Agarose Double Nanoemulsion As a Promising Nanocarrier with Sustained Release of Curcumin to Treat MCF-7 Cell Line, *Int J Biol Macromol*, 235,123786, **2023**.
11. Bayat F., Pourmadadi M., Eshaghi MM., Improving Release Profile and Anticancer Activity of 5-Fluorouracil for Breast Cancer Therapy Using a Double Drug Delivery System: Chitosan/Agarose/ γ -Alumina Nanocomposite@Double Emulsion, *J Clust Sci*, 34, 2565-2577, **2023**.
12. Rajaei M., Rashedi H., Yazdian F., Navaei-Nigjeh M., Rahdar A., Díez-Pascual AM., Chitosan/Agarose/Graphene Oxide Nanohydrogel As Drug Delivery System of 5-Fluorouracil in Breast Cancer Therapy, *J Drug Deliv Sci Technol*, 82,104307, **2023**.
13. Pourmadadi M., Darvishan S., Abdouss M., Yazdian F., Rahdar A., Díez-Pascual AM., pH-Responsive Polyacrylic Acid (PAA)-Carboxymethyl Cellulose (CMC) Hydrogel Incorporating Halloysite Nanotubes (HNT) For Controlled Curcumin Delivery, *Ind Crops Prod*, 197,116654, **2023**.
14. Oštovar S., Pourmadadi M., Shamsabadipour A., Mashayekh P., Nanocomposite of Chitosan/Gelatin/Carbon Quantum Dots As a Biocompatible and Efficient Nanocarrier For Improving the Curcumin Delivery Restrictions to Treat Brain Cancer, *Int J Biol Macromol*, 242, 124986, **2023**.
15. Gerami AE, Pourmadadi M, Fatoorehchi H, Yazdian F, Rashedi H, Nigjeh MN. Preparation of pH-Sensitive Chitosan/Polyvinylpyrrolidone/ α -Fe₂O₃ Nanocomposite for Drug Delivery Application: Emphasis on Ameliorating Restrictions, *Int J Biol Macromol*, 173,409-420, **2021**.
16. Samadi A., Pourmadadi M., Yazdian F., Rashedi H., Navaei-Nigjeh M., Eufrazio-da-silva T., Ameliorating Quercetin Constraints in Cancer Therapy with pH-Responsive Agarose-Polyvinylpyrrolidone-Hydroxyapatite Nanocomposite Encapsulated in Double Nanoemulsion, *Int J Biol Macromol*, 182,11-25, **2021**.
17. Ematollahi E., Pourmadadi M., Yazdian F., Fatoorehchi H., Rashedi H., Navaei Nigjeh M., Synthesis and Characterization of Chitosan/Polyvinylpyrrolidone Coated Nanoporous

- γ -Alumina As a pH-Sensitive Carrier for Controlled Release of Quercetin, *Int J Biol Macromol*, 183,600-613, **2021**.
18. Darvishan S., Pourmadadi M., Abdouss M., Mazinani S., Yazdian F., Rahdar A., Díez-Pascual AM., Gamma Alumina Coated-PAA/PVP Hydrogel As Promising Quercetin Nanocarrier: Physiochemical Characterization and Toxicity Activity, *J Drug Deliv Sci Technol*, 84,104500, **2023**.
19. Pourmadadi M., Aslani A., Abdouss M., Synthesis and Characterization of Biological Macromolecules Double Emulsion Based on Carboxymethylcellulose/Gelatin Hydrogel Incorporated with ZIF-8 As Metal Organic Frameworks for Sustained Anti-Cancer Drug Release. *Int J Biol Macromol*, 243,125168, **2023**.
20. jalli N., Pourmadadi M., Yazdian F., Rashedi H., Navaei-Nigjeh M., Díez-Pascual AM., Chitosan/Gamma-Alumina/Fe₃O₄@5-FU Nanostructures as Promising Nanocarriers: Physiochemical Characterization and Toxicity Activity, *Molecules*, 27,5369, **2022**.
21. Darvishan S., Pourmadadi M., Abdouss M., Mazinani S., Yazdian F., Rahdar A., Díez-Pascual AM., Gamma alumina coated-PAA/PVP Hydrogel as Promising Quercetin Nanocarrier: Physiochemical Characterization and Toxicity Activity, *J Drug Deliv Sci Technol*, 84,104500, **2023**.
22. Parvaneh S., Pourmadadi M., Abdouss M., Pourmousavi SA., Yazdian F., Rahdar A., Díez-Pascual AM., Carboxymethyl Cellulose/Starch/Reduced Graphene Oxide Composite as a pH-Sensitive Nanocarrier for Curcumin Drug Delivery, *Int J Biol Macromol*, 241,124566, **2023**.
23. Eshaghi M., Pourmadadi M., Rahdar A., Díez-Pascual AM., Novel Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel with Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles for Quercetin Delivery, *Materials*, 15,8711, **2022**.
24. Ahmadi MJ., Pourmadadi M., Ghorbanian SA., Yazdian F., Rashedi H., Ultra PH-Sensitive Nanocarrier Based on Fe₂O₃/Chitosan/Montmorillonite for Quercetin Delivery, *Int J Biol Macromol*, 191,738-745, **2021**.
25. Haseli S., Pourmadadi M., Samadi A., A Novel pH-Responsive Nanoniosomal Emulsion for Sustained Release of Curcumin From a Chitosan-Based Nanocarrier: Emphasis on the Concurrent Improvement of Loading, Sustained Release, and Apoptosis Induction, *Biotechnol Prog*, 38, 3280, **2022**.
26. Sabzini M., Pourmadadi M., Yazdian F., Khadiv-Parsi P., Rashedi H., Development of Chitosan/Halloysite/gGraphitic-Carbon Nitride Nanovehicle for Targeted Delivery of Quercetin to Enhance Its Limitation in Cancer Therapy: An in Vitro Cytotoxicity Against MCF-7 Cells. *Int J Biol Macromol*, 226,159-171, **2022**.
27. Karami MH., Pourmadadi M., Abdouss M., Kalae MR., Moradi O., Rahdar A., Díez-Pascual AM., Novel Chitosan/ γ -Alumina/Carbon Quantum Dot Hydrogel Nanocarrier For Targeted Drug Delivery, *Int J Biol Macromol*, 251,126280, **2023**.
28. Karami MH., Abdouss M., Kalae M.R., MoradiO., A Review of Hydrogels Containing Fibers in Drug Delivery Systems: A Review Study, Iran polymer technology, *Research and development*, In Press, **2023**.
29. Karami MH, Abdouss M, Kalae M, Moradi O. Chitosan-Based Nanocarriers for the Release of the Anticancer Drug Curcumin: A Review, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, In Press, **2023**.
30. Karami MH., Abdouss M., Kalae M.R., MoradiO., Application of Hydrogel Nanocomposites in Biotechnology: A Review Study, Iran PolymerTechnology, *Research and Development*, In Press, **2023**.
31. Karami M., Abdouss M., Kalae M., Moradi O., Investigating the Antibacterial Properties of Chitosan Nanocomposites Containing Metal Nanoparticles For Using in Wound Healings: A Review Study, *Basparesh*, InPress, **2023**.
32. Karami M. H., Abdouss M., Kalae M., MoradiO. The Application of Chitosan-Based Nanocarriers in Improving the Release of the Anticancer Drug Quercetin: A Review Study, *Nano World*, 19, 21-11, **2023**.
33. Zhang Z., He Z., Liang R., Ma Y., Huang W., Jiang R., Fabrication of a Micellar Supramolecular Hydrogel for Ocular Drug Delivery, *Biomacromolecules*, 17,798-807, **2016**.
34. Satarkar NS., Biswal D., Hilt JZ., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, 6,2364 -71, **2010**.
35. Sun X., Liu C., Omer AM., Lu W., Zhang S., Jiang X., PH Sensitive ZnO/Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Bionanocomposite Beads for Colon-Specific Release of 5-Fluorouracil, *Int J Biol Macromol*, 128,468-79, **2019**.
36. Gholamali I., Hosseini SN., Alipour E., Yadollahi M., Preparation and Characterization of Oxidized Starch/CuO Nanocomposite Hydrogels Applicable in a Drug Delivery System, *Starch/Stärke*, 71,1800118, **2019**.
37. Meenach SA., Shapiro JM., Hilt JZ., Anderson KW., Characterization of PEG-Iron Oxide Hydrogel Nanocomposites for Dual Hyperthermia and Paclitaxel Delivery, *J Biomater Sci Polym Ed*, 24,1112-26, **2013**.
38. Zhao F., Yao D., Guo R., Deng L., Dong A., Zhang J., Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for

- Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Nanomaterial*, 5, 2054 - 130, **2015**.
39. Sannino A., Demitri C., Madaghiele M., Biodegradable Cellulosebased Hydrogels: Design and Spplications, *Material*, 2,353- 73, **2009**.
40. Ma J., Li X., Bao Y., Advances in Cellulose-Based Super-absorbent Hydrogels, *RSC Adv*, 5, 59745-57, **2015**.
41. Lombardo D., KiselevMA., CaccamoMT., Smart Nanoparticles for Drug Delivery Application: Development of Versatile Nanocarrier Platforms in Biotechnology and Nanomedicine, *J Nanomed*, 2019,1-29, **2019**.
42. HeM., Zhao Y., Duan J.,Wang Z., ChenY., Zhang L., Fast Contact of Solid-Liquid Interface Created High Strength Multi-Layered Cellulose Hydrogels with Controllable Size, *ACS Appl Mater Interfaces*, 6,1872-8, **2014**.
43. Qiu X., Hu S., Smart Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications, *Material*, 6,738- 81, **2013**.
44. Alipour H., Koosha M., Sarraf Shirazi M.J., and Jebali A., Modern Commercial Wound Dressings and Introducing New Wound Dressings for Wound Healing: A Review, *Basparesh*, 6,65-80, **2017**.
45. Chouhan D., Dey N., Bhardwaj N., and Mandal B.B., Emerging and Innovative Approaches for Wound Healing and Skin Regeneration: Current Status and Advances, *Biomaterials*, 216,119267, **2019**.
46. Yang J.A., Yeom J., Hwang B.W., Hoffman A.S., and Hahn S.K., In Situ Forming Injectable Hydrogels for Regenerative Medicine, *Prog. Polym. Sci*, 39, 1973-1986, **2014**.
47. Kamoun E.A., Kenawy E.-R.S., and Chen X., A Review on Polymeric Hydrogel Membranes for Wound Dressing Applications: PVA-Based Hydrogel Dressings, *J. Am. Acad. Derm*, 8, 217-233, **2017**.
48. Zahedi P., Rezaeian I., RanaciSiadat S.O., Jafari S.H., and Supaphol P., A Review on Wound Dressings with an Emphasis on Electrospun Nanofibrous Polymeric Bandages, *Polym. Adv. Technol*, 21, 77-95, **2010**.
49. Wood R., Williams R., and Hughes L., Foam Elastomer Dressing in the Management of Open Granulating Wounds: Experience with 250 Patients, *J. Brit. Surg*, 64, 554-557, **1977**.
50. Ruel-Gariepy E. and Leroux J.C., In Situ Forming Hydrogels-Review of Temperature Sensitive Systems, *Europ. J. Pharm. Biopharm*, 58, 409-426, **2004**.

هیبریدها و کامپوزیت‌های پلیمر/چارچوب آلی-فلزی (Polymer/MOF): روش‌های سنتز و کاربردها

محسن صدرالدینی^{۱*}، امین علمداری^۲

۱- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

۲- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) یا پلیمرهای کثوردیناسیونی متخلخل از خودآرایی گره‌های فلزی و پیوندهای آلی تشکیل می‌شوند که چارچوب بلوری نانومتخلخل را ایجاد می‌کنند. تخلخل بسیار بالا، مساحت سطح ویژه بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم و پایداری مناسب از شاخص‌ترین خواص MOFها هستند. هیبریدسازی با مواد انعطاف‌پذیر نظیر پلیمرها جزء تحقیقات نوظهور در زمینه چارچوب‌های آلی-فلزی به شمار می‌رود. به‌طور کلی پلیمرها دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند نرمی، پایداری حرارتی و شیمیایی، خواص نوری مناسب و فرایندپذیری آسان هستند که می‌توانند با MOFها ترکیب شوند تا ساختارهای هیبریدی با معماری پیچیده و خواص منحصربه‌فرد پدید آورند. از مهم‌ترین کاربردهای بدیع هیبریدهای پلیمر/MOF می‌توان به جداسازی و جذب گاز، غشاهای تبادل یون و نانوصافی، حسگرها، کاتالیزورها، زیست‌پزشکی و ... اشاره کرد. هدف از این مقاله بررسی انواع روش‌های هیبریدسازی MOFها و پلیمرها و همچنین کاربردهای جذاب این مواد هیبریدی است.

واژه‌های کلیدی:

چارچوب آلی-فلزی،
نانومتخلخل،
هیبرید پلیمر/چارچوب
آلی-فلزی،
کامپوزیت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.sadroddini@urmia.ac.ir

۱ مقدمه

ها و پلیمرها علاوه بر بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمر/MOF می‌تواند اثرات مطلوبی مانند افزایش گزینش پذیری نفوذ گاز یا ظرفیت جذب را به همراه داشته باشد [۴]. علاوه بر آن، MOFها را می‌توان به‌عنوان کاتالیزور پلیمر شدن ناهمگن برای واکنش‌های پلیمر شدن (Polymerization) کاتالیز شده با فلز از جمله پلیمر شدن رادیکال انتقال اتم (ATRP) و پلیمر شدن کتوردیناسیونی نیز به کار گرفت [۵].

برای به دست آوردن مواد هیبریدی مناسب، سازگاری میان پلیمر و MOF از اهمیت بالایی برخوردار است. ماورین از طریق محاسبات شیمیایی کوانتومی و محاسباتی نشان داد این سازگاری به‌شدت به سفتی پلیمر بستگی دارد. پلیمرهای با سفتی کمتر-با مدول یانگ کمتر از ۱ گیگا پاسکال-می‌توانند با سطح MOF برهم‌کنش کامل‌تری داشته باشند، یعنی به سطح ناهموار بچسبند و حتی تا حدی به داخل منافذ نفوذ کنند. از سوی دیگر، پلیمرهای سفت‌تر تمایل کمتری به برهم‌کنش با سطح MOF دارند [۶].

۳ روش‌های سنتز و هیبریدسازی پلیمرها با MOFها

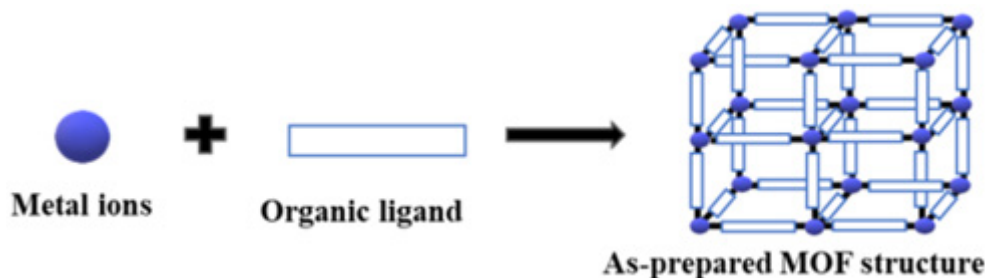
مواد پلیمری با عملکردهای بسیار متنوع خود نقشی حیاتی در زندگی و فناوری نوین دارند. یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر خواص پلیمر، ساختار تجمعی زنجیرهای پلیمری است. محصور شدن زنجیرهای پلیمری در مواد متخلخل می‌تواند از درهم‌تنیدگی و اختلال ساختاری که در پلیمرهای توده رخ می‌دهد جلوگیری کرده و امکان کنترل ساختارهای سرهم‌شده زنجیرهای پلیمری را فراهم کند [۸]. علاوه بر این، کپسول‌دار کردن پلیمرهای کاربردی در MOFها می‌تواند منجر به هم‌افزایی میزبان-مهمان (Host Guest) شده و نانو مواد هیبریدی جدید با ویژگی‌های جذابی را ارائه کند. محصور شدن زنجیرهای پلیمری در مواد متخلخل می‌تواند از درهم‌تنیدگی و اختلال ساختاری که در پلیمرهای توده رخ می‌دهد جلوگیری کند و امکان کنترل

چارچوب‌های آلی-فلزی (Metal-organic Frameworks) or MOFs یا پلیمرهای کتوردیناسیونی متخلخل (PCPs) از چیدمان یون‌های فلزی به‌عنوان گره و لیگاندهای آلی به‌عنوان پیونددهنده ایجاد شده‌اند و چارچوب بلوری نانومتخلخلی را تشکیل می‌دهند (شکل ۱) [۱]. چارچوب‌های آلی-فلزی از اجزای آلی و معدنی تشکیل شده‌اند. اجزای آلی (لیگاندها) شامل آمین‌ها، کربوکسیلات‌ها، سولفونات‌ها و فسفات‌ها هستند. اجزای معدنی، یون‌ها یا خوشه‌های فلزی هستند که به آن‌ها واحدهای ساختمانی ثانویه می‌گویند. از جمله این یون‌های فلزی می‌توان Fe^{3+} ، Ca^{2+} ، Cu^{2+} ، Al^{3+} ، Mg^{2+} ، Zn^{2+} ، Ti^{4+} و Cd^{2+} ، Co^{2+} ، Zr^{4+} ، Ln^{3+} را نام برد [۱].

این مواد دارای ویژگی‌هایی از جمله مساحت سطح ویژه بالا، اندازه منافذ مشخص و عملکرد شیمیایی قابل تنظیم هستند. به‌دلیل این مزایا، MOFها برای کاربردهایی نظیر ذخیره‌سازی گاز، جداسازی، داروسازی، کاتالیزورهای ناهمگن، زیست‌پزشکی و ... استفاده شده‌اند [۲]. طی چند دهه گذشته، روش‌های تهیه متفاوتی برای سنتز MOFها تکامل یافته و به کار رفته‌اند از جمله روش‌های حلال گرمایی، روش‌های غیرمتعارف مانند سنتز به کمک ماکروویو، روش الکتروشیمیایی، روش مکانیکی-شیمیایی، روش سونوشیمیایی که جزئیات این روش‌ها را می‌توان در مرجع [۱] یافت.

۲ هیبریدها و کامپوزیت‌های پلیمر/MOF

ترکیب پلیمرها با مواد معدنی روشی متداول برای دستیابی به ماده‌ای پیشرفته با خواص بدیع، کاربردهای جدید یا ادغام خواص است. MOFها دارای مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد و ساختارهای بلوری مشخص هستند، در حالی که پلیمرها فرایندپذیری مناسب، استحکام مکانیکی/شیمیایی و کاربردهای زیست‌پزشکی گسترده‌ای دارند [۳]. از این منظر، ترکیب MOF



شکل ۱ تشکیل ساختار MOF با پیوندهای شیمیایی بین یون‌های فلزی به‌عنوان گره و لیگاند آلی به‌عنوان پیونددهنده [۱].

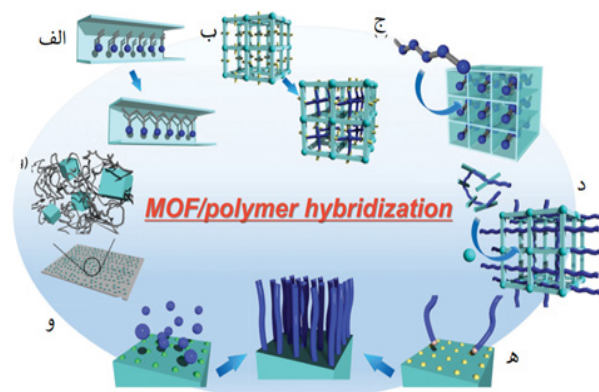
نانوفضاها قابل تنظیم MOFها امکان تنظیم آرایش و جهت واکنش مونومرهای محصور شده را فراهم می‌کند که برای سنتز پلیمرها با ساختارهای اولیه کنترل شده از اهمیت کلیدی برخوردار است [۷].

۳-۱-۱ پلیمر شدن رادیکالی

یومرا و همکاران پلیمر شدن رادیکالی استایرن را در نانومجاری یک‌بعدی $[Zn_2(bdc)_2(ted)]_n$ (که در آن $bdc=1,4$ -benzenedicarboxylate, $ted=$ triethylenedi-) انجام دادند تا پلیمر را در داخل منافذ جای دهند (شکل ۳) [۹]. تا به امروز، انواع زیادی از پلیمرهای وینیلی از جمله PMMA, PAN, PVAc و ... در داخل نانومجاری MOF ها قرار گرفته‌اند [۱۰، ۱۱]. کنترل وزن مولکولی با پلیمر شدن رادیکالی به دلیل واکنش‌پذیری زیاد گونه‌های رادیکال در حال رشد بسیار دشوار است. بنابراین، روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده مانند ATRP و پلیمر شدن انتقال زنجیر تکه‌تکه شدن (Fragmentation Chain Transfer Polymerization) برای کنترل بیشتر توزیع وزن مولکولی نیز استفاده شده است [۷].

۳-۱-۲ پلیمر شدن آنیونی

پلیمر شدن یونی بر اساس ماهیت یون‌ها در فرایند آغاز (Initiation) به دو دسته کاتیونی و آنیونی طبقه‌بندی می‌شود. پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتیونی مونومر 1,6-anhydro- β -D-glucose در $[La(BTB)]_n$ با نانومجاری منظم یک‌بعدی منجر به ایجاد پلی‌گلوکز (PGlc) ($Mn=12200$) شبه‌خطی شد که با نتایج به‌دست‌آمده از پلیمر شدن‌های معمولی به‌صورت توده و محلولی در تضاد است (شکل ۴). در این سامانه، ۱-بنزیل تتراهیدروتیوفنیوم برومید آغازگر کاتیونی برای پلیمر شدن بود. ساختار پلی‌گلوکز تهیه‌شده با استفاده از روش پلیمر شدن کئوردیناسیونی متخلخل (PCP) منجر به بهبود قابل‌توجه در فرایندپذیری و پایداری حرارتی PGlc شد که در کاربردها

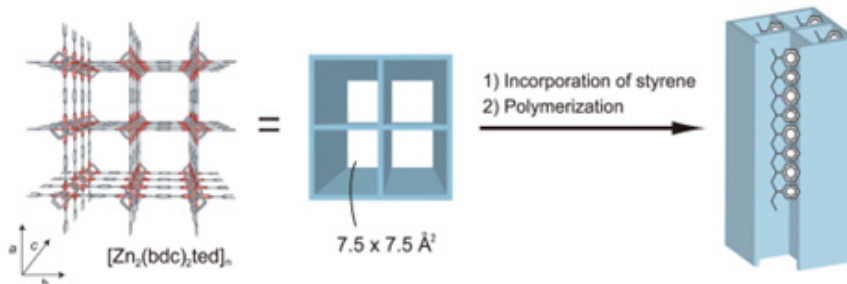


شکل ۲ تصویر الگووار از انواع روش‌های هیبریدسازی پلیمرها و MOFها: (الف) پلیمر شدن در نانومجاری MOFs، (ب) پلیمر شدن لیگاند، (ج) معرفی زنجیرهای پلیمری به نانومجاری MOF، (د) پلیمرهای حاوی مونومرهای لیگاند، (ه) و (و) لیگاندهای متصل به پلیمر پس از سنتز ("پیوند به" و "پیوند از") و (ز) غشای ماتریس مخلوط (MMM) مبتنی بر MOF [۸].

ساختارهای زنجیرهای پلیمری را فراهم کند. این کپسول‌دار کردن بر عوامل مهمی مانند دینامیک و تحرک (Mobility) زنجیرهای پلیمری، سرهم‌بندی زنجیرها (Chain Assembly) و آرایش مولکولی (Chain Arrangement) آن‌ها اثرگذار است که در نهایت منجر به بهبود خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و ... مواد پلیمری در کاربردهای عملی خواهد شد [۸]. در ادامه روش‌های هیبریدسازی پلیمرها و MOFها توصیف شده است (شکل ۲).

۳-۱-۳ پلیمر شدن داخل نانومجاری MOFها

در بسیاری از موارد، مونومرهای قابل پلیمر شدن مولکول‌های کوچکی هستند که می‌توانند به راحتی وارد منافذ شده و متعاقباً در مواد متخلخل پلیمری می‌شوند. بنابراین، پلیمر شدن درجا (In Situ Polymerization) به عنوان روشی ساده و راحت برای محصور کردن پلیمرها در مواد متخلخل شناخته شده است.

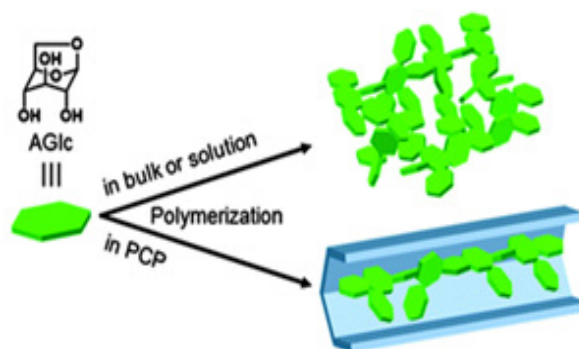


شکل ۳ تصویر الگووار از پلیمر شدن استایرن در نانومجاری $[Zn_2(bdc)_2(ted)]_n$ [۹].

همان‌گونه که در شکل ۵ الف دیده می‌شود، ابتدا مونومر پیرول در نانوشکاف‌های ۱ نفوذ می‌کند. سپس (شکل ۵ ب) واکنش کمپلکس میزبان ۱ با پیرول خالص در دمای ۳۳۳ کلوین به مدت ۴۸ ساعت در حضور حجم کمی از آب برای القای پلیمرشدن انجام شد. مونومرهای پیرول در نانوشکاف‌ها قرار می‌گیرند و توسط یون‌های Fe^{3+} در لایه‌های میزبان اکسید می‌شوند. در نتیجه واکنش اکسایش-کاهش میزبان-مهمان، مونومرهای پیرول به پلی‌پیرول تبدیل می‌شوند و یون‌های Fe^{3+} به یون‌های Fe^{2+} کاهش می‌یابند [۱۳]. عوامل اکسایشی همچنین می‌توانند اجازه پلیمرشدن مونومرهایی با پتانسیل اکسایشی بالا را فراهم آورند. در این راستا، پلی‌تیوفن با استفاده از ید به‌عنوان عامل اکسایشی در مجاری یک‌بعدی $[La(btbb)]_n$ نیز تهیه شده است [۸].

۲-۳ پلیمر شدن لیگاندها

پلیمر شدن لیگاندهای آلی در ساختارهای MOF می‌تواند مواد هیبریدی با خواص شیمیایی، مکانیکی، الکتریکی و نوری خاص تولید کند. این کار توسط دی‌استفانو و همکاران با استفاده از اتصال‌دهنده عرضی (۲،۵-دی وینیل-ترفتالات) به‌عنوان لیگاند و یک مونومر وینیلی مانند استایرن و تبدیل آن به پلی‌استایرن در کانال‌های MOF که با گونه‌های دی‌وینیل پیوند عرضی دارد، انجام شد [۱۴]. اخیراً، گروه کوهن مجموعه‌ای از مطالعات را در این زمینه برای تهیه دسته جدیدی از مواد MOF پلیمری معروف به PolyMOFs انجام داده است که لیگاندها در معماری آرایش‌یافته‌ای تشکیل می‌شوند [۱۵].

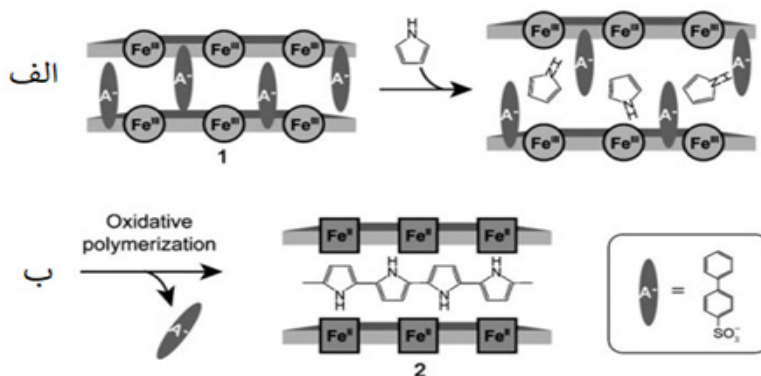


شکل ۴ مقایسه ساختار پلی‌گلوکز سنتز شده با روش PCP و محلولی یا بلک [۱۲].

به‌عنوان پلاستیک زیستی مفید است [۱۲].

۳-۱-۳ پلیمر شدن اکسایشی

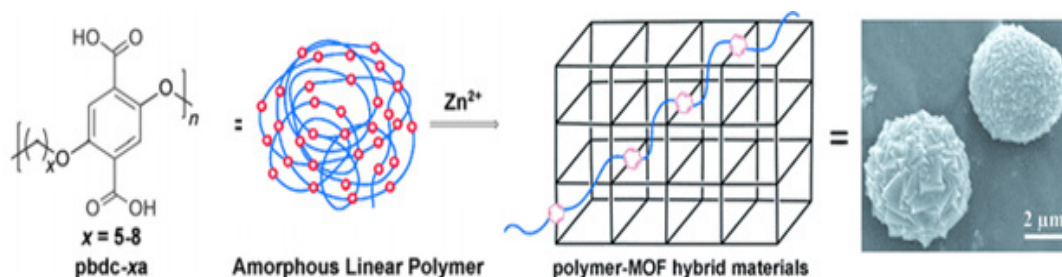
پلیمرشدن اکسایشی با استفاده از مکان‌های فلزی فعال اکسایش-کاهش (Redox-active) اغلب برای سنتز پلیمرهای مزدوج π (π -conjugated Polymers) استفاده می‌شود. نانوفضاها MOF می‌توانند به‌عنوان الگوهایی برای کنترل آرایش پلیمری برای بهبود عملکرد استفاده شوند. پلیمرشدن اکسایشی به دو دسته تقسیم می‌شود: پلیمرشدن شیمیایی و الکترواکسایشی [۸]. پلیمرشدن شیمیایی-اکسایشی پیرول (Pyr-) در MOF لایه‌ای $[Ni(dmen)_2]_2$ - $[FeIII(CN)_6]$ (PhB-) (role dmen = 1,1-dimethylethylenediamine; :1) که در آن $(SO_3 [Cu_3(btc)_2]$ و $(PhBSO_3 = p$ -phenylbenzenesulfonate که $(btc = 1,3,5$ - benzenetricarboxylate) است انجام شد.



(1; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine; $PhBSO_3^- = p$ -phenylbenzenesulfonate)

2 Resultant Composite

شکل ۵ تصویر الگووار الف) نفوذ مونومر پیرول در لایه‌های میزبان و ب) پلیمرشدن اکسایشی آن توسط یون‌های Fe^{3+} درون لایه‌های میزبان [۱۳].

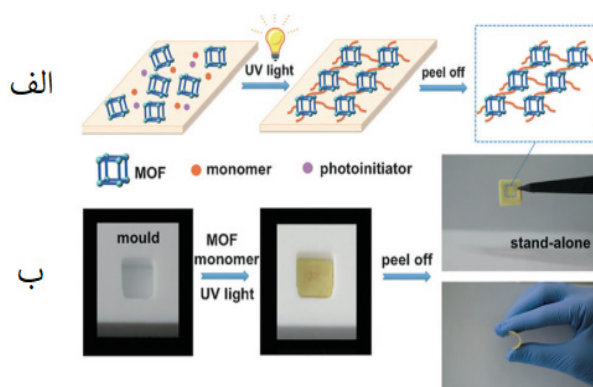


شکل ۶ تبدیل پلیمر خطی، غیرمتخلخل، عمدتاً آمورف به ماده هیبریدی polyMOF متخلخل و بلوری ۳ بعدی [۱۵].

روی MOFها استفاده می‌کند که شبیه واکنش‌های «پیوند از» (Grafting From) است [۱۶].

با روش «پیوند به» پلیمرهای با خواص ویژه را می‌توان مستقیماً به گروه‌های عاملی روی MOFها پیوند داد که مواد هیبریدی را ایجاد می‌کند. ناگاتا و همکاران اتصال کووالانسی پلیمری حساس به گرما ایزوپروپیل آریلامید (PNIPAM) را بر روی سطح MOF (UiO-66-NH₂) گزارش کردند (شکل ۷). واکنش پیوند با غوطه‌ور کردن ذرات MOF در PNIPAM-NHS-کلوروفورم و حرارت دادن آن در دمای ۶۰ °C به دست آمد [۱۷]. چگالی پیوندزنی می‌تواند به دلیل ترکیبات و اندازه‌های مختلف پلیمرها متفاوت باشد.

پیش شرط وقوع PSP این است که MOFها حاوی گروه‌های قابل پلیمر شدن یا گروه‌های عاملی باشند که مکان‌های فعال بر روی MOFها را می‌توان با مونومرهای آلی یا الیگومرها پلیمری کرد. همان‌گونه که شکل ۸ الف نشان می‌دهد ابتدا نانو بلورهای UiO-66-NH₂ با گروه‌های متاکریلامید اصلاح شدند و کوپلیمر شدن بیشتر آن‌ها با مونومر آلی بوتیل متاکریلات (BMA) یا MMA توسط نور UV انجام شد. سپس، تعلیق MOF-مونومر

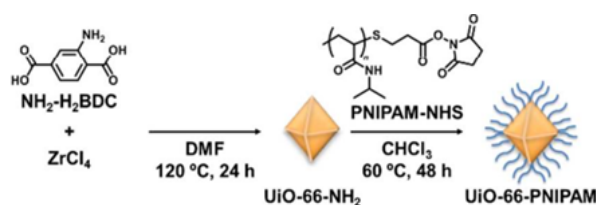


شکل ۸ الف) اتصال زنجیره‌های پلیمری به سطح MOF با پلیمر شدن پس سنتزی القاشده با نور و ب) تهیه غشا با روش قالب‌گیری [۱۸].

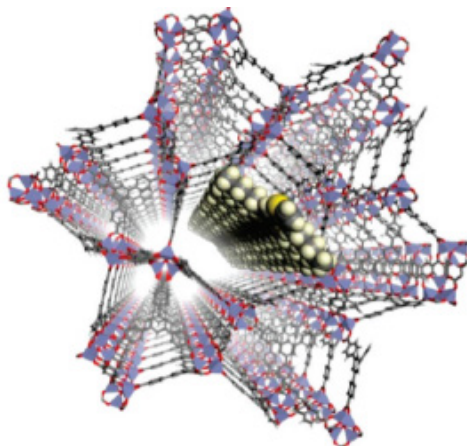
۳-۳ استفاده از لیگندهای متصل شونده به پلیمر (روش‌های پیش سنتزی یا پس سنتزی)

تهیه پلیمرهای متصل شونده به MOF را می‌توان در طی تشکیل بلورهای MOF با استفاده از پیوندهای پلیمری آماده (روش پیش سنتزی) یا اتصال زنجیره‌های پلیمری بر روی محل‌های لیگاند بلورهای MOF (روش پس سنتزی) (Post-synthetic Method) به دست آورد. در روش پیش سنتزی، از پلیمرهای حاوی مونومرهای لیگاند برای سنتز مشتقات MOF استفاده می‌شود. ژانگ و همکاران اتصال پلیمر آلی بی‌شکل (Amorphous)، خطی، غیرمتخلخل و انعطاف‌پذیر را به جامد بلوری سه‌بعدی و بسیار متخلخل به‌عنوان جزء آلی چارچوب آلی-فلزی انجام داده‌اند (شکل ۶). پلیمری با اسیدهای دی‌کربوکسیلیک آروماتیک در ستون فقرات به‌عنوان لیگاند پلیمری پس از پخت حرارتی با Zn²⁺ عمل کرد و چارچوب پلیمری آلی-فلزی ایجاد شد [۱۵].

به‌طور کلی، دو روش اصلی برای اصلاح MOFها با پوسته‌های پلیمری به‌صورت پس سنتزی استفاده شده است. اولین مورد شامل اتصال کووالانسی زنجیره‌های پلیمری به گروه‌های عاملی روی MOF است که مشابه فرایند «پیوند به» (Grafting to) در کوپلیمر شدن پیوندی است. رویکرد دیگر، به نام راهکار «پلیمر شدن پس از سنتز» (PSP)، از کوپلیمر شدن بین مونومرهای آلی یا الیگومرها و گروه‌های عاملی قابل پلیمر شدن



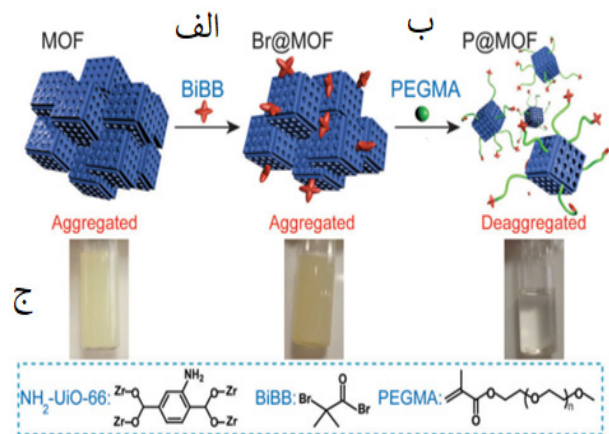
شکل ۷ اتصال پلیمر به MOF در UiO-66-PNIPAM با روش «پیوند به» [۱۷].



شکل ۱۰ نفوذ زنجیره‌های پلیمری پلی‌تیوفن در منافذ و تخلخل‌های چارچوب آلی-فلزی UMCM-1 [۷].

نشان داده شده است که MOFها می‌توانند زنجیره‌های پلیمری را در مجاری خود از طریق فرایند مذاب پلیمری جذب کنند. در این روش، پلی‌اتیلن گلیکول ($M_w = 20000 - 40000$)، آلکان‌های خطی (C20، C30 و C40) و پلی (متیل پروپیل سیلان) ($M_w = 3000$) با حرارت دادن پلیمرها و MOFها در دمایی بالاتر از دمای ذوب پلیمرها در MOFها گنجانده شده‌اند [۲۰]. با این حال، فرایند مذاب را نمی‌توان با پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا به دلیل قابلیت نفوذ کم آن‌ها در منافذ استفاده کرد. رویکرد به کمک حلال (Solvent-assisted Approach) ما را قادر می‌سازد تا پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا را در نانوحفره‌های MOF بگنجانیم. کامپوزیت‌های پلیمر/MOF از غوطه‌وری MOFها در محلولی حاوی پلیمرهای موردنظر تشکیل می‌شوند [۲۱]. ماتزگر و همکارانش پلی (۳-هگزیل تیوفن) (P3HT; $M_n = 21700$) را به کانال‌های یک‌بعدی آرایش تک‌محوری زنجیره‌های P3HT شد. روش به کمک حلال همچنین می‌تواند برای طیف وسیعی از پلیمرهای زیستی مانند اسیدهای نوکلئیک و الیگوساکاریدها اعمال شود [۷].

چن و همکاران روش قالب بلوری حلالی یک‌مرحله‌ای را برای تهیه کامپوزیت‌های پلی‌یورتان- ZIF-8 با ساختار سلسله مراتبی ماکرو متخلخل پیشنهاد کرده‌اند (شکل ۱۱). ابتدا پیش‌سازهای MOF و پلیمر در حلال حل شده و سپس منجمد شده و با مخلوط آب و یخ تبادل حرارت کردند. ماکرو تخلخل‌ها در ماتریس پلیمری توسط قالب بلوری حلالی تشکیل شدند، در حالی که ریزمنافذ از ذرات MOF متبلور شده در طی فرایند به وجود آمدند. این راهبرد منحصربه‌فرد یک‌مرحله‌ای

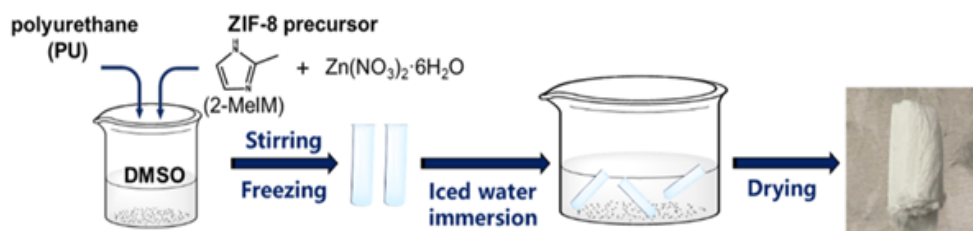


شکل ۹ نمایش الگووار تهیه P@MOF: (الف) واکنش استری شدن بین $NH_2-Uio-66$ و BiBB برای خنثی کردن HBr. (ب) TEA با استفاده از $NH_2-Uio-66$ در حضور CuBr₂/Me6TREN/PEGMA از ARGET-ATRP برای خنثی کردن HBr. (ج) عکس‌های دیجیتالی پراکندگی آبی $NH_2-Uio-66$ -Na-آسکوربات و (ج) عکس‌های دیجیتالی پراکندگی آبی $NH_2-Uio-66$ -Na-آسکوربات و (ج) عکس‌های دیجیتالی پراکندگی آبی $NH_2-Uio-66$ -Na-آسکوربات (سمت چپ)، $0.5 Br$ (وسط) و $0.5 Br$ P (راست) [۱۹].

در قالب چکانده شد و غشای ایجادشده پس از تابش به راحتی جدا می‌شود و انعطاف‌پذیری را نشان می‌دهد. به این ترتیب، نانوذرات MOF توسط پلیمرها به صورت کووالانسی به هم متصل شدند [۱۸]. مشکل تجمع و پراکندگی ضعیف ذرات MOF مانع از کاربرد بیشتر آن‌ها در سامانه‌های مایع می‌شود. اصلاح با پلیمرها می‌تواند خواص MOFها را تا حدودی تنظیم کند. وبلی و همکارانش نشان دادند که پیوند یک پلیمر آب دوست مانند پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) می‌تواند به پراکندگی ذرات MOF در آب کمک کند (شکل ۹ الف و ب). MOFهای پیوندشده با PEG به دست آمده از این روش، پراکندگی عالی در محلول آبی نشان دادند (شکل ۹ ج) که می‌تواند با جداسازی ذرات MOF و حذف برهم‌کنش‌ها پس از اتصال پلیمر توضیح داده شود [۱۹].

۳-۴ معرفی زنجیره‌های پلیمری به داخل نانومجاری MOFها

سنتز پلیمرها در داخل یا خارج MOFها برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمر/MOF به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، با روش پلیمرشدن درجا، کنترل دقیق وزن مولکولی و مقادیر بارگذاری پلیمرها که عوامل مهمی در تعیین ساختار زنجیر پلیمری هستند همچنان چالش برانگیز است. چندین رویکرد برای معرفی پلیمرها به MOFها از جمله فرایند مذاب، ادغام به واسطه محلول (روش به کمک حلال) و رشد MOFها در حضور پلیمرها مورد مطالعه قرار گرفته است [۸].



شکل ۱۱ نمودار الگوار ساخت قالب بلوری حلال یک‌مرحله‌ای ZIF-8/PU [۲۲].

تنها ۱۲ درصد حاصل شد و ۸۸ درصد باقیمانده برای جذب در دسترس بود [۷].

جداسازی گازهای گلخانه‌ای از فرایندهای صنعتی موضوع مهمی با هدف کاهش اثرات زیست‌محیطی است. در پژوهشی غشاهای MOF مبتنی بر یون Zn^{2+} با پوشش پلیمری با هدف جذب، جداسازی و تبدیل CO_2 از منابع صنعتی به منظور کاهش اثرات آن بر محیط‌زیست با موفقیت به کار گرفته شده است [۲]. پلی‌آمید پیوندشده با پلی‌اتر (PEBA) شامل بخش‌های پلی‌اتر نرم و بخش‌های پلی‌آمید صلب است. به دلیل میل ترکیبی بالا برای CO_2 همراه با پایداری مکانیکی خوب، قابلیت امیدوارکننده‌ای را برای جداسازی CO_2 نشان داده است [۲۴].

۴-۲ تبادل یون

تبادل یونی فرایندی مهم در تصفیه آب و بازیافت فلزات گران‌بها است. رزین‌های تبادل یونی متداول از پلیمرهای دارای پیوند عرضی با مساحت سطح کم تشکیل شده‌اند که بازده تماس بین مکان‌های تبادل یون و گونه‌های مهمان را کاهش می‌دهند. ساختارهای متخلخل باز MOFها که با پلیمرهایی نظیر پلی‌(وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم هیدروکسید) (PVBTAAH) و پلی (۴-استایرن سولفونات سدیم) محصور شده‌اند، اجازه می‌دهند تا با حلال تماس پیدا کرده و یون‌ها را مبادله کنند [۲]. بنابراین، این کامپوزیت‌ها خواص تبادل یونی را بسیار برتر از رزین‌های معمولی نشان می‌دهند. علاوه بر تبادل یونی سریع، کامپوزیت‌ها دارای گزینش‌پذیری بالایی نیز هستند [۸].

۴-۳ حسگرهای شیمیایی

الزاماتی برای تشخیص ماده مورد تجزیه (Analyte) حساس فاز گاز برای طیف وسیعی از کاربردها از جمله نظارت بر محیط‌زیست وجود دارد. برای ایجاد رسانایی در MOFها، یون‌های فلزی یا لیگاندهای خاصی مورد نیاز است. اکثریت MOFها عایق هستند. گنجاندن پلیمرهای رسانا در MOFها

نه تنها از سنتز گام به گام زمان‌بر جلوگیری می‌کند، بلکه توزیع یکنواخت MOF را در ماتریس پلیمری تضمین می‌کند [۲۲]. روش دیگر برای محصورکردن زنجیرهای پلیمری در MOFها، رشد MOFها در حضور پلیمرها از طریق خودگردایش (Self-assembly) است. تاکامیزاوا و همکارانش تعبیه‌سازی کمپلکس‌های $[Mo_2(fumarate)_2]_n$ و PEG را با وزن‌های مولکولی مختلف از ۲۰۰ تا ۷۵۰۰ گزارش کردند. بر خلاف روش‌های دیگر، این رویکرد تطبیق‌پذیری بالایی دارد، زیرا محدودیت‌های کمتری در اندازه مولکولی پلیمرها وجود دارد. به‌طور خاص، این رویکرد در مورد مولکول‌های زیستی پیچیده و بزرگ از جمله پروتئین‌ها مؤثر است [۸].

۴ کاربردهای هیبریدها و کامپوزیت‌های پلیمر/MOF

در حالی که تلاش‌های تحقیقاتی زیادی برای تهیه ساختارهای MOF جدید برای کاربردهای مختلف انجام شده است، ترکیب کنترل‌شده پلیمرها و MOFها منجر به ایجاد کامپوزیت‌های کاربردی پیشرفته می‌شود که خواص جالبی را از خود نشان می‌دهند. در ادامه تعدادی از این کاربردها به اختصار بیان شده‌اند.

۴-۱ جداسازی گازها

افزودن پلیمر روش مناسبی برای اصلاح عملکرد سطح منافذ MOFها به‌عنوان جایگزینی برای استفاده از لیگاندهای عامل‌دار است. وانگ و همکارانش اخیراً اختصاص بخشی از منافذ MOF-5 با پلی‌نفتیلن (PN) را با پلیمرشدن درجا بررسی کرده‌اند. توزیع اندازه منافذ به‌دست‌آمده با استفاده از هم‌دماهای جذب نیتروژن کامپوزیت حاصل، منجر به بهبود گزینش‌پذیری CO_2-N_2 از ۹ به ۲۱۲ در ۲۷۳ کلین و ۱ بار شد [۲۳]. خاصیت جذب گاز MOFها را می‌توان با گنجاندن پلیمر نیز بهبود بخشید. کپسول‌دار کردن نانومجاری با پلیمرها منجر به باز شدن منافذ می‌شود. در نتیجه، باز شدن کامل MOF با اشغال منافذ

نظر صنعتی و تجاری کاربردی می‌کند [۸].

۴-۵ غشای نانوصافی

غشاهای نانوصافی (Nanofiltration) معمولاً دارای اندازه منافذ در محدوده ۱-۱۰ نانومتر هستند و بیشتر از پلیمرها ساخته می‌شوند. این غشاها در ابتدا برای جداسازی مولکولی در فاز آبی مانند حذف کاتیون‌های چندظرفیتی و رنگ‌ها از آب استفاده می‌شدند، اما امروزه کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی و دارویی دارند. در برخی موارد، ذرات MOF گنجانده شده نیز می‌توانند به کاهش تورم پلیمرها کمک کنند [۸].

برای اولین بار، باسو و همکاران، بلورهای MOF را در پلیمرها برای نانوصافی مقاوم در برابر حلال برای حذف رز بنگال (RB) از ایزوپروپانول وارد کردند. ترکیب کامپوزیتی MOF-PDMS بهبود قابل توجهی در نرخ نگهداری ایجاد کرد، در حالی که شار ثابت می‌ماند. این بهبود با حذف اندازه و کاهش تورم ناشی از پرکننده‌های MOF توضیح داده شد [۲۷]. در پژوهش دیگری غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک (TFN) پلی‌آمید-MOF-پلی‌آمید توسط کروناس و همکاران تهیه شدند. از طریق پلیمرشدن بین‌سطحی (Interfacial Polymerization) بر روی پایه‌های PI با پیوند عرضی برای نانوصافی حلال آلی (الیگومرهای استایرن (PS)-THF و PS-MeOH. آن‌ها مشاهده شد که شار حلال‌های آلی با اضافه شدن پرکننده‌های MOF افزایش می‌یابد [۲۸].

بیشتر غشاهای اسمز معکوس (Reverse Osmosis) تجاری در دسترس از ساختار کامپوزیت‌های فیلم نازک (Thin Film Composites (TFC)) به‌همراه لایه گزینش‌پذیر نازک از پلی‌آمید (PA) تشکیل شده‌اند. به‌منظور بهبود شار انتقال جرم در غشاهای تجاری، مواد متخلخل شامل MOFها به لایه PA اضافه شده‌اند. پینائو و همکارانش نانوذرات ZIF-8 را به‌عنوان پرکننده به لایه PA اضافه کرده‌اند و عبورپذیری آب ۳ برابر بیشتر از غشاهای TFC افزایش یافت [۸].

۴-۶ زیست پزشکی

استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمر/MOF در کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی (Biomedical) به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. استفاده از MOFها در کاربردهای زیست‌پزشکی مزایای مهمی برای دانشمندان در زمینه‌های تشخیص، نظارت و درمان ارائه می‌دهند. برخی از کاربردهای زیست‌پزشکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌تواند شامل انتقال دارو یا ژن، بازسازی پوست، مهندسی بافت نرم، جایگزینی استخوان یا

روشی ساده و مؤثر برای دستیابی به مواد رسانا و متخلخلی است که پتانسیل بالایی به‌عنوان حسگر دارند. در این راستا، پلیمر شدن اکسایشی ۳،۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن در MOF متخلخل هیبریدی پلی (۳،۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) ($(\text{Cr}_3(\text{bdc})_3\text{OF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)_n$ (MIL-101(Cr) (Mn=۲۹۶۰)) انجام شد تا ماده هیبریدی پلی (۳،۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) و MOF با رسانایی الکتریکی بالا ($1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) فراهم شود که تخلخل زیادی ($\text{SBET} = 803 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) نیز داشت. این ماده هیبریدی حساسیت بالایی (۲۰۰ ppm) برای گاز NO_2 نشان داد که در غلظت‌های کمتر از ۱ ppm یا کمتر اثرات سمی بر روی دستگاه تنفسی دارد [۲۵].

حد تشخیص (Limit of Detection) یا LOD به‌عنوان کمترین غلظت جزء شیمیایی در یک نمونه تعریف می‌شود که می‌تواند به‌طور مداوم با احتمال اعلام‌شده (معمولاً با اطمینان ۹۵٪) شناسایی شود. حد تشخیص حسگرهای بر پایه MOF بازه وسیعی را شامل می‌شود. در مراجع مختلف کمترین حد تشخیص ۰/۲ ppb با استفاده از چارچوب آلی-فلزی MIL-100 (Fe) در تشخیص تولوئن اعلام شده است. اما به‌طور کلی و بر اساس منابع پژوهشی مختلف، حد تشخیص در بازه تقریبی ۰/۲ ppb-۵۰۰ ppm گزارش شده‌اند [۲۶].

۴-۴ کاتالیزور

دسترسی خوب به مکان‌های فعال توسط واکنش‌دهنده‌ها برای کارایی کاتالیزورهای جامد ضروری است. کپسول‌دار کردن MOFها با پلیمرهای دارای فعالیت کاتالیزوری روشی مؤثر برای ساخت کاتالیزورهای ناهمگن است. برومبگ نانوکامپوزیت میزبان-مهمان بین MIL-101 (Cr) و Poly(N-bromomaleimide) با ($M_w = 6000$) تهیه کرد. به‌دلیل سهولت دسترسی، گروه برومید در شبکه پلیمری اجازه فعالیت بالای کامپوزیت‌ها را در کاتالیز ناهمگن برای آب‌گیری فروکتوز به ۵-هیدروکسی متیل فورفورال داد. علاوه بر این، زنجیرهای پلیمری در منافذ انعطاف‌پذیر خواهند بود، بنابراین، کامپوزیت‌های پلیمر/MOF، که به‌طور منحصربه‌فردی دارای ماتریس ناهمگن و حوزه فعال همگن موضعی هستند، می‌توانند قابلیت کاتالیز کردن مشارکتی را نشان دهند [۸].

آنزیم‌ها به‌دلیل توانایی‌های قابل توجهی مانند میل ترکیبی بالا با بستر و بازده کاتالیزوری بالا پیچیده‌ترین مواد از نظر کاتالیزور هستند. استفاده عملی از آنزیم‌ها به‌دلیل پایداری عملیاتی کم، بازیابی دشوار و عدم قابلیت استفاده مجدد در شرایط عملیاتی محدود شده است. تثبیت آنزیم در مواد متخلخل MOF یکی از مؤثرترین رویکردها برای رفع این مشکلات است که آن‌ها را از

نتیجه‌گیری

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) دسته جدیدی از مواد متخلخل هستند که به دلیل خواص جذابی مانند مساحت سطح ویژه و تخلخل بالا در بین مواد مختلف متمایز شده‌اند. این مقاله مروری روش‌های هیبریدسازی پلیمرها با MOFها و همچنین خواص شگفت‌انگیز مواد هیبریدی را شرح داده است. ادغام این دو ماده جنبه‌های جدیدی را برای شیمی پلیمر و MOF ارائه کرده است. در این راستا، تنوع پلیمرهای قابل تهیه در MOFها باید افزایش یابد. طراحی منطقی و تهیه میزبان‌های MOF امکان کنترل دقیق ساختارهای سرهم‌شده پلیمری را فراهم کرده است که ویژگی‌های منحصر به فرد پلیمرها را آشکار کرده است. اصلاح MOFها با پلیمرها خواص آنها مانند توانایی جذب گاز، پایداری، پراکندگی، قدرت کاتالیزوری و زیست‌سازگاری را بهبود بخشیده است.

مفصل، تصویربرداری زیستی، حسگرهای زیستی، کاربردهای دندان‌ی، ضد میکروبی و بسیاری از موارد دیگر باشد [۱۶]. تخلخل بالا و چارچوب قابل تنظیم، MOFها را گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای زیست‌پزشکی مانند دارورسانی و تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) کرده است [۲۹]. سطح ویژه بالا و اندازه منافذ بزرگ MOFها برای محصور کردن بارهای دارویی بالا در زمینه دارورسانی مطلوب است، درحالی‌که انعطاف‌پذیری ساختاری و عملکردی بالای MOFها به آنها اجازه می‌دهد تا با شکل، اندازه و عملکرد مولکول‌های دارو سازگار شوند. علاوه بر این، MOFها این مزیت را دارند که به‌عنوان عوامل تضاد MRI و حامل‌های دارو به‌طور هم‌زمان عمل می‌کنند که هر دو هدف تشخیص و درمان را انجام می‌دهند [۳۰].

مراجع

1. Yusuf V.F., Malek N.I., and Kailasa S.K., Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment, *ACS Omega*, 7, 44507-44531, **2022**.
2. Landaverde-Alvarado C., Morris A.J., and Martin S.M., Characterization of Gas Permeation in the Pores of Zn (II)-Based Metal Organic Framework (MOF)/Polymer Composite Membranes, *Separation Science and Technology*, 55, 2604-2614, **2020**.
3. Xue Y., Zheng S., Xue H., Metal–Organic Framework Composites and Their Electrochemical Applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 7301-7327, **2019**.
4. Alezi D., Belmabkhout Y., Suyetin M., Bhatt P.M., MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based Soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 13308-13318, **2015**.
5. Schmidt B.V., Metal–Organic Frameworks in Polymer Science: Polymerization Catalysis, Polymerization Environment, and Hybrid Materials, *Macromolecular Rapid Communications*, 41, 1900333, **2020**.
6. Semino R., Moreton J., Ramsahye N., Cohen S., and Maurin G., Understanding the Origins of Metal–Organic Framework/Polymer Compatibility, *Chem. Sci*, 9, 315-324, **2018**.
7. Kitao T., and Uemura T., Polymers in Metal–Organic Frameworks: from Nanostructured Chain Assemblies to New Functional Materials, *Chemistry Letters*, 49, 624-632, **2020**.
8. Kitao T., Zhang Y., Kitagawa S., Wang B., and Uemura T., Hybridization of MOFs and Polymers, *Chemical Society Reviews*, 46, 3108-3133, **2017**.
9. Uemura T., Kitagawa K., Horike S., Kawamura T., Kitagawa S., Mizuno M., Kazunaka Endo., Radical Polymerisation of Styrene in Porous Coordination Polymers, *Chemical Communications*, 48, 5968-5970, **2005**.
10. Uemura T., Ono Y., Kitagawa K. and Kitagawa S., Radical Polymerization of Vinyl Monomers in Porous Coordination Polymers: Nanochannel Size Effects on Reactivity, Molecular Weight, and Stereostructure, *Macromolecules*, 41, 87-94, **2008**.
11. Uemura T., Kaseda T., Sasaki Y., Inukai M., Toriyama T., Takahara A., Hiroshi Jinnai., Susumu Kitagawa et., Mixing of Immiscible Polymers Using Nanoporous Coordination Templates, *Nature Communications*, 6, 7473, **2015**.
12. Kobayashi Y., Horie Y., Honjo K., Uemura T. and Kitagawa S., He Controlled Synthesis of Polyglucose in One-Dimensional Coordination Nanochannels, *Chemical Communications*, 52, 5156-5159, **2016**.
13. Yanai N., Uemura T., Ohba M., Kadowaki Y., Shotaro Nishitsuji., Hirokazu Hasegawa., Susumu Kitagawa., Fabrication of Two-Dimensional Polymer Arrays: Template Synthesis of Polypyrrole Between Redox-Active Coordination Nanoslits, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9883-9886, **2008**.
14. Distefano G., Suzuki H., Tsujimoto M., Isoda S., Bracco S., Comotti A., Piero Sozzani., Takashi Uemura., Susumu Kitagawa., Highly Ordered Alignment of a Vinyl Polymer by Host–Guest Cross-Polymerization, *Nature Chemistry*, 5, 335-341, **2013**.
15. Zhang Z., Nguyen H.T.H., Miller S.A., and Cohen S. M., Polymofs: a Class of Interconvertible Polymer-Metal-Organic-Framework Hybrid Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 6152-6157, **2015**.
16. Giliopoulos D., Zamboulis A., Giannakoudakis D., Bikiaris D. and Triantafyllidis K., Polymer/Metal Organic Framework (MOF) Nanocomposites for Biomedical Applications, *Molecules*, 25, 185, **2020**.
17. Nagata S., Kokado K., Metal–Organic Framework Tethering PNIPAM for ON–OFF Controlled Release in Solution, *Chemical Communications*, 51, 8614-8617, **2015**.
18. Zhang Y., Feng X., Li H., Chen Y., Zhao J., Wang S., Photoinduced Postsynthetic Polymerization of a Metal–Organic Framework Toward a Flexible Stand-Alone Membrane, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 4259-4263, **2015**.
19. Xie K., Fu Q., He Y., Kim J., Synthesis of Well Dispersed Polymer Grafted Metal–Organic Framework Nanoparticles, *Chemical Communications*, 51, 15566-15569, **2015**.
20. Le Ouay B., Watanabe C., Mochizuki S., Takayanagi M., Nagaoka M., Kitao T., Selective Sorting of Polymers with Different Terminal Groups Using Metal–Organic Frameworks, *Nature communications*, 9, 3635, **2018**.
21. Park J., Chae Y.S., Kang D. W., Kang M., Choe J. H., Kim S., Shaping of a Metal–Organic Framework–Polymer Composite and Its CO₂ Adsorption Performances from Humid Indoor Air, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 25421-25427, **2021**.
22. Chen C., Zhu H., Li B.G., and Zhu S., Fabrication of Metal–Organic Framework/Polymer Composites via a One-Pot

- Solvent Crystal Template Strategy, *Acs Applied Polymer Materials*, 3, 2038-2044, **2021**.
23. Ding N., Li H., Feng X., Wang Q., Wang S., Ma L., Partitioning MOF-5 into Confined and Hydrophobic Compartments for Carbon Capture under Humid Conditions, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 10100-10103, **2016**.
24. Bondar, V., Freeman B., and Pinnau I., Gas Transport Properties of Poly (Ether-B-Amide) Segmented Block Copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38, 2051-2062, **2000**.
25. Le Ouay B., Boudot M., Kitao T., Yanagida T., Kitagawa S. and Uemura T., Nanostructuring of PEDOT in Porous Coordination Polymers for Tunable Porosity and Conductivity, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 10088-10091, **2016**.
26. Shen Y., Antoine Tissot and Christian Serre., Recent Progress on MOF-based Optical Sensors for VOC Sensing, *Chem. Sci*, 13, 13978, **2022**.
27. Basu S., Maes M., Cano-Odena A., Alaerts L., De D., Vos E. and Vankelecom I. F., Solvent Resistant Nanofiltration (SRNF) Membranes Based on Metal-Organic Frameworks, *Journal of Membrane Science*, 344, 190-198, **2009**.
28. Sorribas S., Gorgojo P., Téllez C., Coronas J., High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 15201-15208, **2013**.
29. McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P., Férey G., Gref R., Couvreur P., Biomofs: Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6260-6266, **2010**.
30. Chowdhury M.A., Metal-Organic-Frameworks for Biomedical Applications in Drug Delivery, Aand as MRI Contrast Agents, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105, 1184-1194, **2017**.

