



فصلنامه علمی - پژوهشی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی، سال نهم، شماره ۲
شماره پیاپی ۱۳۴، تابستان ۱۴۱۳، بهاء، ۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- کاربرد ایروژل‌ها در زخم‌پوش‌ها ... ۵
محمدحسین کرمی، علی زمانیان
- الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ترکیبات ... ۱۹
یونس موسائی اسگوئی، حمیدرضا حیدرنژاد
- پلیمرها و حلال‌های مورد استفاده در ساخت غشا: ... ۳۱
فرزاد مهرجو
- بررسی وضعیت بازار لاستیک بوتیل: ... ۵۱
زهره طاهرخانی، معصومه سجادیان، فاطمه اسدیر
- مروری بر پیشرفته‌ترین بازدارنده‌های پلیمری ... ۶۵
مجید میرزایی، عباس یوسف‌پور

... تبلیغات

۷۷

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سردبیر:

دکتر محمد رضا 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
Frafiamanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

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 ...

پلیمر و تغییر اقلیم: تهدید یا فرصت؟

سخن نخست این شماره را می‌توان به پاسخ این سؤال اختصاص داد که آیا مقاله‌های فصلنامه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران می‌توانند علاوه بر ارتقای سطح دانش پلیمری پژوهشگران فارسی‌زبان، به صنعت پلیمر ایران در راستای توسعه همسو با جلوگیری از تغییر اقلیم (Climate Change) کمک کنند.

در مقاله‌های علمی-ترویجی این فصلنامه، به مرور پژوهش‌های روزآمد در زمینه‌های جذاب پلیمری با توجه ویژه به پیشرفت‌های اخیر در سراسر دنیا پرداخته می‌شود. برای توسعه صنعت پلیمر، همانند هر صنعت دیگر، باید اقدامات (Actions) مناسب انجام شود. درک نیاز به انجام این اقدامات مستلزم توجه بیش‌ازپیش به موضوعات نیازمند توسعه و روشن شدن اهمیت آن‌ها برای صنعتگران و پژوهشگران است. این توجه تنها به‌واسطه کسب دانش (Knowledge) در مورد موضوعات مهم حاصل می‌شود و یکی از بهترین راه‌های کسب دانش در حوزه پلیمر برای فارسی‌زبانان، مطالعه مقاله‌های علمی-ترویجی این فصلنامه و نشریه‌های با مأموریت‌های مشابه است که می‌تواند شناخت مناسبی را از اقدامات موردنیاز برای توسعه و بهبود فناوری پلیمر در ایران فراهم آورد.

در حال حاضر، شاید مهمترین دغدغه جهانی را بتوان تغییر اقلیم دانست و یکی از حوزه‌هایی که همواره و گاهی ناعادلانه در مظان اتهام قرار دارد، پلیمر است. حال آنکه جهانیان به خاطر دارند که هنگام شیوع ویروس کرونا طی چند سال گذشته، پلیمر حافظ جان بشر بوده است. به‌علاوه، پلیمر به‌خودی‌خود می‌تواند نسبت به فلز، سرامیک و شیشه، از منظرهایی مانند مصرف انرژی کمتر برای حمل‌ونقل به‌واسطه چگالی کمتر یا برای شکل‌دهی به‌واسطه نیاز به دماهای پایین‌تر، از مزایایی برخوردار باشد. همچنین باید این واقعیت را پذیرفت که زیستن بشر همواره با مصرف منابع مختلف طبیعی همراه بوده، اما برای حفظ طبیعت که زندگی بشر و سایر جانداران به آن وابسته است، لزوم بذل توجه همه‌جانبه به تغییر اقلیم انکارناپذیر است.

کشور ما با توجه به برخورداری توأمان از رشته‌های تحصیلی علوم و مهندسی پلیمر در گرایش‌های متنوع در نظام آموزش عالی و صنایع پلیمری و پتروشیمیایی، می‌تواند در راستای کند کردن این رویداد نامطلوب با عواقب جبران‌ناپذیر، گام‌های مؤثری بردارد. قدم نخست را می‌توان مرور پژوهش‌های پیشین در زمینه‌های مختلف طراحی سامانه‌های پلیمری دوستدار محیط‌زیست مانند بهره‌برداری بهینه از مواد اولیه زیست‌پایدار (Sustainable)، مواد اولیه زیست‌تخریب‌پذیر (Biodegradable) و زباله‌های پلیمری بازیافتی (Recycled) دانست. با این وجود، برای ترویج و توسعه علم حقیقی، نگاه چندوجهی واقع‌بینانه و نقادانه به پژوهش‌های پیشین با توجه ویژه به معایب سامانه‌های طراحی شده در آسیب‌رسانی‌های احتمالی به محیط‌زیست، که گاهی از بیان آن‌ها خودداری می‌شود، ضروری است. باشد که پژوهشگران، صنعتگران و سیاست‌گذاران کشور، با بهره‌گیری از نوشتارهای نویسندگان فکور نشریه‌های علمی-ترویجی، در راستای بهبود کیفیت محصولات پلیمری تولیدی همسو با رفع چالش روز دنیا یعنی تغییر اقلیم، گام‌های اساسی بردارند و موفق به حفظ تعادل بوم‌سازگان (Ecosystem) شوند.

دکتر سمیه قاسمی‌راد

عضو هیئت علمی گروه مهندسی پلیمر

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

کاربرد ایروژل‌ها در زخم‌پوش‌ها

محمدحسین کریمی*، علی زمانیان

پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

چکیده ...

ایروژل‌ها مواد جامد سبک‌وزنی هستند که از مواد آلی یا معدنی یا به صورت کامپوزیت تهیه می‌شوند و به‌عنوان مواد پیشرفته برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. ایروژل‌ها، طیف متنوعی از خواص را با عملکرد عالی نشان داده‌اند. استفاده از ایروژل‌ها در کاربردهای روزانه به دلیل هزینه بالا و روش پیچیده تهیه آن‌ها محدود است. روش خشک‌کردن ایروژل‌ها به خودی خود کاری خسته‌کننده است که نیاز به انرژی و منابع بالایی دارد. ایروژل‌ها هنگامی که به‌عنوان کامپوزیت تهیه می‌شوند می‌توانند خواص مکانیکی را به‌طور هم‌افزایی افزایش دهند. علاوه بر این، ایروژل‌ها را می‌توان به‌راحتی برای آزادسازی مولکول‌های فعال زیستی، مانند فاکتورهای رشد یا آنتی‌بیوتیک‌ها، برای تسریع روند بهبودی طراحی کرد. با این حال، چالش‌های مرتبط با کاربردهای ایروژل در ترمیم زخم نیز وجود دارد. به‌عنوان مثال، تولید ایروژل‌ها در مقیاس بزرگ ممکن است گران باشد و پذیرش گسترده آن‌ها را در محیط‌های بالینی محدود کند. علاوه بر این، خواص مکانیکی ایروژل‌ها ممکن است برای همه انواع زخم‌ها مناسب نباشد، زیرا ممکن است پشتیبانی کافی برای انواع خاصی از زخم‌ها ارائه نکنند. به‌طور کلی، در حالی که ایروژل‌ها برای کاربردهای ترمیم زخم اهمیت زیادی دارند، تحقیقات بیشتری برای غلبه بر این چالش‌ها و بهینه‌سازی استفاده از آن‌ها در محیط‌های بالینی مورد نیاز است. در این پژوهش، به بررسی معرفی انواع زخم‌پوش‌ها، زخم‌پوش‌های تجاری، ایروژل‌های پایه کیتوسان، خواص و کاربرد ایروژل‌ها در زخم‌پوش‌ها پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

ایروژل،
زخم‌پوش،
ضد باکتری،
کیتوسان،
کامپوزیت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

karami.polymerohd@gmail.com

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر فناوری نانو تحولات چشمگیری را در صنایع مختلف ایجاد کرده است. ساختارهای مختلفی از نانومواد به صورت تجاری یا تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱].

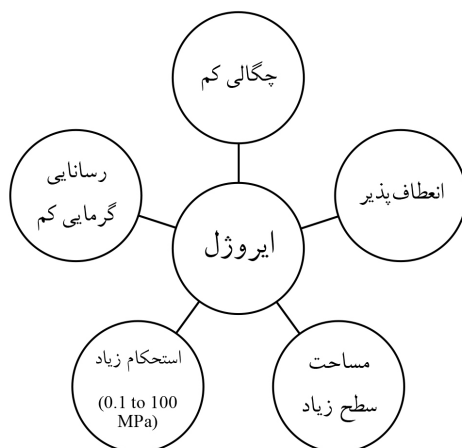
ایروژل‌ها دسته‌ای از نانومواد متخلخلند که امروزه مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته‌اند. زیرا این مواد طیف گسترده‌ای از خواص استثنایی از جمله مساحت سطح بزرگ، تخلخل بالا، چگالی بسیار کم، هدایت حرارتی بسیار پایین، ضریب شکست کم، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین را دارند. منافذ ایروژل‌ها می‌توانند به طور منظم آرایش یابند یا به طور نامنظم با کلوخه‌های ذرات کوچک تر یا ایجاد اتصال عرضی در زنجیرهای پلیمری ایجاد شوند. نوع، شکل و اندازه منافذ بر ویژگی‌های فیزیکی مواد متخلخل اثرگذار هستند. این ویژگی‌ها به ایروژل‌ها اجازه می‌دهد تا مقادیر زیادی از ترشحات زخم را جذب و حفظ کنند، با ایجاد محیط مرطوب زخم، بهبودی را تسریع کنند و با عمل به عنوان مانعی در برابر آلاینده‌های خارجی، خطر عفونت را کاهش دهند [۲]. علاوه بر این، ایروژل‌ها زیست‌سازگار هستند و پاسخ ایمنی (Immune Response)، ایجاد نمی‌کنند که آن‌ها را برای استفاده در انواع زخم‌های حساس مانند سوختگی و زخم‌های مزمن مناسب می‌کند. علاوه بر این، ایروژل‌ها را می‌توان به راحتی برای آزادسازی مولکول‌های فعال زیستی، مانند فاکتورهای رشد یا آنتی‌بیوتیک‌ها، برای تسریع روند بهبودی طراحی کرد. با این حال، چالش‌های مرتبط در رابطه با استفاده از ایروژل در کاربردهای ترمیم زخم نیز وجود دارد. به عنوان مثال، تولید ایروژل‌ها در مقیاس بزرگ ممکن است گران باشد و پذیرش گسترده آن‌ها را در محیط‌های بالینی محدود کند [۳]. علاوه بر این، خواص مکانیکی ایروژل‌ها ممکن است برای همه انواع زخم‌ها مناسب نباشد، زیرا شکننده هستند و ممکن است پشتیبانی کافی برای انواع خاصی از زخم‌ها ارائه نکنند. زخم‌پوش ایده‌آل باید دارای ویژگی‌هایی مانند غیرسمی و غیرمحرک بودن، زیست‌تخریب‌پذیری در بدن، خواص ضدباکتری برای جلوگیری از عفونت زخم، رطوبت و نفوذپذیری خوب هوا برای جلوگیری از تغییرات مکرر و استحکام مکانیکی کافی برای جلوگیری از چروکیدگی باشد [۴].

به طور کلی، در حالی که ایروژل‌ها برای کاربردهای ترمیم زخم اهمیت زیادی دارند، تحقیقات بیشتری برای غلبه بر این چالش‌ها و بهینه‌سازی استفاده از آن‌ها در محیط‌های بالینی مورد نیاز است [۵]. ایروژل‌ها دارای تعدادی خواص مکانیکی منحصر به فرد هستند که آن‌ها را به ماده‌ای مطلوب برای کاربردهای مختلف تبدیل می‌کند. برخی از خواص مکانیکی

کلیدی ایروژل‌ها در شکل ۱، نشان داده شده است. در این پژوهش، به بررسی معرفی انواع زخم‌پوش‌ها، زخم‌پوش‌های تجاری، ایروژل‌های پایه کیتوسان، خواص و کاربرد ایروژل‌ها در زخم‌پوش‌ها پرداخته می‌شود.

۲ طبقه‌بندی زخم‌پوش‌های ایروژلی

ایروژل‌ها مواد بسیار متخلخل با چگالی کم و سطح بالا هستند که آن‌ها را برای کاربردهای مختلف از جمله پانسمان زخم ایده‌آل می‌کند. در میان انواع مختلف، ایروژل‌های سیلیکا به دلیل حفظ رطوبت عالی و خواص عایق حرارتی خود شناخته می‌شوند که به حفظ محیط مرطوب زخم برای بهبود کمک می‌کند [۶]. ایروژل‌های مبتنی بر پلیمر، مانند آن‌هایی که از پلی‌اتیلن‌گلیکول یا ژلاتین ساخته شده‌اند، انعطاف‌پذیری و سازگاری زیستی را افزایش می‌دهند و امکان ادغام بهتر با بافت را فراهم می‌کنند و در عین حال تکثیر سلولی را تقویت می‌کنند. ایروژل‌های کامپوزیتی که اجزای آلی و معدنی را با هم ترکیب می‌کنند، خواص مناسبی مانند استحکام مکانیکی بهبود یافته و فعالیت ضد میکروبی ارائه می‌دهند و نیاز به پیشگیری از عفونت در مراقبت از زخم را برطرف می‌کنند [۷]. ایروژل‌های کربوکسی‌متیل سلولز به‌ویژه در جذب آگزودا موثر هستند و در عین حال مانع محافظتی در برابر آلاینده‌های خارجی می‌شوند. علاوه بر این، ایروژل‌های مبتنی بر کیتوسان دارای خواص ضدباکتریایی و زیست‌تخریب‌پذیری هستند و با تقاضای روبه‌رشد برای محصولات پزشکی سازگار با محیط زیست هماهنگ هستند [۸]. برخی از مطالعات اخیر بر ترکیب نانوذرات، مانند اکسید نقره یا روی، در ایروژل‌ها تمرکز کرده‌اند تا



شکل ۱ برخی از خواص مکانیکی کلیدی ایروژل‌ها

ویژگی‌ها به ایروژل‌ها اجازه می‌دهد تا به‌عنوان حامل عوامل ضد میکروبی کارآمد استفاده شوند که امکان تحویل هدفمند و رهاسازی کنترل‌شده در محل‌های عفونت را فراهم می‌کند [۱۲]. علاوه بر این، به‌دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و توان عملکردی، گزینه‌های عالی برای درمان عفونت‌های میکروبی با حداقل اثرات منفی هستند. ایروژل‌ها توانایی بهبود نتایج درمان، کاهش مقاومت دارویی و رسیدگی به مسائل تکرارشونده در درمان ضد میکروبی را دارند، زیرا توانایی آن‌ها در محصور کردن و محافظت از ترکیبات ضد میکروبی است [۱۳].

۳ سازوکارهای بهبود زخم ایروژل‌ها

یکی از سازوکارهای فعالیت ضد میکروبی ایروژل، ظرفیت آن برای متورم شدن است. ایروژل‌ها باعث حفظ محیط مرطوب زخم می‌شوند که برای تسهیل مهاجرت و تکثیر انواع مختلف سلول‌های دخیل در روند بهبود ضروری است. ظرفیت ایروژل برای جذب رطوبت اضافی از محل زخم به جلوگیری از تأثیر مایعات بر بافت سالم اطراف کمک می‌کند که با ایجاد زیستگاه نامناسب برای تکثیر میکروبی، احتمال عفونت‌های مکرر را کاهش دهد و باعث تسریع در روند بهبودی شود [۱۴]. علاوه بر این، ایروژل‌ها گزینه‌ای امیدوارکننده برای کنترل خونریزی هستند. آن‌ها می‌توانند به‌سرعت خون را از زخم خونریزی جذب کنند که به تشکیل لخته و کاهش از دست دادن خون کمک می‌کند و سد هموستاتیک ایجاد می‌کند. مطالعات زیادی

قابلیت‌های ضد میکروبی آن‌ها را بدون به خطر انداختن خواص ذاتی آن‌ها افزایش دهند. علاوه بر این، ایروژل‌هایی با ویژگی‌های رهاسازی کنترل‌شده در حال توسعه هستند تا عوامل درمانی مانند فاکتورهای رشد و آنتی‌بیوتیک‌ها را مستقیماً در محل زخم ارائه دهند و باعث بهبود کارآمدتر شوند [۹]. به‌طور کلی، تطبیق‌پذیری ایروژل‌ها امکان ایجاد پانسمان‌های چندمنظوره زخم را فراهم می‌کند که می‌توانند با انواع زخم‌ها از جمله زخم‌های مزمن، حاد و جراحی سازگار شوند و در عین حال به نیازهای درمانی خاص نیز پاسخ دهند. این پیشرفت‌ها قابلیت ایروژل‌ها را در متحول کردن مدیریت مراقبت از زخم از طریق راه‌حل‌های نوآورانه و مؤثر برجسته می‌کند. در جدول ۱، انواع ایروژل و خصوصیات آن‌ها در زخم‌پوش‌ها درج شده است [۱۰]. ویژگی‌های قابل توجهی در طیف وسیعی از انواع ایروژل‌ها ظاهر شد. مانند ایروژل‌های سیلیکا، پلیمری و شکل ترکیبی که بر تجزیه‌پذیری زیستی، زیست‌سازگاری، نفوذپذیری و ظرفیت تقلید ساختارهای زیستی تأکید می‌کند. ایروژل‌ها در کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی، از جمله دستگاه‌های قابل کاشت، حس زیستی، ترمیم زخم، پزشکی احیاکننده، دارورسانی و تشخیص استفاده می‌شوند [۱۱]. کاربرد ایروژل در درمان ضد میکروبی حوزه جدید و امیدوارکننده از تحقیقات پزشکی است. ایروژل‌ها مزایای زیادی برای کاربردهای ضد میکروبی دارند. آن‌ها به‌دلیل ویژگی‌های متمایز خود که شامل سطح بزرگ، تخلخل و ویژگی‌های قابل تنظیم است، به خوبی شناخته شده‌اند. این

جدول ۱ انواع ایروژل و خصوصیات در زخم‌پوش‌ها [۱۰-۱].

انواع ایروژل	خصوصیات در زخم‌پوش‌ها
سیلیس	ایروژل‌های سیلیکا به‌دلیل ساختار متخلخل خود می‌توانند مایعات را به‌طور مؤثر جذب کنند. به‌طور کلی به‌عنوان بی‌خطر و زیست‌سازگار شناخته می‌شود: در صورت نیاز در مراقبت از زخم برای کنترل دما استفاده می‌شوند.
پلیمری	می‌تواند با خطوط بدن مطابقت داشته باشد و راحتی و تناسب بهتری را بر روی اشکال مختلف زخم فراهم کند. می‌تواند زخم را مرطوب نگه دارد و باعث بهبود سریع‌تر شود. سازگارتر با محیط زیست، به ویژه هنگام استفاده از پلیمرهای طبیعی. مهندسی آسان با عوامل ضدباکتری یا سایر ترکیبات شفابخش.
کربنی	قابلیت جذب عالی که ممکن است به کنترل ترشحات در زخم کمک کند. شیمی سطح را می‌توان برای اثرات ضد میکروبی اضافی اصلاح کرد. مدیریت و اعمال آسان بدون افزودن حجم قابل توجه.
کامپوزیتی	ترکیب مواد مختلف می‌تواند استحکام مکانیکی، جذب یا اثرات ضد میکروبی را افزایش دهد. می‌تواند برای رساندن داروهای مانند آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور مستقیم به محل زخم طراحی شود. می‌تواند داروهای مایع را در حالی که زخم را مرطوب نگه می‌دارد، حفظ کند.
زیست‌فعال	ممکن است شامل مولکول‌های فعال زیستی یا سلول‌هایی باشد که باعث بهبودی می‌شوند. باعث بازسازی و ترمیم بافت می‌شود. یکپارچگی با محل زخم را افزایش می‌دهد.

اثر ضد میکروبی ایروژل‌ها را ثابت کرده‌اند [۱۵]. ایروژل هیبریدی سیلیکا/کیتوسان، اثرات ضدباکتریایی بر علیه استافیلوکوکوس اورئوس و E. coli نشان داد، جایی که حدود نیمی از باکتری‌ها را کاهش داد. در مطالعه‌ای که توسط خان و همکارانش انجام شد، از نانوذرات نقره (AgNPs) و آنزیم‌ها به‌عنوان مواد ضدباکتری استفاده شد و به سلولز متصل شد. ایروژل‌های نانوالیاف کربنی (CNF) یافته‌های این مطالعه ویژگی‌های غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر ایروژل‌ها را نشان می‌دهد و ایمنی و کاربرد آن‌ها را در ره‌ایش دارو ثابت می‌کند. در محافظت از خواص آنزیمی و ضدباکتریایی عوامل بارگذاری شده در زمانی که نانوالیاف سلولزی به‌عنوان ماتریس پشتیبانی برای ترکیبات زیست‌فعال استفاده شد [۱۶]. این نشان می‌دهد که ایروژل‌های CNF ممکن است ابزار مفیدی برای تحویل مواد فعال زیستی باشند. علاوه بر این، ویژگی‌های زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر نانوالیاف سلولزی باعث برتری ایروژل می‌شود. مشخصات ایمنی کلی کامپوزیت‌ها همه موارد در نظر گرفته شده، این را می‌توان با اثر ترکیبی ضدباکتری AgNPs و CNF کاتیونی توضیح داد [۱۷]. اثر ضدباکتریایی نقره به‌دلیل توانایی آن در اتصال به دیواره سلولی باکتری با بار منفی است و در نتیجه منجر به قطع تنفس سلولی و نفوذپذیری دیواره سلولی که باعث متلاشی شدن و مرگ باکتری می‌شود [۱۸]. در مطالعه دیگری، آمپی‌سیلین در ایروژل‌های کیتوسان بارگذاری شد و اثر ضد میکروبی قوی از خود نشان داد. آمپی‌سیلین و کیتوسان زمانی که با هم استفاده می‌شوند، اثربخشی را در برابر باکتری‌های مختلف افزایش می‌دهند. حتی در دوزهای پایین آمپی‌سیلین منجر به هم‌افزایی در فعالیت ضدباکتریایی قوی شد. علاوه بر این، آزمایش سمیت سلولی آزمایشگاهی بر روی سلول‌های انسانی زیست‌سازگاری کامپوزیت‌های ایروژل را ثابت کرد [۱۹]. علاوه بر این، ایروژل‌های کیتوسان به‌طور موثری بهبود زخم را در مدل زخم موش صحرایی در داخل بدن تسریع می‌بخشند و قابلیت خود را برای درمان‌های ضد میکروبی نشان می‌دهند. مطالعات نشان داده‌اند که وقتی نانوذرات فلزی، مانند نقره یا مس، در ایروژل‌ها ترکیب می‌شوند، سازوکار دفاعی ضد میکروبی قوی از طریق تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) ارائه می‌کنند [۲۰]. این اثر ضدباکتریایی طولانی‌مدت، آزادسازی پایدار نانوذرات فلزی را تضمین می‌کند. سطح بزرگ ایروژل‌ها همچنین این امکان را برای نانوذرات فراهم می‌کند که به‌طور موثر در معرض نور یا شرایط محیطی قرار بگیرند که باعث تولید ROS می‌شود [۲۱]. این ترکیبات زیستی حیاتی مانند DNA، پروتئین‌ها و لیپیدها را هدف قرار می‌دهند و به سلول‌های

میکروبی آسیب می‌رسانند. ROS باعث آسیب اکسندگی می‌شود که منجر به مرگ سلول‌های میکروبی با اختلال در عملکردهای ضروری سلولی و تضعیف ساختارهای میکروبی می‌شود [۲۲]. ایروژل‌های نورکاتالیزوری با ترکیب ایروژل‌ها و مواد نورکاتالیزوری مانند TiO_2 ، رویکرد جدیدی را به فناوری ضد میکروبی نشان می‌دهند. سازوکار عمل آن‌ها شامل استفاده از نور به‌عنوان کاتالیزور برای ایجاد فرایندهای شیمیایی است که ROS را تولید می‌کند. TiO_2 موجود در ساختار متخلخل ایروژل‌ها، هنگامی که در معرض نور UV قرار می‌گیرد، نورکاتالیز را آغاز می‌کند و در نتیجه ROS مانند یون‌های سوپراکسید و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شود. ترکیب سطح بالای ایروژل و فعالیت نورکاتالیزوری اثر ضد میکروبی آن را تقویت می‌کند [۲۳].

۴ خواص ضدباکتریایی ایروژل‌ها

در تحقیقات اخیر، مشخص شده است که بسیاری از مواد با خواص ضدباکتریایی در سامانه‌های ماتریس نانوسلولزی در طول ساخت ایروژل‌ها گنجانده شده‌اند [۲۴]. این سامانه‌های ماتریسی شامل عصاره‌های گیاهی، اسانس‌ها، نانوذرات نقره و آنزیم‌ها هستند و فعالیت ضدباکتریایی خود را پس از بی‌حرکت شدن در ایروژل حفظ می‌کنند [۲۵]. یحیی و همکاران دریافتند که فعالیت ضدباکتریایی عصاره پوست (Punica Granatum) نسبت به آنتی‌بیوتیک‌های رایج، اثر قوی‌تری از فعالیت ضدباکتریایی نشان می‌دهد [۲۶]. در مطالعه‌ای توسط خان و همکاران، نانوذرات نقره و آنزیم‌ها در داخل ایروژل‌های نانوالیاف کربن قرار داده شده، برای کاربردهای بالقوه کارآزمایی بالینی مورد ارزیابی قرار گرفتند. آن‌ها ثابت کردند که ایروژل‌های ساخته‌شده غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر هستند. جدول ۲ خلاصه‌ای از کاربردهای مختلف ایروژل‌های هیبریدی و تک‌جزئی انعطاف‌پذیر را نشان می‌دهد [۲۷].

۵ پیشرفت اخیر در ساخت زخم‌پوش‌های ایروژلی در ترمیم زخم‌ها و کاربردهای زیست‌فناوری

ژنگ و همکاران (Zheng Etal)، زخم‌پوش ایروژلی آلژینات با نانوذرات کورکومین را برای بهبود زخم‌های دیابتی طراحی کردند. نتایج نشان داد که رویکردهای نوآورانه این قابلیت را دارند که با غلبه بر محدودیت‌های درمان‌های مرسوم و درمان‌های مبتنی بر بیولوژیک، درمان زخم‌های دیابتی را به‌طور قابل توجهی افزایش دهند [۲۸]. همچنین حضور نانوذرات

جدول ۲ کاربردهای مختلف ایروزل‌های هیبریدی و تک‌جزئی انعطاف‌پذیر [۳۰-۲۵].

نام مواد	کاربرد	نتایج مهم
سلولز باکتریایی	ترمیم بافت پوست	استفاده از ایروزل اثر درمانی سریع‌تر و موثرتری داشت و پاسخ التهابی را کاهش داد.
ایروزل نانوسلولز		این اختراع جدید فرایند امیدوارکننده‌ای را برای ساخت ایروزل دولایه برای ترمیم پوست ارائه می‌دهد.
ایروزل‌های آموکسی‌سیلین / سلولز		آموکسی‌سیلین را روی سلولز پیوند زد و افزایش فعالیت ضد میکروبی را در برابر باکتری‌های قارچ مشاهده کرد.
ایروزل CNF/PEGDA	داربست‌های بافتی	دارای سازگاری مکانیکی و زیستی عالی، سلول‌های آزمایش شده محکم چسبیده و پخش شده روی ایروزل، نشان‌دهنده تمایز و زنده ماندن عالی است.
ایروزل سلولز/ژلاتین		داربست تغییر یافته سطحی برای بازسازی پوست، چسبندگی و تکثیر خوبی کراتینوسیت‌ها را در طول دوره انکوباسیون ۷ روزه نشان داد.
ایروزل CNC خالص		ساختارهای مختلف داربست با موفقیت از طریق روش نوشتن جوهر مستقیم چاپ شدند.

انقلابی در بازسازی بافت و بهبود زخم باشد [۳۳]. در پژوهشی دیگر، زخم پوش آلژینات و کیتوسان ساخته شد. زیست‌فعال الیاف با توجه به توانایی بسته‌شدن زخم در مقیاس آزمایشگاهی و فعالیت ضدباکتریایی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. الیاف ایروزل ناحیه خراش بازبازی شده را حدود ۷۵ درصد نشان می‌دهند و همچنین فعالیت ضدباکتریایی واضح در برابر استافیلوکوکوس اورئوس و کلبسیلاپنومونیه از خود نشان داد. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که الیاف ایروزل حاوی آلژینات-کیتوسان می‌تواند انتخاب مناسبی برای کاربردهای بهبود زخم باشند [۳۴].

پژوهشگران زخم‌پوش حاوی پلی‌لاکتیک‌اسید و ژلاتین به همراه نانوذرات اکسیدروی طراحی کردند. به‌طور خلاصه، داربست ساخته‌شده از ترکیب فناوری الکتروسی و خشک‌کردن انجمادی تهیه شدند. آزمایش‌های مختلف نشان داده‌اند که داربست‌ها سه مزیت اصلی دارند. در مرحله اول، داربست‌های ایروزلی دارای خواص ضدباکتریایی خوبی هستند. هنگامی که غلظت ZnO در حدود ۱/۵ درصد باشد، استفاده از نانوذرات اکسیدروی منجر به بهترین اثر ضدباکتریایی می‌شود. بنابراین داربست‌ها می‌توانند مانع فیزیکی در برابر عفونت ایجاد کنند. ثانیاً آن‌ها در جذب ترشحات زخم خوب هستند و همچنین به‌دلیل ساختار نانوالیافی سه‌بعدی خود اجازه تبادلات گازی را می‌دهند [۳۵].

مت‌والی و همکاران (Metwaly)، زخم‌پوش ایروزلی کربوکسی‌متیل‌سلولز و پلی‌وینیل‌الکل و عصاره آنتی‌سپانین را ساختند. سپس کامپوزیت‌های تولیدشده در حالت انجمادی خشک شدند تا پانسمان زخم هوشمند مشابه ایروزل را فراهم کنند تا به‌عنوان توده ضدباکتری و بیوکرومیک عمل کند و حسگر زیستی پانسمان راحت را برای نظارت بر روند بهبود

کورکومین باعث کاهش التهاب و حذف ROS و ارتقای بهبود در فیبروبلاست‌ها و ماکروفاژها می‌شود. این زخم‌پوش خواص زیست‌سازگاری عالی و جذب آب را از خود نشان داد. علاوه بر این با استفاده از مدل موش دیابتی، اثربخشی زخم‌پوش در تسهیل بهبود زخم دیابتی تأیید شد [۳۰].

حمید و همکاران (Hamid Etal)، زخم‌پوش ایروزلی نانوذرات پالادیم و سدیم‌آلژینات را طراحی کردند. نتایج نشان داد که ایروزل به‌طور موثری باعث بهبود زخم و جلوگیری از عفونت‌های باکتریایی می‌شود. به‌طورکلی، این یافته‌ها توانایی قابل‌توجهی در پیشبرد راهبردهای بهبود زخم و مبارزه با عفونت‌های باکتریایی پوست دارند. ایروزل ظرفیت تورم تا ۲۰۰ درصد را دارد و خواص زیست‌سازگاری خوبی از خود نشان داد. همچنین آزمایش‌ها تأیید کرد که این زخم‌پوش فعالیت ضدباکتریایی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد [۳۱].

چنگ و همکاران (Cheng Etal)، با استفاده از نانوسلولز باکتری و محلول‌های K_2HPO_4 و $CaCl_2$ ، توانستند ساختارهای طبیعی استخوان را طراحی کنند [۹۲]. نانوالیاف سلولزی تراشده، الگویی برای گنجاندن یکنواخت هیدروکسی‌آپاتایت (HAP) با محتوای مواد معدنی بالا فراهم می‌کند. کامپوزیت سلولز باکتریایی هم‌راستا و کانی شده دارای سختی ۰/۳۷ گیگاپاسکال و مدول الاستیک ۱۰/۹۱ گیگاپاسکال است که استحکام مکانیکی قابل‌توجهی را نشان می‌دهد [۳۲].

ژی و همکاران (Xie Etal)، زخم‌پوش ایروزلی نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون حاوی سیستین و مس را طراحی کردند. نتایج نشان داد که این ایروزل‌های متخلخل از طریق آزادسازی تنظیم‌شده مس و تولید نیتریک‌اسید، نه‌تنها حمایت ضدباکتریایی را ارائه می‌کنند، بلکه رگ‌زایی را نیز ارتقا می‌دهند. در مجموع، گنجاندن سیستین و مس در داربست‌ها می‌تواند نویدبخش

نداشت. این ساختارهای متخلخل علاوه بر افزایش نفوذپذیری و حفظ آب، چسبندگی و تکثیر سلولی را نیز افزایش می‌دهند. ایروژل‌های کلاژن حاوی کورکومین به دلیل فعالیت ضد رگ‌زایی و فعالیت ضد پروتئولیتیک تنظیم شده می‌تواند در طیف متنوعی از مناطق زیست‌پزشکی، از جمله ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده استفاده شوند [۳۷].

در پژوهشی دیگر، از ترکیبات زیست‌فعال جوانه گندم اصلاح شده ایروژل بر پایه کلاژن برای بهبود در ساخت زخم‌پوش‌های ایروژلی استفاده شد. این ایروژل‌ها به‌عنوان ماتریس خارج سلولی برای گردش کلاژن و رگ‌زایی برای کاربرد در ترمیم زخم کار می‌کردند. معماری متخلخل سه‌بعدی ایروژل‌های کلاژن با اجزای فعال زیست‌فعال علف گندم بیشتر بهبود یافت که به‌نوبه خود خواص فیزیکی، شیمیایی و زیست‌مکانیکی ساختار را افزایش داد. رهایش پایدار ماده شیمیایی، خاصیت زیست‌فعالی، خاصیت ضدباکتریایی و پیش‌رگ‌زایی مبتنی بر ایروژل سه‌بعدی نسبت به ریزمحیط سلولی باعث بهبود زخم می‌شود [۳۸].

محققان، ایروژلی با استفاده از پلی‌اتیلن‌ایمین پیوندشده با نانوالیاف سلولزی با روش خشک‌کردن انجمادی سنتز کردند. نتایج نشان داد که ایروژل‌ها می‌توانند باعث رهایش کنترل‌شده سدیم‌سالیسیلات شود و همچنین به‌عنوان عامل درمانی مورد استفاده در بیماری‌هایی مانند دیابت و ورم مفاصل قرار گیرد [۲۶]. زخم‌های مزمن علت اصلی کاهش کیفیت زندگی هستند و بار میکروبی عاملی مانع از روند طبیعی ترمیم زخم می‌شوند. در پژوهشی، از کیتوسان حاوی وانکومایسین به‌عنوان فرمول بالقوه برای درمان و پیشگیری از عفونت در محل زخم مورد آزمایش قرار گرفتند. فراوری کیتوسان به شکل ایروژل در این پلی‌ساکارید ظرفیت جذب آب و نفوذپذیری هوا را افزایش داده است. محتوای وانکومایسین و پروفایل‌های رهایش دارو از ایروژل، انتشار سریع دارو را نشان می‌دهد. مطالعات سلولی با فیروبلاست‌ها و آزمایش‌های ضد میکروبی علیه استافیلوکوکوس اورئوس نشان داد که ذرات ایروژل بارگذاری شده با وانکومایسین سازگار بوده، در جلوگیری از باکتریایی زیاد در محل زخم موثر هستند [۲۷].

سلولز و کیتوسان به دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، آنتی‌ژنی کمتر و تجدیدپذیری برای پانسمان زخم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های عملکردی و ساختاری چنین پلیمرهای زیستی را می‌توان با تبدیل آن‌ها به زیست‌ایروژل‌های لیفی به دلیل ویژگی‌های برجسته آن‌ها مانند چگالی کم، تخلخل بالا و سطح ویژه بزرگ به‌طور چشمگیری بهبود بخشید. تولید ایروژل‌ها به شکل الیاف و منسوجات نه‌تنها می‌تواند خواص

زخم ارائه دهد. نتایج این زخم‌پوش نشان داد که کاهش pH زخم منجر به تغییر هیپوسوکرومیک از ۵۹۲ به ۴۴۶ نانومتر شد. فعالیت هالوکرومیک آنتوسیانین تغییرات رنگ‌سنجی را از بنفش به صورتی نشان داد. این طراحی باعث می‌شود که پانسمان زخم بیوکرومیک حالت جامد برگشت‌پذیر، حساس، سازگار با محیط‌زیست، قابل حمل و مقرون‌به‌صرفه برای نظارت بر بهبود زخم ایجاد کند [۳۶].

محققان زخم‌پوش ایروژلی حاوی پلی‌وینیل‌الکل و هیدروکسی‌آپاتیت را برای بهبود زخم سنتز کردند. نتایج نشان داد که ایروژل با بهره‌مندی از آب‌دوستی عالی و ساختار تخلخل بالا می‌تواند به سرعت آب را از خون جذب کند تا سلول‌های خونی و پلاکت‌های زخم‌پوش را متمرکز کند و هموستاز را تسریع کند. هم‌سازگاری و سازگاری سلولی خوبی را نشان می‌دهد و می‌تواند باعث بهبود زخم پوست شود. از این رو ایروژل ساخته‌شده، قابلیت زیادی در هموستاز سریع و بهبود زخم برای تنظیمات بالینی دارد [۳۴].

در پژوهشی دیگر، به کمک مایکروویو ایروژل‌های آنتی‌اکسیدانی کیتوسان را سنتز کردند. نتایج نشان داد که، بیشتر با عصاره *Tilia Platyphyllos* فعال می‌شوند. همچنین ایروژل‌های کیتوسان به‌طور قابل توجهی تکثیر سلولی را تقویت کرده، رشد استافیلوکوکوس اورئوس را مهار می‌کنند. ایروژل‌های پایه کیتوسان حاوی وانکومایسین سنتز شد. نتایج نشان داد که ایروژل‌های کیتوسان با وانکومایسین اثرات ضدباکتریایی قابل توجهی داشتند؛ در حالی که هیچ اثر منفی قابل توجهی بر فعالیت کلاژناز (کلاژنازها آنزیم‌هایی هستند که پیوندهای پپتیدی در کلاژن را می‌شکنند) و روند طبیعی فیزیولوژیکی بهبود زخم نداشتند [۳۵].

پژوهشگران، ایروژل‌های کامپوزیتی خشک و پایدار را با اکسیدگرافن و پلی‌وینیل‌الکل با روش سل-ژل تهیه کردند و عصاره طبیعی انگور را در ایروژل‌ها ترکیب کردند. کامپوزیت ایروژل با عصاره انگور دارای خواص پایداری، ظرفیت جذب سریع آب، ظرفیت انعقاد عالی و ظرفیت ترکیبات زیست‌فعال است. با توجه به عملکرد قابل توجه هموستاتیک، فرایند آماده‌سازی ساده، هزینه کم و غیرسمی بودن، این ایروژل‌های جدید قابلیت زیادی در بهبود زخم دارند [۳۶].

ایروژل‌های بر پایه کلاژن را با کورکومین سنتز کردند. ایروژل‌های ساخته‌شده دارای خواص فیزیکی و مکانیکی عالی با افزایش فعالیت ضد پروتئولیتیک و پیش‌رگ‌زایی بودند. ریزساختار سه‌بعدی ایروژل کلاژن به‌طور کامل با کورکومین پیوند خورده بود و حتی افزودن کورکومین بر ساختار تأثیری

ترمیم زخم هنوز یک چالش است. محققان ایروژل هموستاتیک غیرآلی عمدتاً بر پایه نانو هیدروکسی آپاتایت فوق‌العاده معدنی زیست‌سازگار (HAP) با پلی‌وینیل‌الکل (PVA) به‌عنوان چسب آلی ساختند. هنگامی که محتوای نانو هیدروکسی آپاتایت به ۸۰ درصد وزنی می‌رسد، ایروژل، آب‌دوستی فوق‌هماتوفیلی و لخته‌شدن خون در شرایط آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. همچنین نتایج نشان داد که از آب‌دوستی عالی و ساختار تخلخل بالا، می‌تواند به سرعت آب را از خون جذب کند تا سلول‌های خونی و پلاکت‌ها را متمرکز کند و هموستاز را تسریع کند. این ایروژل هم‌سازگاری و سازگاری سلولی خوبی را نشان می‌دهد و قادر به بهبود زخم‌های پوستی است. بنابراین زخم‌پوش قابلیت زیادی در هموستاز سریع و بهبود زخم برای تنظیمات بالینی دارد [۳۳].

زخم‌های مزمن غیرالتهاب‌بخش بار اقتصادی قابل توجهی را برای سامانه‌های مراقبت‌های بهداشتی نشان می‌دهد و باعث کاهش قابل توجه کیفیت زندگی افراد مبتلا می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که تقریباً ۵/۰ تا ۲ درصد از جمعیت کشورهای توسعه‌یافته در طول زندگی خود زخم مزمنی را تجربه کنند که نیاز به پیشرفت‌های بیشتر در زمینه مواد مراقبت از زخم دارد. استفاده از ایروژل‌ها برای کاربردهای ترمیم زخم به دلیل قابلیت جذب بالای آگزودا و توانایی آن‌ها در ترکیب مواد درمانی، از جمله فلزات کمیاب، برای ارتقای بهبود زخم افزایش یافته است. محققان در پژوهشی ایروژل‌های آلژینات حاوی کلسیم، روی و نقره را سنتز کردند. نتایج نشان داد که ایروژل‌ها جذب مایع عالی از هر یک از فرمول‌ها و ظرفیت‌های بالای نگهداری مایع را نشان می‌دهند. کلسیم فقط به‌صورت جزئی در حلال‌های متورم‌کننده آزاد می‌شود، بنابراین در آلژینات باقی می‌ماند که به جذب و انتقال سریع مایعات به شبکه ایروژل کمک می‌کند. همچنین حضور نقره، منجر به تعادل بین اثر ضدباکتریایی در مقابل سمیت سلولی می‌شود [۳۴-۳۵].

پژوهشگران ایروژل سیلیکای بارگذاری شده با رسوراترول (RSA) را با استفاده از روش سل-ژل سنتز کردند و از آن به‌عنوان نانوحامل استفاده کردند. نتایج نشان داد که نانوحامل زیست‌سازگار و پایدار است و ممکن است به دلیل اثرات ضدالتهابی آن برای درمان آرتروز استفاده شود [۳۵].

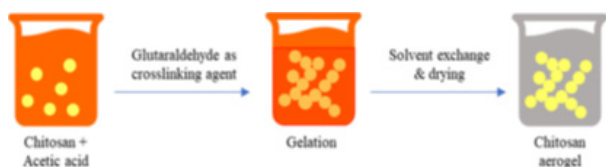
در گزارش دیگری، ایروژل هیبریدی سیلیس نانوالیافی با سلول‌های سالم سازگاری زیستی داشت، اما فعالیت ضدتوموری آن‌ها هنگام بارگیری با کمپوتوسین (CPT) به‌طور قابل توجهی افزایش یافت [۳۶].

در پژوهشی دیگر میکروذرات ایروژل سیلیکا-ژلاتین نشان‌دار

مکانیکی، سفتی و شکل‌پذیری ایروژل‌ها را افزایش دهد، بلکه منجر به زمان خشک شدن کوتاه و فرایندهای تولید مقیاس‌پذیر می‌شود. بدین وسیله، میکروالیاف کیتوسان و سلولز برای کاربرد پانسمان زخم تولید شده‌اند. و داروی ایوپروفن در این سامانه بارگذاری شد. نتایج نشان داد که الیاف به شبکه‌های بافته‌ای تبدیل شدند که بسیار قابل جذب آب (~۴۰ درصد وزنی) و ضدباکتری در برابر *E. coli* و استافیلوکوکوس اورئوس بودند. علاوه بر این، ساختارهای لیفی با استفاده از سلول‌های فیبروبلاست سمیت سلولی نشان ندادند و همچنین الیاف هیبریدی منجر به رهایش پایدار دارو در مدت ۴۸ ساعت شد [۲۸-۳۰].

مونومر پیش‌ساز N-هالامین، تری‌متیل‌آمونیم کلرید (APTMAC) بر روی سیلیس مزوپور متصل شد. هیدروژل کیتوسان و پیش‌سازهای N-halamine با سیلیس مزوپور (MSSNPs) با ۷-کلروپروپیل-تری‌اتوکسی‌سیلان (CPTES) به‌عنوان عامل اتصال متقابل تهیه شد. ریزساختار متخلخل سه‌بعدی از ایروژل‌های سیلوکسان با چگالی کم و تخلخل بالا از طریق لیوفیلیزاسیون به دست آمد. پس از کلرزنی، ایروژل‌ها فعالیت‌های ضدباکتریایی قوی علیه ۱۰۰ درصد استافیلوکوکوس اورئوس و *E. coli* در ۳۰ دقیقه نشان دادند. در مقایسه با مواد هموستاتیک سنتی (پالچ و باند)، ایروژل‌های سیلوکسان میزان احتباس مایع و خواص هموستاتیک خوبی از خود نشان دادند. گلبول‌های قرمز و پلاکت‌ها خواص چسبندگی خوبی بر روی سطح ایروژل‌ها نشان دادند. ایروژل‌های مبتنی بر N-هالامین خواص باکتری‌کشی و هموستاتیک خوبی از خود نشان دادند که کاربرد بالقوه‌ای برای پانسمان زخم دارند [۳۱].

در پژوهشی دیگر، داروی آب‌دوست دگزامتازون سدیم فسفات با آغشته‌کردن هیدروژل کیتوسان بارگیری شد و رهاسازی از کرایوژل یا ایروژل در دو مقدار pH مربوط به بهبود زخم بررسی شد. هدف، مقایسه کارایی بارگذاری دارو و رفتار رهاسازی از ایروژل‌ها و کرایوژل‌ها به‌عنوان تابعی از روش خشک‌کردن، خواص فیزیکوشیمیایی مواد (چگالی، مورفولوژی)، و pH محیط رهاسازی بود. کرایوژل‌ها بازده بارگذاری بالاتر و رهاسازی سریع‌تری را در مقایسه با ایروژل‌ها نشان دادند. چگالی نمونه بالاتر و مقدار pH کمتر محیط رهایش منجر به انتشار پایدارتر در مورد ایروژل‌ها شد. در مقابل، برای کرایوژل‌ها، چگالی و pH محیط رهایش، تأثیر قابل توجهی بر سینتیک انتشار نداشت [۳۲]. هموستاز و بهبود سریع زخم برای ترومای اورژانسی، کلید تضمین بقای بیماران مبتلا به خونریزی شدید است. با این حال، توسعه مواد هموستاتیک با فعالیت هموستاتیک عالی و عملکرد



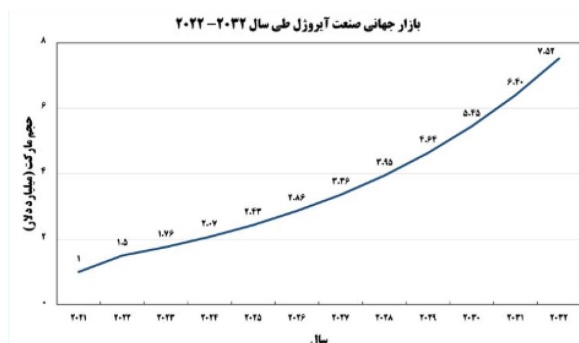
شکل ۳. ابروزل کیتوسان.

رطوبت را فراهم می‌کند [۲۲]. آن‌ها همچنین سد محافظی در برابر آلاینده‌های خارجی ایجاد می‌کنند و در عین حال محیط مرطوبی را حفظ می‌کنند که برای بهبود زخم مفید است. علاوه بر خواص ترمیم زخم، ابروزل‌های پلی‌ساکارید/کیتوسان دارای اثرات ضدالتهابی و آنتی‌اکسیدانی بوده، باعث بازسازی بافت و کاهش زخم می‌شود [۲۳]. آن‌ها را می‌توان به راحتی در شکل‌ها و اندازه‌های مختلف متناسب با انواع زخم‌ها و مکان‌های مختلف قالب‌بندی کرد. به طور کلی، ابروزل‌های پلی‌ساکارید/کیتوسان قابلیت زیادی را به عنوان ماده‌ای همه کاره و موثر برای پانسمان زخم نشان می‌دهند و ترکیبی از خواص ضد میکروبی، جاذب و بهبوددهنده را ارائه می‌دهند که می‌تواند درمان انواع مختلف زخم‌ها را بهبود بخشد [۲۷-۲۴].

تاکشیتا و همکاران سنتز کیتوسان بدون آلدئید را با استفاده از اوره نشان دادند. اوره با فرایند آنزیمی یا حرارتی تجزیه می‌شود و NH_3 آزاد می‌کند که به نوبه خود باعث افزایش pH می‌شود. شکل ۳ سامانه‌ای را که منجر به انعقاد (Coagulation) فیزیکی کیتوسان می‌شود، نشان می‌دهد [۱۲].

۷ بازار و چشم‌انداز آتی

با توجه به گزارش بین‌المللی Future Market in Sights منتشر شده در سال ۲۰۲۲، حجم بازار جهانی ابروزل‌ها ۱/۵ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۲ ارزیابی شده است که پیش‌بینی می‌شود با تجربه نرخ رشد مرکب سالانه ۱۷ درصد به ۷/۵ میلیارد دلار در سال ۲۰۳۲ برسد. شکل ۴، روند کلی این بازار را طی دوره



شکل ۴. روند جهانی محصولات ابروزل طی سال‌های ۲۰۲۲-۲۰۳۲ [۳۵].

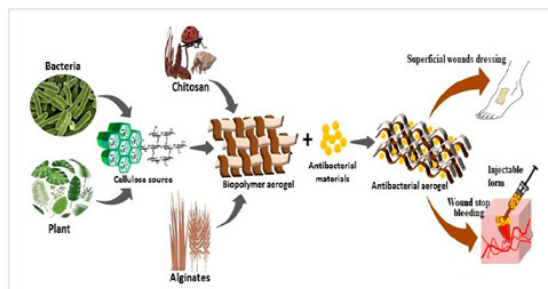
شده با فلورسین (FSGM) را برای ارزیابی سمیت حاد تزریق کردند. آن‌ها گزارش کردند که هیچ ناهنجاری یا اختلال فیزیولوژیکی پس از آزمایش سه‌هفته‌ای کشف نشده است [۳۷]. محققان ابروزل پایه کیتوسان را با خواص افزایش‌یافته برای بهبود زخم‌های سوختگی ایجاد کردند. مطالعات نشان داد ابروزل کیتوسان، حاوی نانوذرات طلا زیست‌سازگار بوده، تکثیر فیروپلاست را تقویت می‌کند [۳۸].

۶ ابروزل پلی‌ساکارید / کیتوسان برای ساخت زخم‌پوش‌ها

تخلخل ابروزل‌ها آن‌ها را قادر می‌سازد تا حجم بیشتری از ترشحات را در محل زخم جذب کنند. این به نوبه خود التهاب را کاهش می‌دهد و از ایجاد عفونت‌های باکتریایی در زخم‌ها جلوگیری می‌کند [۳۷]. ابروزل‌های پلی‌ساکارید به دلیل سمیت کم، پایداری بالا و غیرحساسیت‌زایی با عملکرد زیستی خوب، اغلب در مراقبت از زخم استفاده می‌شوند. ساختار جامد ابروزل پلی‌ساکارید باعث گسترش و مهار محیط رشد سلول‌های زنده می‌شود. آن‌ها همچنین می‌توانند حاوی ماده فعال اولیه مانند داروی ضد میکروبی برای کمک و تسریع روند بهبود باشند. شکل ۲، ابروزل‌های زیست‌پلیمری را در کاربردهای ترمیم زخم نشان می‌دهد [۳۸].

در جدول ۳ ترمیم زخم و فعالیت ضد میکروبی ابروزل‌ها به صورت خلاصه جمع‌آوری شده است [۲۰].

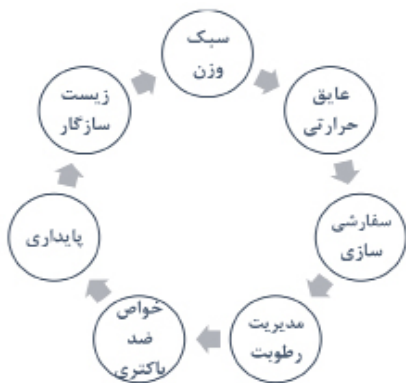
ابروزل‌های پلی‌ساکارید/کیتوسان نوعی از زیست‌مواد هستند که استفاده از آن‌ها در پانسمان‌های زخم امیدوارکننده است. کیتوسان، پلی‌ساکارید زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر مشتق‌شده از کیتین، دارای خواص ضد میکروبی است که می‌تواند به جلوگیری از عفونت در زخم‌ها کمک کند [۲۱]. هنگامی که با پلی‌ساکاریدهای دیگر مانند آلژینات یا سلولز ترکیب می‌شود، می‌تواند ساختاری داربست‌مانند ایجاد کند که باعث بهبود زخم می‌شود. این ابروزل‌ها دارای سطح و تخلخل بالایی هستند که امکان جذب بیشتر ترشحات زخم و حفظ



شکل ۲. ابروزل‌های زیست‌پلیمری برای بهبود زخم در زخم‌پوش‌ها [۱۹].

جدول ۳ بررسی بهبود زخم و فعالیت ضد میکروبی برای انواع مختلف ابروزل‌ها [۲۷-۲۲].

نوع ابروزل	مواد	روش ساخت	نکات مهم
پلیمر	کیتوسان	سل ژل	موثر در کاهش بارهای باکتریایی در محل زخم
پلیمر	کیتوسان	شرایط به کمک مایکروویو با استفاده از عامل اتصال متقابل زیست‌سازگار	دارای خواص ضدباکتریایی برتر در برابر باکتری‌های ذکر شده بود.
غیر آلی	سیلیکا	اصلاح سطح در فاز گاز	ابروزل مملو از کلرهایگزیدین قدرت خود را در از بین بردن باکتری E. coli تأیید کرد.
کربن	گرافن	فرایند هیدروترمال و پس از گرماکافت	کارایی بهبود زخم را در عرض ۱۲ ساعت کامل می‌کند.
پلیمر	نشاسته	اتصال عرضی فیزیکی از طریق روش انجماد-ذوب	به نمایش گذاشتن فعالیت ضد میکروبی عالی در برابر باکتری ذکر شده است.
پلیمر	آلژینات	اشباع فوق بحرانی مزوگلیکان (MSG)	اشباع فوق بحرانی برای به دست آوردن سامانه‌های بارگذاری شده با MSG مناسب است.
پلیمر	آلژینات و کیتوسان	ژل شدن امولسیون	درصد سطح خراش بازیابی شده بالاتر از کنترل درمان نشده است.
کربن	گرافن	کربنیزه سازی	عملکرد عالی برای حذف همزمان استافیلوکوکوس اورئوس به نمایش گذاشته است.
پلیمر	کیتوسان	رسوب الکتروفوریتیک در ولتاژ پایین	تسریع در بهبود زخم و کاهش ناحیه زخم
پلیمر	سلولز	خشک کردن انجمادی	فعالیت آنتی بیوتیکی زیاد علیه استافیلوکوکوس اورئوس
پلیمر	آلژینات و کیتوسان	روش سل-ژل به دنبال فرایند خشک کردن انجمادی	فعالیت های ضد باکتریایی قوی تر علیه استافیلوکوکوس اورئوس و E. coli
پلی ساکارید	اسید هیالورونیک	روش الکترواسپری	ابروزل HA مایکوباکتری‌ها را متصل می‌کند و می‌کشد
پلیمر	متوکسی پلی اتیلن گلیکول پلی کاپرول اکتون	الکتروریسی، پراکندگی همگن، خشک کردن انجمادی و عملیات حرارتی	فعالیت ضد میکروبی خوب
پلیمر	نانو سلولز	انجماد خشک	فعالیت ضد میکروبی عالی و طولانی مدت علیه استافیلوکوکوس اورئوس (گرم مثبت) و E. coli (گرم منفی)
پلیمر	نانو الیاف کربن و کیتوسان	همگن شدن با فشار بالا و خشک کردن انجمادی	آزمون کاهش باکتری E. coli و S. aureus
پلیمر	آلژینات و کیتوسان	سل-ژل و سیال فوق بحرانی	زمان طولانی و ایمنی به سطح زخم
پلیمر	کیتوسان	خشک کردن انجمادی	دارای آنتی باکتریال عالی برای بهبود زخم
غیر آلی	سیلیکا	تبلور از محلول‌های فوق بحرانی	نرخ مهار ۹۵٪ حتی پس از آزاد شدن تقریباً ۹۰٪ سینامالدئید (CA) به عنوان عامل ضدباکتریایی
پلیمر	کیتوسان	روش قالبگیری	بسیار موثر در مورد E. coli و S. aureus به عنوان عوامل ضدباکتری
پلیمر	آلژینات	واکنش میلارد و خشک کردن انجمادی	فعالیت ضد میکروبی عالی علیه استافیلوکوکوس اورئوس و E. coli
پلی ساکارید	پلی وینیل الکل	فرایند خشک کردن انجمادی / اتصال متقابل	قابلیت ضدباکتریایی خوبی از خود نشان داد.
پلیمر	کیتوسان	افزودن و لیوفیلیزاسیون	خواص ضد میکروبی خوب



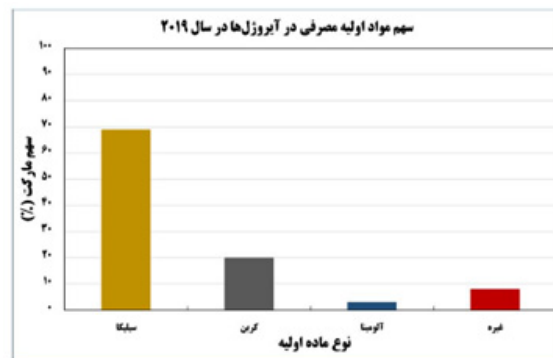
شکل ۶ خواص مورد انتظار در سنتز موفق برای زخم پوش ایروژلی ایده آل در بازار

و زیستی زیست پلیمرها و ویژگی های ساختاری جذاب ایروژلها مانند تخلخل بسیار بالا، چگالی فوق العاده کم و مساحت سطح بالا، ترکیب این مواد را در داربست بافتی مورد توجه قرار می دهد. ایروژلها می توانند باعث ایجاد کاربردهای پزشکی متعددی برای بازسازی پوست، غضروف، استخوان و حتی دریچه های قلب و عروق خونی با رشد سلول های مورد نظر و همچنین همراه با فاکتور رشد در داربست های مهندسی شوند [۳۳].

مهندسی بافت جهانی اندازه بازار را در سال ۲۰۱۹ تقریباً ۹/۹ میلیارد دلار محاسبه کرده است. بنابراین انتظار می رود که از سال ۲۰۲۰ تا ۲۰۲۷ شاهد نرخ رشد ترکیبی سالانه ۱۴/۲ درصدی باشیم و همچنین توانایی روش های مهندسی بافت در درمان آسیب های برگشتناپذیر بافت، به طور قابل توجهی رشد بازار را تقویت می کند [۳۴].

آینده بازار ایروژلها در پانسمان زخم و زیست فناوری امیدوارکننده به نظر می رسد که توسط چندین روند کلیدی و پیشرفت های فناوری هدایت می شود. ایروژلها که به دلیل ساختار سبک وزن و بسیار متخلخل خود شناخته می شوند، ویژگی های منحصر به فردی مانند جذب بالا، عایق حرارتی و زیست سازگاری را ارائه می دهند که آنها را برای کاربردهای مختلف پزشکی جذاب می کند. از آنجایی که تقاضا برای راه حل های پیشرفته مراقبت از زخم همچنان در حال رشد است، ایروژلها به دلیل توانایی در بهبود و در عین حال به حداقل رساندن خطر عفونت احتمالاً کشش پیدا می کنند [۳۵]. شیوع روزافزون زخم های مزمن و پیری جمعیت، نیاز به مواد نوآورانه ای دارد که می تواند به طور موثر محیط زخم را مدیریت کند، افزایش می دهد. توانایی ایروژلها برای حفظ تعادل رطوبت و ایجاد مانع تنفسی به خوبی با تقاضا برای بهبود نتایج بیمار هم خوانی دارد.

علاوه بر این، تحقیق و توسعه مداوم در زیست فناوری احتمالاً کاربردهای ایروژلها را فراتر از پانسمان های زخم گسترش



شکل ۵ روند جهانی محصولات ایروژل طی سال های ۲۰۲۲-۲۰۲۲ [۳۶].

۲۰۲۲ تا ۲۰۳۲ نشان می دهد [۳۵].

۷-۱ بازار از منظر نوع ماده اولیه

در سال ۲۰۱۹، بخش سیلیکا ایروژل بیشترین سهم را با ۶۹ درصد در بازار جهانی به خود اختصاص داد. این امر به این واقعیت نسبت داده می شود که ایروژل های سیلیکا دارای خواص منحصر به فرد عایق حرارتی و ویژگی هایی مانند سبک وزنی، خنثایی شیمیایی و قابلیت استفاده مجدد هستند (شکل ۵) [۳۶].

۷-۲ آینده بازار زخم پوش های پلیمری

ایروژلها می توانند به حفظ محیط مرطوب کمک کنند که برای بهبودی بسیار مهم است و همچنین اجازه می دهند رطوبت اضافی تبخیر شود و به طور بالقوه خطر عفونت را کاهش دهد. برای بهبود زخم پوش های تجاری ایروژلی باید خواص مطابق با شکل ۶ سنتز شود تا طراحی زخم پوش های ایروژلی با آینده بازار موثری روبرو شوند [۳۵-۳۰].

همچنین انتظار می رود که بازار پانسمان های زخم پلیمری ایروژل با پیشرفت های علم مواد، افزایش تقاضا برای راه حل های موثر مراقبت از زخم و تحقیقات مداوم در کاربردهای زیست پزشکی، رشد کند. نوآوری در این زمینه می تواند منجر به بهبود نتایج درمانی و راحتی بیمار شود. با این حال، چالش هایی مانند هزینه های تولید، مقیاس پذیری و تأییدیه های نظارتی باید قبل از پذیرش گسترده مورد توجه قرار گیرند [۳۵-۳۲].

مقدار استفاده از ایروژلها در کاربردهای زیست فناوری در بازار جهانی ۸/۴ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۰ ارزش گذاری شد و انتظار می رود در دوره پیش بینی شده با نرخ رشد مرکب سالانه ۱۱/۵ درصد رشد کند [۳۲]. تقاضای فزاینده در این حوزه، محققان را برانگیخته است تا روش های جایگزینی برای عملکرد بافت ها و اندام های مصنوعی بیابند. خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی

مساحت سطح بزرگ و زیست‌سازگاری عالی به‌عنوان ماده‌ای امیدوارکننده در بهبود زخم ظاهر شده‌اند. این ویژگی‌ها امکان انتقال دارو، حفظ رطوبت و تکثیر سلولی را فراهم می‌کند و در نهایت باعث بهبود سریع‌تر زخم می‌شود. تحقیقات نشان داده است که ایروژل‌ها می‌توانند به‌طور موثر ترشح زخم را مدیریت کنند، از عفونت جلوگیری کنند و بازسازی بافت را تقویت کنند. علاوه بر این، ماهیت همه‌کاره آن‌ها امکان سفارشی‌سازی برای برآوردن نیازهای خاص ترمیم زخم را فراهم می‌کند. در حالی که مطالعات بیشتری برای بهینه‌سازی خواص ایروژل و فرمول‌بندی برای کاربردهای بالینی مورد نیاز است، مزایای بالقوه ایروژل در بهبود زخم واضح است. به‌طور کلی، ایروژل‌ها آینده امیدوارکننده‌ای را در زمینه مراقبت از زخم ارائه می‌کنند و این توانایی را دارند که روش درمان زخم‌ها را متحول کنند. استفاده از ایروژل‌های بر پایه کیتوسان برای ترمیم زخم، رویکردی نویدبخش و نوآورانه در زمینه مواد زیستی است. خواص منحصربه‌فرد ایروژل‌ها، مانند تخلخل بالا، مساحت سطح بزرگ و زیست‌سازگاری، آن‌ها را به‌عنوان گزینه‌ی ایده‌آل برای افزایش روند بهبود زخم تبدیل می‌کند. مطالعات نشان داده‌اند که ایروژل‌های مبتنی بر کیتوسان می‌توانند چسبندگی، تکثیر و مهاجرت سلولی را تقویت کرده، منجر به بسته‌شدن سریع‌تر و مؤثرتر زخم شوند. علاوه بر این، آزادسازی کنترل‌شده مولکول‌های فعال زیستی از ایروژل‌ها می‌تواند با کاهش التهاب و ترویج بازسازی بافت، روند بهبودی را بیشتر کند. به‌طور کلی، ترکیب ایروژل‌های بر پایه کیتوسان در پانسمان‌ها و داربست‌های زخم، قابلیت ایجاد انقلابی در درمان زخم‌های حاد و مزمن را دارد. ادامه تحقیق و توسعه در این زمینه در بهینه‌سازی طراحی و کارایی این مواد زیستی برای استفاده بالینی بسیار مهم خواهد بود.

می‌دهد. ادغام بالقوه آن‌ها با عوامل زیست‌فعال، مانند فاکتورهای رشد یا ترکیبات ضد میکروبی، می‌تواند خواص درمانی آن‌ها را افزایش دهد و به گزینه‌های درمانی موثرتری منجر شود. ترکیب ایروژل‌ها با فناوری‌های هوشمند، مانند حسگرهایی که شرایط زخم را بررسی می‌کنند، می‌تواند با فعال‌کردن بازخورد و تنظیمات در زمان واقعی، مراقبت از بیمار را متحول کند [۳۶]. علاوه بر این، ملاحظات زیست‌محیطی و فشار برای مواد پایدار بر توسعه محصول تأثیر می‌گذارد. ایروژل‌ها را می‌توان از منابع طبیعی یا زیست‌تخریب‌پذیر مهندسی کرد و با تأکید روزافزون بر راه‌حل‌های بهداشتی سازگار با محیط زیست هماهنگ شد [۳۷]. این تغییر می‌تواند همکاری بین دانشمندان مواد و ارائه‌دهندگان مراقبت‌های بهداشتی را برای توسعه محصولات نوآورانه‌ای که نیازهای درمانی و محیطی را برآورده می‌کند، هدایت کند. با افزایش آگاهی از مزایای ایروژل‌ها در جامعه پزشکی، همراه با پیشرفت در فنون تولید که هزینه‌ها را کاهش می‌دهد و مقیاس‌پذیری را بهبود می‌بخشد، بازار ایروژل‌ها در پانسمان زخم و زیست‌فناوری به‌طور قابل‌توجهی گسترش می‌یابد [۳۸]. این تکامل احتمالاً باعث ایجاد چشم‌انداز رقابتی می‌شود و نوآوری مداوم و معرفی طیف متنوعی از محصولات را تشویق می‌کند. به‌طور خلاصه، آینده ایروژل‌ها در بخش‌های پانسمان زخم و زیست‌فناوری به ویژگی‌های سودمند آن‌ها، افزایش تقاضا برای راه‌حل‌های پزشکی پیشرفته و پتانسیل توسعه پایدار وابسته است. با پیشرفت تحقیقات و بررسی بیشتر کاربردهای مراقبت‌های بهداشتی، ایروژل‌ها می‌توانند به ماده اساسی در تکامل مراقبت از زخم به روش‌های جدید با نوآوری‌های زیست‌فناورانه تبدیل شوند [۴۰-۳۹].

۸ نتیجه‌گیری

ایروژل‌ها به‌دلیل خواص منحصربه‌فرد خود مانند تخلخل بالا،

مراجع

1. 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**.
2. 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**.
3. 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**.
4. Hosseini M. and Mobedi H., Injectable In-situ Forming Drug Delivery Systems Based on Biodegradable Polymers, *Basparesh*, 6, 3-12, **2016**.
5. Hosseini M. and Mobedi H., Injectable In-situ Forming Drug Delivery Systems Based on Biodegradable Polymers, *Basparesh*, 6, 3-12, **2016**.
6. 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**.
7. Zahedi P., Rezaeian I., RanaeiSiadat 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**.
8. Wood R., Williams R., and Hughes L., Foam Elastomer Dressing in the Management of Pen Granulating Wounds: Experience with 250 Patients, *J. Brit. Surg.*, 64, 554-557, **1977**.
9. Ruel-Gariepy E. and Leroux J.-C., In-situ Forming Hydrogels- A Review of Temperature Sensitive Systems, *Europ. J. Pharm. Biopharm.*, 58, 409-426, **2004**.
10. Dimatteo R., Darling N.J., and Segura T., In-situ Forming Injectable Hydrogels for Drug Delivery and Wound Repair, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 127, 167-184, **2018**.
11. Sharma S., Madhyastha H., Laxmi Swetha K., Maravajjala K.S., Singh A., Madhyastha R., Nakajima Y., and Roy A., Development of an In-situ Forming, Self-healing Scaffold for Dermal Wound Healing: In-vitro and In-vivo Studies, *Mater. Sci. Eng -C*, 128, 112263, **2021**.
12. Castillo L., Castro-Alpizar J.A., Lopretti M., and Vega Baudrit J., Exploration of Bioengineered Scaffolds Composed of Thermo-responsive Polymers for Drug Delivery in Wound Healing, *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 1408, **2021**.
13. Zakerikhoob M., Abbasi S., Yousefi G., Mokhtari M., and Noorbakhsh M.S., Curcumin Incorporated Crosslinked Sodium Alginate-g-Poly(N-Isopropyl Acrylamide) Thermo-responsive Hydrogel as an In-situ Forming Injectable Dressing for Wound Healing: In-vitro Characterization and In-vivo Evaluation, *Carbohydr. Polym.*, 271, 118434, **2021**.
14. Karami M.H., Aghabarari B., The Advancement of Molybdenum Disulfide Quantum Dots Nanoparticles as Nanocarrier for Drug Delivery Systems: Cutting-edge in Dual Therapeutic roles, *J. Mol. Struct.* 1318(1) , 139149, **2024**.
15. Karami M.H., Abdouss, M., Kalae M.R., Moradi O., Investigating the Antibacterial Properties of Chitosan Nanocomposites Containing Metal Nanoparticles for Using in Wound Healings: *A Review Study, Basparesh*, **2024**.
16. Moradian A., Zandi M., Behzadnasab M., and Pezeshki-Modaress M., Synthesis Methods of In-situ Forming Injectable Hydrogels and Their Applications in Tissue Engineering: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, 33, 95-113, **2020**.
17. Pratt A.B., Weber F.E., Schmoekel H.G., Müller R., and Hubbell J.A., Synthetic Extracellular Matrices for In-situ Tissue Engineering, *Biotechnol. Bioeng.*, 86, 27-36, **2004**.
18. Peng J., Zhao H., Tu C., Xu Z., Ye L., Zhao L., Gu Z., Zhao D., Zhang J., and Feng Z., In-situ Hydrogel Dressing Loaded with Heparin and Basic Fibroblast Growth Factor for Accelerating Wound Healing in Rat, *Mater. Sci. Eng-C*, 116, 111169, **2020**.
19. Guo J., Sun W., Kim J.P., Lu X., Li Q., Lin M., Mrowczynski O., Rizk E.B., Cheng J., Qian G., and Yang J., Development of Tannin-inspired Antimicrobial Bioadhesives, *Acta Biomater.*, 72, 35-44, **2018**.
20. Maia J., Ferreira L., Carvalho R., Ramos M.A., and Gil M.H., Synthesis and Characterization of New Injectable and Degradable Dextran-based Hydrogels, *Polymer*, 46, 9604-9614, **2005**.
21. Qu J., Zhao X., Liang Y., Zhang T., Ma P.X., and Guo B., Antibacterial Adhesive Injectable Hydrogels with Rapid Self-healing, Extensibility and Compressibility as Wound Dressing for Joints Skin Wound Healing, *Biomaterials*, 183, 185-199, **2018**.
22. Xuan H., Wu S., Fei S., Li B., Yang Y., and Yuan H., Injectable Nanofiber-Polysaccharide Self-healing Hydrogels for Wound Healing, *Mater. Sci. Eng-C*, 128, 112264, **2021**.
23. Karami M. H., Abdouss M., Cutting-edge Tumor Nanoth-

- erapy: Advancements in 5-fluorouracil Drug-loaded Chitosan Nanoparticles, *Inorg. Chem. Commun.*, 164, 112430, **2024**.
24. Karami M.H., Kalae M.R., Mazinani S., Shakiba M., Shafiei Navid, S., Abdouss, M., Beig Mohammadi A., Zhao A., Koosha M., Song Z., Li T., Curing Kinetics Modeling of Epoxy Modified by Fully Vulcanized Elastomer Nanoparticles Using Rheometry Method, *Molecules*, 27, 2870, **2022**.
25. Karami M. H., Abdouss M., Recent Advances of Carbon quantum dots in Tumor Imaging, *Nanomed J.* 11(1), 13-35, **2024**.
26. Le Thi P., Lee Y., Tran D.L., Thi T.T.H., Kang J.I., Park K.M., and Park K.D., In-situ Forming and Reactive Oxygen Species-Scavenging Gelatin Hydrogels for Enhancing Wound Healing Efficacy, *Acta biomater.*, 103, 142-152, **2020**.
27. Lih E., Lee J.S., Park K., and Park K., Rapidly Curable Chitosan-PEG Hydrogels as Tissue Adhesives for Hemostasis and Wound Healing, *Acta biomater.*, 8, 3261-3269, **2012**.
28. Sakai S. and Nakahata M., Horseradish Peroxidase Catalyzed Hydrogelation for Biomedical, Biopharmaceutical, and Biofabrication Applications, *Chem, Asian. J.*, 12, 3098-3109, **2017**.
29. Jeon E.Y., Hwang B.H., Yang Y.J., Kim B.J., Choi B.-H., Jung G.Y., and Cha H.J., Rapidly Light-activated Surgical Protein Glue Inspired by Mussel Adhesion and Insect Structural Crosslinking, *Biomaterials*, 67, 11-19, **2015**.
30. Karami M. H., Abdouss M., Maleki B., The State of the Art metal Nanoparticles in Drug Delivery Systems: A Comprehensive Review. *Nanomed J*, 11(3), 222-249, **2024**.
31. Yu J., Huang T.R., Lim Z.H., Luo R., Pasula R.R., Liao L.D., Lim S., and Chen C.H., Production of Hollow Bacterial Cellulose Microspheres Using Microfluidics to Form an Injectable Porous Scaffold for Wound Healing, *Adv. Healthc. Mater.*, 5, 2983-2992, **2016**.
32. Joseph S.M., Krishnamoorthy, S Paranthaman., R Moses, J. A Anandharamakrishnan, C. A., Review on Source-specific Chemistry, Functionality, and Applications of Chitin and Chitosan. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl*, 2, 100036, **2021**.
33. Issera W.M.J.C., Rathnayake S.I., Abeyrathne E.D.N.S., Nam K. C., An Improved Extraction and Purification Method for Obtaining High-quality Chitin and Chitosan from Blue Swimmer (Portunus Pelagicus) Crab Shell Waste. *Food Sci. Biotechnol*, 30, 1645-1655, **2021**.
34. Machalowski T., Wysokowski M., Tsurkan M.V., Galli R.; Schimpf C., Rafaja D., Brendler E., Viehweger C., Żóltowska-Aksamitowska S., Petrenko I., et al. Spider Chitin: An Ultrafast Microwave-assisted Method for Chitin Isolation from Caribena Versicolor Spider Molt Cuticle. *Molecules*, 24, 3736, **2019**.
35. Ahmad S.I., Ahmad R., Shoeb Khan, M Kant., R Shahid., S Gautam., L Hasan., G. M Hassan., M.I. Chitin and Its Derivatives: Structural Properties and Biomedical Applications. *Int. J. Biol. Macromol*, 164, 526-539, **2020**.
36. Dave U., Somanader E., Baharlouei P., Pham L., Rahman, M.A. Applications of Chitin in Medical, Environmental, and Agricultural Industries. *J. Mar. Sci. Eng*, 9, 1173, **2021**.
37. Parale V. G., Lee K., Jung H., Nah H., Choi H., Kim T., Phadtare V. D., Park H., Facile Synthesis of Hydrophobic, Thermally Stable, and Insulative Organically Modified Silica Aerogels Using Coprecursor Method, *Ceramics International*, 44, 3966-3972, **2018**.
38. Ma H.S., Roberts A.P., Prevost J.H., Jullien R., Scherer W.G., Mechanical Structure, Property Relationship of Aerogels, *Non-crystalline Solids*, 141, 127-277, **2000**.
39. Yuan B., Ding S., Wang D., Wang G., Li H., Heat Insulation Properties of Silica-aero-gel/glass Fiber Composites Fabricated by Press Forming, *Materials Letters* 75, 204-206, **2012**.
40. Karout A., Buisson P., Perrard A., Pierre A.C., "Shaping and Mechanical Reinforcement of Silica Aerogel Biocatalysts with Ceramic Fiber Felts, Sol-Gel, *Science and Technology*, 36, 61-63, **2005**.
41. Markevicius G., Ladj R., Niemeyer P., Budtova T., Rigauci A., Ambient-dried Thermal Super Insulating Monolithic Silica-based Aerogels with Short Cellulosic Fiber, *Materials Science*, 52, 2210-2221, **2016**.

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای ارگانوسیلیکونی،
الکترولیت،
باتری لیتیوم-یون،
لیتیوم-فلز

الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی برای استفاده در نسل جدید باتری‌ها

یونس موسائی اسگوئی*، حمیدرضا حیدرنژاد
تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت

چکیده ...

در راستای دستیابی به چگالی انرژی بیشتر در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز، بهره‌گیری از الکترولیت‌ها و خواص مطلوب آن‌ها کلیدی است. با این حال، رفع معایبی همچون واکنش‌های بین سطحی کنترل‌نشده و تجزیه‌های برگشت‌ناپذیر در الکترولیت‌های متداول ضروری است، زیرا به بهبود عملکرد و ایمنی باتری‌ها منجر خواهد شد. در این راستا، ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به دلیل خواص مطلوبی همچون عدم سمیت، اصلاح شیمیایی آسان، اشتعال‌ناپذیری، دمای انتقال شیشه‌ای پایین، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و فشار بخار پایین‌تر در مقایسه با الکترولیت‌های سنتی، مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته‌اند. ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی می‌توانند به عنوان افزودنی الکترولیت، حلال در الکترولیت‌های مایع و نیز به عنوان پیکره اصلی الکترولیت‌های پلیمری ژل و حالت جامد برای باتری‌های لیتیوم مورد استفاده قرار گیرند. بر این اساس در دهه اخیر تلاش‌های متعددی برای بهبود و توسعه عملکرد الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکون انجام شده است. مقاله مروری حاضر به بررسی پیشرفت‌های اخیر در زمینه خواص و عملکرد الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها برای استفاده به عنوان الکترولیت‌های مایع، ژل یا حالت جامد در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلزی پرداخته است. انواع مختلف الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی همچون پلی‌سیلوکسان و سیلسیکوکسان‌های الیگومری چندوجهی از منظر نقش طراحی مولکولی در رسانایی یونی، پایداری حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی و نیز ایمنی باتری‌های مربوط مورد بحث قرار گرفته‌اند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mosaei@mut.ac.ir

۱ مقدمه

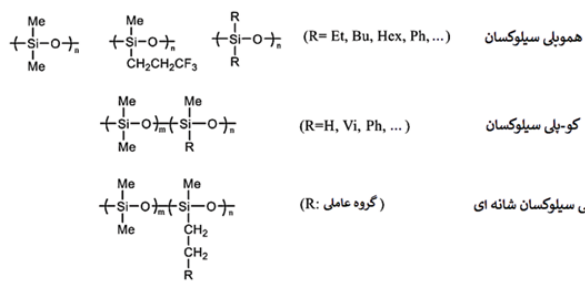
مصرف روزافزون سوخت‌های فسیلی، فقدان منابع انرژی و نیز مشکلات زیست‌محیطی مربوطه، توسعه و بهبود باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز را با رویکرد افزایش تراکم انرژی و توان بالاتر، ایمنی بالاتر و نهایتاً عمر چرخه‌ای طولانی‌تر برای کاربردهای متنوع ضروری ساخته است [۱]. دو جنبه کلیدی در تعیین عملکرد این باتری‌ها مشخصات الکترودها و الکترولیت‌ها است. با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در توسعه مواد الکترودها همچون کاند سه‌تایی نیکل-بالا، کاند گوگرد، سیلیکون ظرفیت بالا و آند لیتیوم-فلز [۲]، بهبود و توسعه الکترولیت‌ها نسبتاً کند بوده و کاربرد این مواد در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز همچنان از منظر واکنش‌پذیری، دوام، ایمنی، بازده رفت و برگشت و عواقب زیست‌محیطی موضوع بحث در جوامع علمی و صنعتی است [۳]. با توجه به نقش محوری الکترولیت در انتقال یون‌های لیتیوم و نیز واکنش‌های درون باتری‌های مربوطه، الکترولیت مطلوب باید به خوبی با مواد الکترودها هماهنگ شده و قادر به تهییج یکنواخت کل سامانه باتری باشد. بر این اساس، الکترولیت‌ها در وهله نخست باید دارای عدد انتقال لیتیوم یون بالا، پایداری شیمیایی، الکتروشیمیایی و حرارتی عالی و نهایتاً محدوده الکتروشیمیایی وسیع باشند [۴]. به علاوه، گرانی، نقطه ذوب و سمیت الکترولیت‌ها نیز نقش مهمی در تعیین بازده و عملکرد باتری‌ها ایفا می‌کند. در وهله دوم، سازگاری خوب بین مواد الکترودها و الکترولیت‌ها باید برای انواع مختلف باتری‌ها و گونه‌های مختلف الکترودها تضمین شود. در واقع، الکترولیت‌ها باید با در نظر گرفتن عملکردهای خاصی همچون حفاظت از شارژ بیش از حد، ولتاژ بالا، و عدم اشتعال‌پذیری طراحی شده و در عین حال با طیف متنوعی از سامانه‌های الکترولیت غیرمتعارف همچون الکترولیت‌های فوق‌غلظت حلال-در-نمک، الکترولیت‌های پلیمری هوشمند ژل و الکترولیت‌های حالت جامد، تطبیق داده شوند [۵-۷].

از سوی دیگر، عدم کارایی مطلوب الکترولیت‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز شناخته شده است. به عنوان مثال، الکترولیت‌های باتری لیتیوم-هوا نمی‌توانند اکسیژن کافی را حل کرده و به همین علت نه تنها از واکنش رطوبت با آند لیتیوم و خوردگی آن جلوگیری نمی‌کنند، بلکه با محصول تخلیه‌کننده Li_2O_2 نیز واکنش داده و منجر به تولید Li_2CO_3 می‌شوند. این موضوع به تخریب سلول‌ها و مشکلات ایمنی جدی می‌انجامد. علاوه بر این، الکترولیت‌های مایع باتری Li-S با چالش‌های بحرانی از قبیل انحلال پلی‌سولفیدهای لیتیوم، تخریب فلز لیتیوم، نشی و اشتعال‌پذیری

مواجه هستند. الکترولیت‌های حالت جامد نیز از مشکلاتی همچون رسانایی ضعیف، فصل مشترک الکترودها/الکترولیت شکننده و طول عمر پایین رنج می‌برند. بنابراین، الکترولیت‌ها همچنان مسیری طولانی تا رسیدن به حد مطلوبی از کارایی را پیش رو دارند [۸].

در سال‌های اخیر، خواص مطلوب ترکیبات ارگانوسیلیکونی همچون ثابت دی‌الکتریک مناسب، قطبیت لازم برای تفکیک نمک‌های لیتیوم و مقاومت عالی در برابر دماهایی بالا/پایین با توجه به انواع گروه‌های عاملی موجود، این ترکیبات را به عنوان گزینه‌ی مناسبی برای استفاده به عنوان الکترولیت‌های عامل‌دار مطرح ساخته‌اند. در واقع، الکترولیت‌های عامل‌دار بر پایه ترکیبات ارگانوسیلیکون که به ترکیبات حاوی پیوند Si-C (گروه آلی متصل به اتم سیلیکون) اشاره دارند، می‌توانند بسیاری از کاستی‌های الکترولیت‌های سنتی همچون تخریب سریع در دماهای بالا و احتراق در شرایط نامناسب را برطرف کنند و به عنوان جزء اصلی یا صرفاً افزودنی در باتری‌های مایع، ژل پلیمری و جامد بسیار اثربخش و کارآمد باشند [۹]. با این حال باید توجه داشت که سینتیک انتقال یونی و رسانایی یونی الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی به شدت تحت تأثیر قابلیت تفکیک یون‌های لیتیوم بوده و باید کنترل شوند. بدین منظور، برهم‌کنش‌های مختلف بین یون‌های لیتیوم و ترکیبات ارگانوسیلیکون از طریق مهندسی گروه‌های عاملی، ساختار و اندازه مولکولی، ثابت دی‌الکتریک و نیز خواص فیزیکی و شیمیایی تنظیم می‌شوند. به طور کلی می‌توان گفت که الکترولیت‌های مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها (Si-based) از نظر ولتاژ بالا، سمیت کمتر و ایمنی بیشتر نسبت به الکترولیت‌های آلی سنتی (C-based) برتر بوده، اما قیمت بیشتر و رسانایی کمتری دارند [۱۰-۱۳]. این مقایسه‌ها در شکل ۱ به صورت بصری ارائه شده است.

با توجه به پیشرفت‌های اخیر در ارائه راهکارهای نوین برای ارتقای عملکرد الکتروشیمیایی الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکون در باتری‌ها، تلاش شد تا در مقاله حاضر مروری نظام‌مند بر تحقیقات اخیر در زمینه الکترولیت‌های ارگانوسیلیکونی عامل‌دار با هدف دستیابی به خواص الکتروشیمیایی بهتر برای تحقیقات آینده صورت پذیرد. از جمله ترکیبات متداول ارگانوسیلیکونی قابل استفاده در الکترولیت‌ها می‌توان به سیلان و سیلوکسان میکرومولکولی، پلی‌سیلوکسان درشت‌مولکولی و سیلسسیکیوکسان الیگومری چندوجهی (POSS) و همچنین برخی از مولکول‌های ارگانوسیلیکون عامل‌دار اشاره کرد. با این حال، عمده تمرکز مطالعه حاضر بر



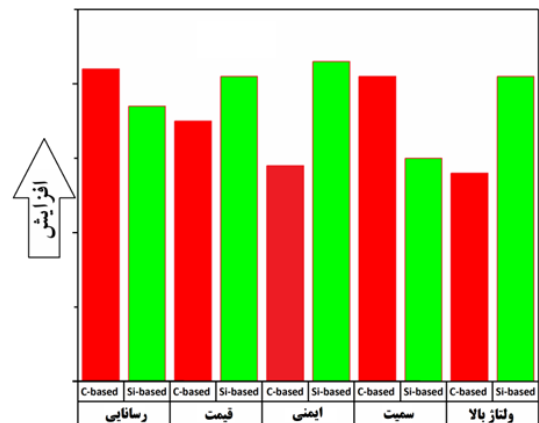
شکل ۳ ساختار مولکولی پلی سیلوکسان‌ها.

از خود نشان می‌دهد، شکل ۳ [۱۵].

در مقایسه با میکرومولکول‌های سیلان و سیلوکسان، پلی سیلوکسان‌ها ثابت دی‌الکتریک کمتر و گرانیروی بالاتری داشته اما هنوز از نظر هدایت الکتریکی نیاز به بهبود بیشتری دارند [۱۷-۱۵]. با این حال، پلی سیلوکسان ماکرومولکولی برای الکترولیت‌های ژل و حالت جامد بسیار مناسب هستند. در مقایسه با سایر انواع الکترولیت‌های پلیمری، پلی سیلوکسان از نظر هدایت یونی، انعطاف‌پذیری، استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین و قطبیت زنجیره اصلی برتری‌هایی از خود نشان می‌دهد [۱۸]. الکترولیت‌های مبتنی بر پلی سیلوکسان به‌طور مؤثری ماهیت الکتروشیمیایی و مورفولوژی فیلم‌های غیرفعال روی الکتروگرافیتی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به‌علاوه، الکترولیت پلی سیلوکسان با حفظ فشار بخار بسیار کم و اشتعال‌ناپذیری، از فاز جامد به فاز مایع می‌رود که این ویژگی برای باتری یون لیتیوم ایمن‌تر بسیار مطلوب است. قابلیت بهبود عملکرد و طول عمر بیشتر برای پلی سیلوکسان‌ها نیز از طریق طراحی مولکولی و عامل‌دار ساختن وجود دارد [۱۹].

۲-۲ سیلسکیوکسان الیگومری چند وجهی (POSS)

سیلسکیوکسان الیگومری چندوجهی (POSS) ماده هیبریدی آلی- معدنی قفس مانند با فرمول شیمیایی $R_8Si_8O_{12}$ است که متشکل از پیوندهای Si-O-Si به‌عنوان چارچوب معدنی داخلی و گروه‌های آلی R استخلاف‌شده در هشت رأس است، شکل ۴. نانو ساختار ویژه و اصلاح نسبتاً آسان POSS، قابلیت‌های بسیاری از جمله استفاده از این مواد در جداکننده‌ها و نیز الکترولیت‌های مایع و حالت جامد برای باتری‌ها را به آن‌ها بخشیده است [۲۰، ۲۱]. جداکننده‌ها و الکترولیت‌های حاوی POSS و POSS عامل‌دار شده معمولاً دارای پایداری حرارتی بهتر و ایمنی بالاتری هستند. باید توجه داشت که عامل‌دار کردن POSS بیشتر برای دستیابی به رسانایی یونی و عملکردهای الکتروشیمیایی بهتر انجام می‌شود. از طرف دیگر، مایعات یونی



شکل ۱ مقایسه الکترولیت‌های آلی سنتی و الکترولیت‌های مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها [۱۰-۱۳].

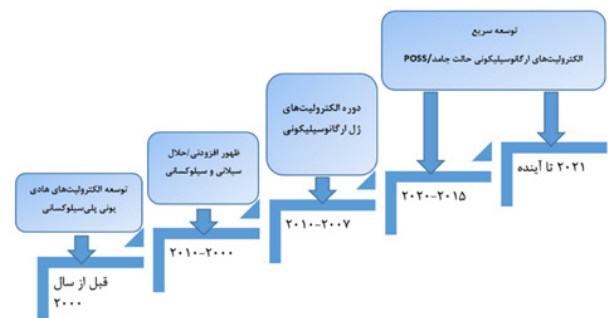
الکترولیت‌های پلیمری ارگانوسیلیکونی است.

در این راستا، الکترولیت‌های مبتنی بر پلی سیلوکسان، و سیلسکیوکسان الیگومری چند وجهی (POSS) از منظر هدایت یونی، ایمنی، تحمل دمای کاربری بالا و پایین برای کاربردهای متعدد مورد بحث قرار گرفتند. به‌علاوه چالش‌ها، دیدگاه‌ها و جهت‌گیری‌های آینده به سمت عملکردهای بهتر و کاربردهای گسترده‌تر الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی برای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی دنبال شدند. نقشه راه توسعه الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲ بررسی اجمالی ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی

۲-۱ درشت مولکول پلی سیلوکسان

پلی سیلوکسان $(R_nSiO_{4-n/2})_m$, $m \geq 2$, $n=1-3$) نوعی پلیمر متشکل از پیوندهای تکراری Si-O به‌عنوان زنجیره اصلی و گروه‌های آلی مستقیماً متصل روی اتم‌های سیلیکون به‌عنوان زنجیره جانبی بوده که خواص ضروری برای الکترولیت‌ها همچون مقاومت عالی در برابر حرارت، اکسایش و دمای پایین



شکل ۲ نقشه راه توسعه الکترولیت‌های مبتنی بر ارگانوسیلیکون [۱۴].

داده، از اینرو انتقال یون به دلیل بهبود تحرکات بخشی به طور موثر ارتقا می یابد. از نظر طراحی مولکولی، PEO به چند روش با ترکیبات ارگانوسیلیکونی اصلاح می شوند که مهم ترین آن ها عبارتند از: شبکه ای کردن سیلوکسان، کوپلیمر کردن خطی و شانه ای مانند، و پیوند زنی ستاره ای POSS [۱۵، ۲۴، ۲۵].

۳ کاربرد ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی در باتری ها

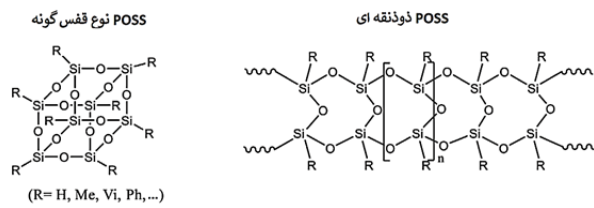
همانگونه که قبلاً اشاره شد، ارگانوسیلیکون ها از جمله اجزای مهم و کارآمد در الکترولیت باتری های مختلف بوده که به عنوان افزودنی، حلال یا کمک حلال برای الکترولیت های مایع و نهایتاً چارچوب پلیمری برای الکترولیت های ژل و حالت جامد ایفای نقش می کنند. بر این اساس کاربرد ترکیبات ارگانوسیلیکونی در باتری های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز دسته بندی شد، شکل ۵. در ادامه نقش الکترولیت های پلیمری و نیز ترکیبات پلیمری مورد استفاده در الکترولیت ها به تفصیل بیان شده اند.

۳-۱ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی در باتری های یون-لیتیوم

۳-۱-۱ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به عنوان افزودنی های مقاوم در برابر دماهای بالا/پایین

الکترولیت های مایع سنتی در باتری های یون-لیتیوم به دلیل وجود حلال های آلی قابل احتراق و تجزیه حرارتی LiPF₆ قابل اشتعال هستند. از سوی دیگر بازده مطلوب این باتری ها در دماهای پایین منوط به عملکرد بهینه الکترولیت آن ها در دماهای پایین است. در این راستا و به منظور طراحی نسل جدید الکترولیت هایی با ایمنی بالا و بازده مطلوب در دماهای بالا و پایین، پیشرفت هایی در افزودنی های الکترولیت ها صورت گرفته است.

با هدف بهبود عملکرد باتری های یون-لیتیوم در دمای پایین، کانر و همکاران [۲۶] سه کوپلیمر مبتنی بر پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) را به عنوان مواد افزودنی به محلول های الکترولیت مربوطه اضافه کرده و ضمن بهبود پایداری الکترود شیمیایی تحت ولتاژ ۵ ولت، از اجزای الکترولیت مایع در برابر تجزیه یا

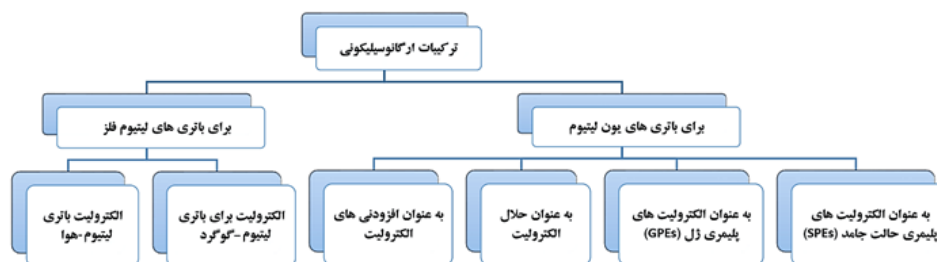


شکل ۴ ساختار مولکولی سیلسسیوکسان های الیگومری چندوجهی.

مبتنی بر POSS با دمای ذوب زیر ۲۵ °C قابلیت طراحی و سنتز داشته و در باتری ها مورد استفاده قرار گرفته اند. هنگامی که POSS به عنوان الکترولیت در حلال های قطبی استفاده می شود، می تواند فضایی آب گریز ایجاد کند که به جداسازی جفت یون ها کمک می کند. علاوه بر این، حرکت مولکولی POSS استخلاف دار شده به دلیل سختی هسته سیلیس می تواند به طور موثری کم شود. درک نقش POSS در حرکت یونی می تواند دستورالعمل هایی را برای طراحی های مولکولی منطقی فعلی و آینده الکترولیت های متشکل از POSS و مایعات یونی (ILs) ارائه دهد [۲۲].

۳-۲ پلی اتیلن اکسید (PEO) عامل دار شده با ارگانوسیلیکون

الکترولیت های پلیمری جامد (SPEs) مانند پلی اتیلن اکسید از رسانایی یونی نسبتاً پایینی در دمای اتاق رنج می برند زیرا حوزه های بلوری درون این پلیمر انتقال یون را مهار می کنند. به منظور حل این مشکل، عامل دار کردن PEO با ترکیبات ارگانوسیلیکونی به عنوان راهکاری مطلوب گزارش شده که به تهیه الکترولیت های قابل اعتماد با نقطه اشتعال بالاتر، فشار بخار کمتر، رسانایی یونی بهتر، ولتاژ عملیاتی گسترده تر و پایداری حرارتی بالاتر در مقایسه با PEO دست نخورده و آلکیل کربنات های سنتی می انجامد [۲۳]. بهبود عملکرد پس از عامل دار کردن PEO، از برهم کنش های دقیقاً تنظیم شده بین PEO، نمک قلیایی و ارگانوسیلیکون و ویژگی های خاص ارگانوسیلیکون ناشی می شود. به عنوان مثال، ادغام ارگانوسیلیکون با PEO دمای انتقال شیشه ای، T_g، آن را کاهش



شکل ۵ دسته بندی کاربرد و نقش ترکیبات ارگانوسیلیکونی در باتری های لیتیومی.

و 10^{-5} S/cm در 70°C افزایش یافت. تنگاتنگی جفت یون سولفونات قلیا-فلز $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ رسانایی را محدود می‌کند؛ به طوری که حداکثر رسانایی در نسبت ۱۳ به ۱ از واحدهای اکسیداتیلن (EO) به کاتیون ظاهر می‌شود. با وجود پایداری الکتروشیمیایی الکترولیت پلی‌سیلوکسان تا ۵ ولت در مقابل Li^+/Li در دمای اتاق، تحرک محدود زنجیره‌های پلی‌سیلوکسان به‌عنوان چالشی مهم در ارتقای رسانایی لیتیوم یون مطرح بوده که در جهت رفع آن حلال‌های سیلیکون آلی با قابلیت تفکیک بهتر و رسانایی لیتیوم یون مورد توجه قرار گرفته‌اند. از سوی دیگر، افزایش σ در حضور افزودنی‌هایی مانند پلی‌اترهای خطی و ماکروسیکلیک از طریق کاهش T_g و کشش پیوند جفت یون $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ نیز گزارش شد. مقدار σ تترا(اتیلن گلیکول) (TEG) در نسبت $\text{TEG}/\text{Na}^+=1$ از 5×10^{-5} S/cm در دمای 25°C و به 4×10^{-4} S/cm در 70°C افزایش یافت [۲۹].

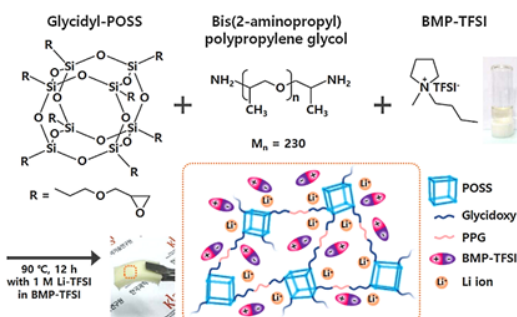
۳-۱-۳ الکترولیت‌های پلیمری ژل (GPEs) مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی

حلال‌های مایع فرار با فشار بخار کم به‌عنوان عامل اصلی اشتعال و انفجار باتری‌ها به‌شمار می‌روند. در این راستا و به‌منظور کاهش خطر نشت و احتراق الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های پلیمری ژل که عمدتاً از ماتریس پلیمری، نمک لیتیوم و حلال مایع تشکیل شده‌اند، به لطف داشتن مقدار کمتری از حلال‌ها در عین داشتن مزایای الکترولیت‌های مایع و جامد به‌عنوان جایگزین‌هایی با ایمنی و هدایت یونی بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۳۰]. به‌علاوه، الکترولیت‌های پلیمری ژل حالت ژلاتینی بین حالت مایع و جامد داشته که ساخت آن‌ها به اشکال دلخواه به‌ویژه برای دستگاه‌های الکتریکی انعطاف‌پذیر و پوشیدنی را امکان‌پذیر می‌سازد. PEO، پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA)، پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) و ترکیبات مشتق شده از آن‌ها از جمله ماتریس‌هایی بوده که اغلب برای الکترولیت‌های پلیمری ژل استفاده می‌شوند. استفاده از این میزبان‌های پلیمری و دیگر پلیمرهای مشابه، برای دستیابی به الکترولیت‌های پلیمری ژل با استحکام مکانیکی مطلوب ضروری هستند. با این حال، رسانایی یونی محدود ناشی از نواحی بلورین و نتیجتاً فصل مشترک‌های نامطلوب با الکترولیت‌های پلیمری، کاربردهای عملی برخی از این ماتریس‌های پلیمری موجود را محدود می‌کند. بنابراین، برای بهبود عملکرد الکترولیت‌های پلیمری ژل، ترکیبات ارگانوسیلیکونی مانند پلی‌سیلوکسان و نیز POSS به لطف داشتن پنجره الکتروشیمیایی گسترده‌تر، انعطاف‌پذیری مطلوب‌تر و پایداری حرارتی و

انجماد در دماهای پایین نیز محافظت کردند، درحالی‌که رسانایی یونی در دمای 20°C در حد مطلوب 10^{-4} S/cm حفظ شده بود. در این راستا، مطالعات بیشتری توسط کو و همکاران با استفاده از پلی‌[دی‌متیل‌سیلوکسان-کو-(سیلوکسان-g-اکریلات)] (PDMS-A) و نانومک‌سیلیکا اصلاح‌شده با لیتیوم (Li_2O_2) به‌عنوان افزودنی‌های الکترولیت در باتری‌های یون-لیتیوم در دماهای پایین انجام شد. آن‌ها پایداری الکتروشیمیایی را به میزان بیش از ۵/۵ ولت و بهبود حفظ ظرفیت را به میزان ۶۳/۴٪ پس از ۵۰ چرخه در دمای 20°C برای سلول (LiCoO_2 /گرافیت)، در مقایسه با ۳۸/۷٪ بدون مواد افزودنی گزارش کردند [۲۷]. کو و همکاران [۲۸] نیز سنتز الکترولیت ژل یون هیبریدی را گزارش کردند که به‌وسیله محلول یک مولار لیتیوم (تری فلورو متان سولفونیل)ایمید (LiTFSI) در سامانه اتصال عرضی حاوی پلی‌پروپیلن‌گلیکول مختموم با آمین، POSS عامل‌دارشده با اپوکسی و مایعات یونی تشکیل شده است، شکل ۶. بر این اساس پایداری حرارتی عالی تا 300°C ، رسانایی سریع یون لیتیوم در حدود 3×10^{-3} S/cm در 70°C و پایداری الکتروشیمیایی برجسته ۵ ولت در مقابل Li^+/Li به دست آمد [۲۸].

۳-۱-۲ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به‌عنوان حلال الکترولیت

نخستین ترکیب ارگانوسیلیکونی که در سال ۱۹۹۳ به‌عنوان هادی‌های یونی فلز-قلیایی فاقد حلال (Li, Na, K, Cs) مورد استفاده قرار گرفت، پلی‌سیلوکسان شانه‌ای با زنجیره‌های جانبی الیگو(اکسی اتیلن) و گروه‌های سولفونات آویزان بودند. میزان رسانایی (σ) در این سامانه‌ها ضمن پیروی از روند افزایشی به ترتیب $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ تا حدود 10^{-6} S/cm در دمای 25°C

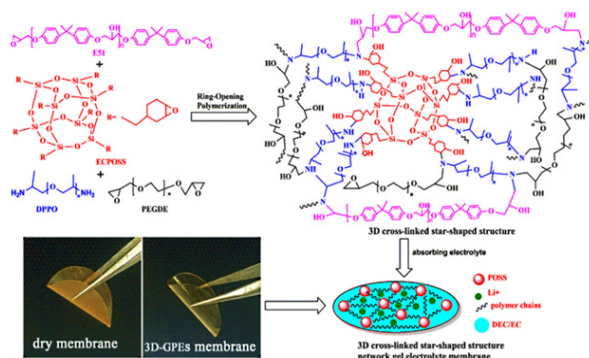


شکل ۶ طرح‌واره فرایند ساخت الکترولیت‌های پلیمری ژل یونی سیلسسیوکسان الیگومری چندوجهی-پلی‌پروپیلن‌گلیکول (POSS-PPG) BMP نشان‌دهنده ۱-بوتیل-۱-متیل‌پیرولیدینیوم است. [۲۸].

آلی انتهایی در قفس POSS سازگاری بیشتری با زمینه‌های پلیمری به آن‌ها می‌بخشد. مهم‌تر از همه، ادغام POSS می‌تواند به‌طور موثر فضای آزاد بیشتری را در بین زنجیرهای پلیمری ایجاد و جذب الکترولیت را افزایش دهد و همچنین برهم‌کنش با زنجیرهای پلیمری را تقویت کند. به‌علاوه، ساختار قفس‌گونه POSS به‌طور موثر نواحی آمورف پلیمرهای میزبان را افزایش و حجم آزاد فراوانی را برای مهاجرت لیتیوم یون فراهم می‌کند. تعدادی از الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر POSS در جدول ۱ فهرست شده‌اند.

پنجره الکتروشیمیایی وسیع و پایا، ظرفیت ویژه تخلیه بالاتر به‌عنوان نتیجه، مشخصه‌های مهم ایجادشده توسط الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر POSS عبارتند از: (۱) حرکت بخشی سریع زنجیر پلیمر، (۲) پنجره الکتروشیمیایی گسترده و پایدار، (۳) T_g پایین، (۴) گروه‌های عاملی که انحلال نمک‌ها را تشدید می‌کنند، (۵) پایداری حرارتی بالا. درون این چارچوب، ماتریس‌های پلیمری در الکترولیت‌های پلیمری ژل استحکام مکانیکی را فراهم می‌کنند، درحالی‌که نمک‌ها معمولاً برای داشتن انرژی تفکیک کم با آنیون‌های بزرگ به‌منظور تولید یون‌های آزاد/متحرک مورد نیاز هستند.

جدول ۱ برخی از الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر POSS نام یا ساختار سیلوکسان.



شکل ۷ طرح‌واره واکنش فیلم الکترولیت‌های پلیمری سه‌بعدی شبکه‌ای [۳۳].

الکتروشیمیایی بهتر به‌عنوان اجزای جایگزین یا هم‌افزا (تقویت‌کننده) در الکترولیت‌های پلیمری ژل استفاده شده‌اند [۲۰، ۳۱، ۳۲]. به‌عنوان مثال، POSS در ماتریس‌های پلیمری مختلف به‌عنوان نانوپرکننده ترکیبی آلی- معدنی کاربردی معرفی شده است. مثال دیگر در این زمینه الکترولیت‌های پلیمری ژل ساختار یافته شبکه‌ای سه‌بعدی ستاره شکل هستند که از واحدهای غنی از EO و POSS اپوکسی تشکیل شده‌اند، شکل ۷. در مقایسه با نانوذرات معدنی متداول نانوهیبریدهای POSS آلی-معدنی در حلال‌های آلی قابل حل بوده، گروه‌های

نام یا ساختار سیلوکسان [شماره مرجع]	الکترولیت	رسانایی (S/cm)	ولتاژ (V)	کارایی سلول
POSS [۳۰]	1.1 M LiPF ₆ in EC/EMC/DEC/PC = 3/4/2/1 v/v/v/v	$3/9 \times 10^{-4}$	۶-۳/۵	نرخ سرعت و عملکرد چرخه‌ای عالی و همچنین مهار مؤثر دندریت
PMMA-POSS [۳۱]	1.0 M LiPF ₆ in EC/PC/EMC/DMC = 1/1/1/1 v/v/v/v	$3/41 \times 10^{-3}$	۵/۰۱	پنجره الکتروشیمیایی وسیع و بازده کولمبی خوب
[۳۴]	1.0 M LiPF ₆ in EC/DMC = 3/7 v/v	$3/06 \times 10^{-3}$	۵/۷	سازگاری فصل مشترک پایدار، انتقال یون بالا، پنجره الکتروشیمیایی وسیع و پایا
[۳۵]	1.0 M LiPF ₆ in EC/PC/EMC/DMC = 1:1:1:1 v:v:v:v	$3/06 \times 10^{-3}$	۵/۶	پنجره الکتروشیمیایی وسیع و پایا، ظرفیت ویژه تخلیه بالاتر

۳-۱-۳ الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد (SPEs) مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی

با توجه به فراریت و واکنش‌پذیری الکترولیت‌های مایع، باتری‌های لیتیوم یونی معمولی در دماهای بالا نامطلوب بوده به طوری که در بعضی موارد حتی استفاده از افزودنی‌های بازدارنده شعله، حلال‌های مقاوم در برابر حرارت یا الکترولیت‌های پلیمری ژل کافی نبوده، باتری فاقد عملکرد مناسب است. از این رو توسعه الکترولیت‌های فاقد حلال همچون الکترولیت‌های پلیمری تماماً جامد با قابلیت اطمینان و امنیت بالا ضروری بوده، به عنوان راهکار نهایی اهمیت بالایی دارد [۳۶]. در میان الکترولیت‌های جامد پلیمری موجود، ترکیبات ارگانوسیلیکونی بهترین پایداری حرارتی را نشان داده، می‌توانند دمای عملیاتی بالاتری را تحمل کنند، بنابراین بهتر می‌توانند چگالی انرژی بالا و الزامات ایمنی لازم برای باتری‌ها را برآورده سازند. به طور کلی در الکترولیت‌های جامد درشت‌مولکول‌هایی مانند پلی‌سیلوکسان و POSS همیشه به عنوان اجزای اصلی عمل کرده، در حالی که میکرومولکول‌هایی مانند سیلوکسان‌ها معمولاً به عنوان اتصال‌دهنده‌های عرضی ایفای نقش می‌کنند [۳۷، ۳۸]. در برخی موارد نیز پلیمرهای ارگانوسیلیکون را می‌توان با سایر زنجیره‌های پلیمری مانند PMMA و پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) به صورت قطعه‌ای کوپلیمریزه یا با مایعات یونی اصلاح کرد یا بعضاً آن‌ها را با نانوذرات پرکننده ترکیب کرد تا بهبود عملکرد کلی حاصل شود [۳۹-۴۲]. از سوی دیگر، ساختار آمورف و انعطاف‌پذیری ترکیبات ارگانوسیلیکونی انتقال یون لیتیوم را تسهیل و طراحی و آماده‌سازی آن‌ها به عنوان الکترولیت‌های جامد غشایی نازک را تسهیل می‌کند.

اخیراً، الکترولیت‌های پلیمری جامد مبتنی بر پلی‌سیلوکسان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند چرا که T_g پایین (در حدود 123°C) برای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان) و در نتیجه حجم آزاد بسیار بالایی دارند که می‌تواند به عنوان محل‌های پرش یون مناسب برای انتقال یون لیتیوم به زنجیره اصلی پلیمر عمل کند. پلی‌سیلوکسان را می‌توان برای تهیه الکترولیت‌های جامد به شکل هادی یون-لیتیوم منفرد و نیز هادی یون-دوگانه استفاده کرد [۴۳، ۴۴]. با این حال، الکترولیت‌های پلی‌سیلوکسان جامد رسانای یون-لیتیوم حاوی آنیون‌های کووالانسی متصل شده به پلی‌سیلوکسان، نسبت به الکترولیت‌های پلیمری جامد رسانای دو یونی سنتی برای باتری‌های لیتیوم-فلز برتری‌هایی همچون حذف قطبش آنیون، عدد انتقال لیتیوم-یون بالاتر و مهار رشد دندریت لیتیوم دارد. در مقایسه با الکترولیت‌های پلیمری جامد سنتی مبتنی بر PEO، پلی‌سیلوکسان رفتار متفاوتی دارد. پلی‌سیلوکسان از نظر ساختاری مبتنی بر پیوندهای معدنی Si-O تکرار شده به عنوان

بیکره زنجیر با گروه‌های عاملی آلی کربن پایه به عنوان زنجیره‌های جانبی استخلاف شده است؛ به طوری که این ساختار مولکولی منحصر به فرد، پلی‌سیلوکسان را هم آلی و هم غیر آلی می‌سازد. از سوی دیگر، پلی‌سیلوکسان آمورفی با انعطاف‌پذیری بالا است که در صورت استفاده به عنوان الکترولیت هدایت کاتیون‌ها را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، پلی‌سیلوکسان در ولتاژ بالا و دمای بالا نسبت به PEO برتر است، که نشان‌دهنده چگالی انرژی بالاتر و امنیت بالاتر این دسته از الکترولیت‌ها است. با این حال، PEO آلی متداول، مبتنی بر پیکربندی تکرار شده از مناطق بلورین دارد و مقاومت انتقال یون را افزایش می‌دهد. از نقطه نظر عملکرد نیز PEO نسبت به پلی‌سیلوکسان توانایی تفکیک نمک‌های لیتیوم بالاتری را نشان می‌دهد [۴۵].

یکی دیگر از الکترولیت‌های حالت جامد بالقوه POSS است که به دلیل داشتن ساختار هیبریدی نانومقیاس آلی/غیر آلی مطلوب، ولتاژ بالا (بزرگتر از ۵ ولت) و مقاومت در برابر دمای بالا به شدت مورد توجه است. به عنوان مثال POSS شبکه‌ای شده با PEG گزینه‌ی مناسبی برای الکترولیت جامد بوده که ضمن داشتن حلالیت عالی یون-لیتیوم و خواص مکانیکی مناسب قادر به مهار مؤثر رشد دندریت لیتیوم حتی در چگالی جریان بالا است و علاوه بر قابلیت استفاده در باتری‌های یون-لیتیوم در باتری‌های لیتیوم-فلز نیز کاربرد دارند، شکل ۸ [۴۶].

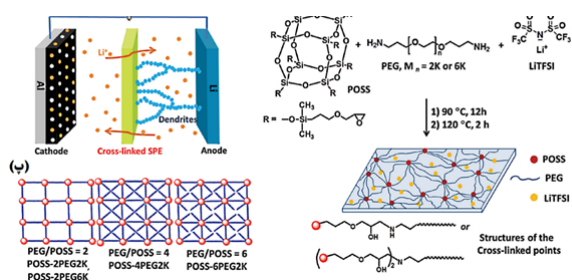
۳-۲ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی در باتری‌های

لیتیوم-فلز

۳-۲-۱ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی برای باتری‌های

لیتیوم-هوا

از زمان کشف باتری‌های لیتیوم-هوا (لیتیوم-اکسیژن)، تحقیقات



شکل ۸ الف) طرح‌واره باتری لیتیوم-فلز با الکترولیت پلیمری جامد شبکه‌ای POSS-PEG به عنوان جداکننده برای جلوگیری از رشد دندریت های لیتیوم. ب) سنتز الکترولیت پلیمری جامد شبکه‌ای شده POSS-PEG و پ) ساختارهای ایده‌آل شبکه‌ها [۴۶].

زیادی روی این دسته از باتری‌ها به دلیل انرژی ویژه نظری فوق‌العاده بالا، که با بنزین قابل مقایسه است، صورت گرفته است. با این حال، اکسیژن به دلیل حلالیت ضعیفش در الکترولیت‌ها معمولاً به اندازه کافی به عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها تأمین نمی‌شود. به علاوه، رطوبت موجود در هوا ممکن است در واکنش‌های باتری شرکت کرده، با خوردگی آند لیتیوم منجر به خرابی سریع و مشکلات ایمنی جدی باتری شود. محصول تخلیه Li_2O_2 نیز ممکن است با H_2O و CO_2 موجود در هوای محیط واکنش داده و تولید Li_2CO_3 به دنبال داشته باشد، که همین امر حفظ ظرفیت باتری را کاهش می‌دهد [۴۷]. اخیراً

ترکیبات ارگانوسیلیکونی پلیمری به دلیل خواص آب‌گریزی و نفوذپذیری اکسیژن فوق‌العاده به عنوان ماده کاربردی برای حل این مشکلات مطرح شده‌اند [۴۸]. به عنوان مثال، به منظور جلوگیری از رطوبت و کاهش تأثیر منفی آن، استفاده از یک غشای انتخابی گاز اکسیژن مبتنی بر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بین هوای محیط و کاتد برای نفوذ اکسیژن و جلوگیری هم‌زمان از رطوبت ضروری گزارش شده است [۴۹]. روثان و همکاران نیز استفاده از روغن پرفلوئوروکربن (PFC) حاوی ترکیب ارگانوسیلیکونی PDMS را به عنوان غشای انتخابی گاز اکسیژن در باتری‌های لیتیوم-هوا گزارش کردند. این نوع غشا، ضمن فراهم کردن اکسیژن انتقالی فراوان، نفوذ آب و تبخیر حلال الکترولیت را مسدود کردند، به طوری که باتری لیتیوم-هوا ساخته شده با غشای PFC-PDMS در هوای محیط با رطوبت نسبی ۶۸٪ عملکردی معادل با باتری Li-O_2 در اکسیژن خالص نشان داد که عملکردی مطلوب برای باتری‌های لیتیوم-هوا به شمار می‌رود [۵۰].

۴ نتیجه‌گیری

با توجه به نقش پررنگ الکترولیت‌های عامل‌دار مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی در توسعه الکترولیت‌های مایع، ژل و حالت جامد، انواع الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها بررسی و عملکرد آن‌ها در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز تشریح شد. در این راستا مرور مطالعات صورت گرفته بر ترکیبات پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها برای استفاده در باتری‌های یون-لیتیوم این ترکیبات را به چهار دسته کلی: (۱) ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به عنوان افزودنی‌های مقاوم در برابر دماهای بالا/پایین؛ (۲) ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به عنوان حلال الکترولیت؛ (۳) الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی و (۴) الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی طبقه‌بندی کرد. این ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی خواص عملکردی مطلوبی همچون ولتاژ بالا، مقاومت در دماهای بالا/پایین، مقاومت در برابر شعله، ایمنی مناسب و همچنین پایداری و عملکرد چرخه‌ای طولانی را به الکترولیت‌ها می‌بخشند. به عنوان مثال، استفاده از ترکیبات ارگانوسیلیکونی درشت مولکول همچون اولیگوسیلوکسان، پلی‌سیلوکسان و POSS به عنوان الکترولیت‌های پلیمری ژل یا حالت جامد مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی به استحکام مکانیکی و ایمنی بالاتر و همچنین انعطاف‌پذیری سطحی با الکترودها می‌انجامد. در ادامه، ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی برای استفاده باتری Li-air و Li-S مورد بررسی قرار گرفت. ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به دلیل حلالیت خوب اکسیژن

زیادی روی این دسته از باتری‌ها به دلیل انرژی ویژه نظری فوق‌العاده بالا، که با بنزین قابل مقایسه است، صورت گرفته است. با این حال، اکسیژن به دلیل حلالیت ضعیفش در الکترولیت‌ها معمولاً به اندازه کافی به عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها تأمین نمی‌شود. به علاوه، رطوبت موجود در هوا ممکن است در واکنش‌های باتری شرکت کرده، با خوردگی آند لیتیوم منجر به خرابی سریع و مشکلات ایمنی جدی باتری شود. محصول تخلیه Li_2O_2 نیز ممکن است با H_2O و CO_2 موجود در هوای محیط واکنش داده و تولید Li_2CO_3 به دنبال داشته باشد، که همین امر حفظ ظرفیت باتری را کاهش می‌دهد [۴۷]. اخیراً ترکیبات ارگانوسیلیکونی پلیمری به دلیل خواص آب‌گریزی و نفوذپذیری اکسیژن فوق‌العاده به عنوان ماده کاربردی برای حل این مشکلات مطرح شده‌اند [۴۸]. به عنوان مثال، به منظور جلوگیری از رطوبت و کاهش تأثیر منفی آن، استفاده از یک غشای انتخابی گاز اکسیژن مبتنی بر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بین هوای محیط و کاتد برای نفوذ اکسیژن و جلوگیری هم‌زمان از رطوبت ضروری گزارش شده است [۴۹]. روثان و همکاران نیز استفاده از روغن پرفلوئوروکربن (PFC) حاوی ترکیب ارگانوسیلیکونی PDMS را به عنوان غشای انتخابی گاز اکسیژن در باتری‌های لیتیوم-هوا گزارش کردند. این نوع غشا، ضمن فراهم کردن اکسیژن انتقالی فراوان، نفوذ آب و تبخیر حلال الکترولیت را مسدود کردند، به طوری که باتری لیتیوم-هوا ساخته شده با غشای PFC-PDMS در هوای محیط با رطوبت نسبی ۶۸٪ عملکردی معادل با باتری Li-O_2 در اکسیژن خالص نشان داد که عملکردی مطلوب برای باتری‌های لیتیوم-هوا به شمار می‌رود [۵۰].

۳-۲-۲ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی برای باتری‌های لیتیوم-گوگرد (Li-S)

باتری‌های Li-S به دلیل داشتن چگالی انرژی نظری بالا، فراوانی منابع گوگرد و نیز هزینه ساخت کم، گزینه‌های امیدوارکننده‌ای برای نسل بعدی باتری‌های قابل استفاده در خودروها و محصولات الکترونیکی قابل حمل هستند. با این حال، باتری‌های Li-S هنوز با چالش‌های اساسی از جمله انحلال لیتیوم پلی‌سولفیدها، تجزیه فلز لیتیوم، نشی و اشتعال الکترولیت‌های مایع مواجه هستند. برای حل هم‌زمان این مشکلات، توسعه الکترولیت‌های پیشرفته راهکاری آینده‌نگر بوده، در این راستا الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی یکی از رقابتی‌ترین الکترولیت‌ها به شمار می‌رود. در این راستا، پلی‌سیلوکسان‌ها با توجه به ماهیت کاملاً آمورف و انعطاف‌پذیرشان و نیز T_g پایین و دینامیک‌بخشی سریع، قابلیت

بالا تر، پایداری پتانسیل اکسایشی بهتر و نیز حلالیت لیتیوم یون را فراهم کرده، به‌طور موثر از شکست سریع و مشکلات ایمنی جدی در باتری‌ها جلوگیری می‌کنند. با این حال، توسعه ترکیبات پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها برای استفاده به‌عنوان الکترولیت در باتری‌های مختلف هنوز مسیری طولانی را در پیش رو دارد.

در ارگانوسیلیکون تأمین اکسیژن کافی را تضمین کرده، از شرکت کردن رطوبت هوا در واکنش با آند لیتیوم در باتری لیتیوم-هوا جلوگیری می‌کند. الکترولیت‌های مایع سیلوکسان غلیظ و الکترولیت‌های حالت جامد پلی‌سیلوکسان نیز به‌طور موثر اثر انتقال (شاتل) پلی سولفید را از بین برده، به‌طور هم‌زمان رشد دندریت لیتیوم را برای باتری Li-S مهار می‌کنند. مهم‌تر از همه، ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی پایداری ترمودینامیکی

مراجع

1. Quartarone E., and Mustarelli P., Emerging Trends in the Design of Electrolytes for Lithium and Post-lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 167, 050508, **2020**.
2. Randau S., Weber D. A., Kötzt O., Koerver R., Braun P., Weber A., Ivers-Tiffée E., Adermann T., Kulisch J., and Zeier W. G., Bench Marking the Performance of All-solid-state Lithium Batteries, *Nature Energy*, 5, 259-270, **2020**.
3. Fan L., Wei S., Li S., Li Q., and Lu Y., Recent Progress of the Solid-state Electrolytes for High-energy Metal-based Batteries, *Advanced Energy Materials*, 8, 1702657, **2018**.
4. Zhao C.-Z., Zhao B.-C., Yan C., Zhang X.-Q., Huang J.-Q., Mo Y., Xu X., Li H., and Zhang Q., Liquid Phase Therapy to Solid Electrolyte-electrode Interface in Solid-state Li Metal Batteries: A Review, *Energy Storage Materials*, 24, 75-84, **2020**.
5. Yamada Y. and Yamada A., Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 162, A2406, **2015**.
6. Tang Y., Liu C., Zhu H., Xie X., Gao J., Deng C., Han M., Liang S., and Zhou J., Ion-confinement Effect Enabled By Gel Electrolyte for Highly Reversible Dendrite-free Zinc Metal anode, *Energy Storage Materials*, 27, 109-116, **2020**.
7. Zhu J., Zhang Z., Zhao S., Westover A. S., Belharouak I., and Cao P. F., Single-ion Conducting Polymer Electrolytes for Solid-state Lithium-metal Batteries: Design, Performance, and Challenges, *Advanced Energy Materials*, 11, 2003836, **2021**.
8. Yang X., Luo J., and Sun X., Towards High-performance Solid-state Li-S Batteries: from Fundamental Understanding to Engineering Design, *Chemical Society Reviews*, 49, 2140-2195, **2020**.
9. Lee T. J., Soon J., Chae S., Ryu J. H., and Oh S. M., A bi-Functional Electrolyte Additive for high-voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Positive Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 11306-11316, **2019**.
10. Wang H., Sun D., Li X., Ge W., Deng B., Qu M., and Peng G., Alternative Multifunctional Cyclic Organosilicon as an Efficient Electrolyte Additive for High Performance Lithium-ion Batteries, *Electrochimica Acta*, vol. 254, 112-122, **2017**.
11. Guillot S. L., Peña-Hueso A., Usrey M. L., and Hamers R. J., Thermal and Hydrolytic Decomposition Mechanisms of Organosilicon Electrolytes with Enhanced Thermal Stability for Lithium-ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 164, p. A1907, **2017**.
12. Yan X., Zhang L., and Lu J., Improve Safety of High Energy Density LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/Graphite Battery Using Organosilicon Electrolyte, *Electrochimica Acta*, 296, 149-154, **2019**.
13. Jinglun W., Qin R., Chongyu H., Zilong T., Qiduo C., and Xueying Q., Organosilicon Functionalized Electrolytes for Lithium-ion Batteries, *Progress in Chemistry*, 32, 467, **2020**.
14. Organosilicon Electrolyte Market (Application: Rechargeable Lithium-ion Battery and Non-rechargeable Lithium-ion Battery) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2022-2031, *Transparency Market Research*, **2022**.
15. Karatas Y., Kaskhedikar N., Burjanadze M., and Wiemhöfer H. D., Synthesis of Cross-Linked Comb Polysiloxane for Polymer Electrolyte Membranes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 419-425, **2006**.
16. Chen Z., Wang H., Vissers D., Zhang L., West R., Lyons L., and Amine K., "Kinetic Investigation of the Solvation of Lithium Salts in Siloxanes," *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 2210-2214, **2008**.
17. Schausser N. S., Grzetic D. J., Tabassum T., Kliegle G. A., Le M. L., Susca E. M., S. Antoine, T. J. Keller, K. T. Delaney, and S. Han, The Role of Backbone Polarity on Aggregation and Conduction of Ions in Polymer Electrolytes, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 7055-7065, **2020**.
18. Schausser N. S., Grzetic D. J., Tabassum T., Kliegle G. A., Le M. L., Susca E. M., Antoine S., Keller T. J., Delaney K. T., and Han S., The Role of Backbone Polarity on Aggregation and Conduction of Ions in Polymer Electrolytes, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 7055-7065, **2020**.
19. Zhan X., Zhang J., Liu M., Lu J., Zhang Q., and Chen F., Advanced Polymer Electrolyte with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries: Effect of Nitrile-functionalized Ionic Liquid, *ACS Applied Energy Materials*, 2, 1685-1694, **2019**.
20. Zhang M., Ma X., Liu Y., Ma J., Chen F., and Zhang Q., High-performance Electrospun POSS-(PMMA 46) 8/PVDF Hybrid Gel Polymer Electrolytes with PP Support for Li-ion Batteries, *Ionics*, 25, 2595-2605, **2019**.
21. Zhou B., Jiang J., Zhang F., and Zhang H., Crosslinked poly (ethylene oxide)-based Membrane Electrolyte Consisting of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocages for All-Solid-state Lithium Ion Batteries, *Journal of Power Sources*,

- 449, 227541, **2020**.
22. Wojnarowska Z., Feng H., Diaz M., Ortiz A., Ortiz I., Knapik-Kowalczyk J., Vilas M., Verdía P., Tojo E., and Saito T., Revealing the Charge Transport Mechanism in Polymerized ionic Liquids: Insight from High Pressure Conductivity Studies, *Chemistry of Materials*, 29, 8082-8092, **2017**.
23. Choi U. H., Liang S., Chen Q., Runt J., and Colby R. H., Segmental Dynamics and Dielectric Constant of Polysiloxane Polar Copolymers as Plasticizers for Polymer Electrolytes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 3215-3225, **2016**.
24. Nunes S., de Zea Bermudez V., Ostrovskii D., Tavares P., Barbosa P., Silva M., and Smith M., Spectroscopic and Structural Studies of Di-ureasils Doped with Lithium Perchlorate, *Electrochimica Acta*, 53, 1466-1475, **2007**.
25. Cao P.-F., Wojnarowska Z., Hong T., Carroll B., Li B., Feng H., Parsons L., Wang W., B. Lokitz S., and Cheng S., "A star-shaped Single Lithium-ion Conducting Copolymer by Grafting a POSS Nanoparticle," *Polymer*, 124, 117-127, **2017**.
26. Kim K. M., Ly N. V., Won J. H., Lee Y.-G., Cho W. I., Ko J. M., and Kaner R. B., Improvement of Lithium-ion Battery Performance at Low Temperature by Adopting Polydimethylsiloxane-based Electrolyte Additives, *Electrochimica Acta*, 136, 182-188, **2014**.
27. Won J. H., Lee H. S., Hamenu L., Latifatu M., Lee Y. M., Kim K. M., Oh J., Cho W. I., and Ko J. M., Improvement of Low-temperature Performance by Adopting Polydimethylsiloxane-g-polyacrylate and Lithium-modified Silica Nanosalt as Electrolyte Additives in Lithium-ion Batteries, *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 37, 325-329, **2016**.
28. Na W., Lee A. S., Lee J. H., Hong S. M., Kim E., and Koo C. M., Hybrid Ionogel Electrolytes with POSS Epoxy Networks for High Temperature Lithium Ion Capacitors, *Solid State Ionics*, 309, 27-32, **2017**.
29. Zhou G. B., Khan I. M., and Smid J., Solvent-free Cation-conducting Polysiloxane Electrolytes with Pendant Oligo (oxyethylene) and Sulfonate Groups, *Macromolecules*, 26, 2202-2208, **1993**.
30. Qiu Z., Shi L., Wang Z., Mindemark J., Zhu J., Edström K., Zhao Y., and Yuan S., Surface Activated Polyethylene Separator Promoting Li⁺ ion Transport in Gel Polymer Electrolytes and Cycling Stability of Li-metal Anode, *Chemical Engineering Journal*, 368, 321-330, **2019**.
31. Liu B., Huang Y., Zhao L., Huang Y., Song A., Lin Y., Wang M., Li X., and Cao H., A Novel Non-woven Fabric Supported Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (methylmethacrylate-polyhedral oligomeric silsesquioxane) by Phase Inversion Method for Lithium Ion Batteries, *Journal of Membrane Science*, 564, 62-72, **2018**.
32. Lee A. S. S., J. Lee H., Lee J.-C., Hong S. M., Hwang S. S., and Koo C. M., Novel Polysilsesquioxane Hybrid Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1277-1283, **2014**.
33. Lu Q., Dong L., Chen L., Fu J., Shi L., Li M., Zeng X., Lei H., and Zheng F., Inorganic-organic Gel Electrolytes with 3D cross-linking Star-shaped Structured Networks for Lithium Ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 393, 124708, **2020**.
34. Liu B., Huang Y., Cao H., Zhao L., Huang Y., Song A., Lin Y., Li X., and Wang M., A Novel Porous Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (acrylonitrile-polyhedral oligomeric silsesquioxane) with High Performances for Lithium-ion Batteries, *Journal of Membrane Science*, 545, 140-149, **2018**.
35. Liu B., Huang Y., Huang Y., Deng X., Song A., Lin Y., Wang M., Li X., Wu Y., and Cao H., A Novel Porous Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (acrylonitrile-maleic anhydride) Composite by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for Lithium-ion Batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 49, 1167-1179, **2019**.
36. Yue L., Ma J., Zhang J., Zhao J., Dong S., Liu Z., Cui G., and Chen L., "All solid-state Polymer Electrolytes for High-performance Lithium ion Batteries," *Energy Storage Materials*, 5, pp. 139-164, **2016**.
37. Wang S. and Min K., Solid Polymer Electrolytes of Blends of Polyurethane and Polyether Modified Polysiloxane and Their Ionic Conductivity, *Polymer*, 51, 2621-2628, **2010**.
38. Rodrigues L. C., Silva M. M., Smith M. J., Gonçalves A., and Fortunato E., Preparation and Characterization of Hybrid Oxyethylene/siloxane Electrolyte Systems, *Electroanalysis*, 25, 515-522, **2013**.
39. Cznotka E., Jeschke S., Vettikuzha P., and Wiemhöfer H.-D., Semi-interpenetrating Polymer Network of Poly (methyl methacrylate) and Ether-modified Polysiloxane, *Solid State Ionics*, 274, 55-63, **2015**.
40. Chinnam P. R., Zhang H., and Wunder S. L., Blends of Pegylated Polyoctahedralsilsesquioxanes (POSS-PEG) and Methyl Cellulose as Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Electrochimica Acta*, 170, 191-201, **2015**.
41. Lu Q., Fu J., Chen L., Shang D., Li M., Xu Y., Jia R., Yuan S., and Shi L., Polymeric Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Ionic Liquids Based Solid Polymer Electrolytes for Lithium ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 414, 31-40, **2019**.
42. Shim J., Kim D.-G., Kim H. J., Lee J. H., and Lee J.-C., Polymer Composite Electrolytes Having Core-shell Silica

- fillers with anion-trapping boron moiety in the shell layer for all-solid-state Lithium-ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 7690-7701, **2015**.
43. Ren C., Liu M., Zhang J., Zhang Q., Zhan X., and Chen F., Solid-state Single-ion Conducting Comb-like Siloxane Copolymer Electrolyte with Improved Conductivity and Electrochemical Window for Lithium Batteries, *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 45848, **2018**.
44. Puthirath A. B., Patra S., Pal S., Manoj M., Balan A. P., and Jayalekshmi S., Transparent Flexible Lithium ion Conducting Solid Polymer electrolyte, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 11152-11162, **2017**.
45. Li Y.-J., Fan C.-Y., Zhang J.-P., and Wu X.-L., "A Promising PMHS/PEO Blend Polymer Electrolyte for All-solid-state Lithium ion Batteries," *Dalton transactions*, 47, 14932-14937, **2018**.
46. Pan Q., Smith D. M., Qi H., Wang S., and Li C., Hybrid Electrolytes with Controlled Network Structures for Lithium Metal Batteries, *Adv. Mater*, 27, 5995-6001, **2015**.
47. Jung J.-W., Cho S.-H., Nam J. S., and Kim I.-D., Current and Future Cathode Materials for Non-aqueous Li-air (O₂) Battery Technology—A Focused Review, *Energy Storage Materials*, 24, 512-528, **2020**.
48. Crowther O., Meyer B., Morgan M., and Salomon M., Primary Li-air Cell Development, *Journal of Power Sources*, 196, 1498-1502, **2011**.
49. Zou X., Liao K., Wang D., Lu Q., Zhou C., He P., Ran R., Zhou W., Jin W., and Shao Z., Water-proof, Electrolyte-non-volatile, and Flexible Li-air Batteries Via O₂-permeable Silica-aerogel-reinforced Polydimethylsiloxane External Membranes, *Energy Storage Materials*, 27, 297-306, **2020**.
50. Ruan Y., Sun J., Song S., Yu L., Chen B., Li W., and Qin X., A Perfluorocarbon-silicone Oil Oxygen-selective Membrane for Ambient Operation of Aprotic Li-air Batteries, *Electrochemistry Communications*, 96, 93-97, **2018**.
51. Hong J.-H., Kim J. W., Kumar S., Kim B., Jang J., Kim H.-J., Lee J., and Lee J.-S., Solid Polymer Electrolytes from Double-comb Poly (methylhydrosiloxane) Based on Quaternary Ammonium Moiety-containing Crosslinking System for Li/S Battery, *Journal of Power Sources*, 450, 227690, **2020**.
52. Yang Y., Wang W., Li L., Li B., and Zhang J., Stable Cycling of Li-S Batteries by Simultaneously Suppressing Li-dendrite Growth and Polysulfide Shuttling Enabled by a Bioinspired Separator, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 3692-3700, **2020**.

واژه‌های کلیدی:

غشاهای پلیمری،
حلال مشتق زیستی،
جداسازی فاز ناشی از
غیرحلال،
ساخت غشا،
افزایش مقیاس

پلیمرها و حلال‌های مورد استفاده در ساخت غشا: مروری متمرکز بر توسعه پایدار غشا

فرزاد مهرجو*

گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، مرکز آموزش عالی کاشمر، کاشمر، ایران

چکیده ...

فناوری غشایی به دلیل سهولت نسبی در ساخت و بهره‌برداری، نرخ‌گزینش‌پذیری بالا و عدم احیای جاذب، یک دهه در جداسازی مایع و گاز مورد استفاده شده است. غشاها را می‌توان بر اساس ماده سنتز طبقه‌بندی کرد و به غشاهای آلی (پلیمری) و غیرآلی تقسیم می‌شوند. روش‌های مختلفی برای ساخت غشاهای پلیمری با روش جداسازی فاز ناشی از حلال (Nonsolvent Induced Phase Separation) که یکی از پرکاربردترین آن‌ها است، استفاده شده است. در NIPS، یک حلال یا مخلوط حلال برای حل کردن یک پلیمر یا مخلوط پلیمری مورد نیاز است. N متیل ۲ پیرولیدین (N-methyl-2-pyrrolidone)، دی‌متیل استامید (Dimethylacetamide)، دی‌متیل فرمامید (Dimethylformamide) و سایر حلال‌های مشتق شده از نفت معمولاً برای حل کردن برخی از پلیمرهای نفتی استفاده می‌شوند. با این حال، این اجزا ممکن است اثرات منفی بر محیط‌زیست و سلامت انسان داشته باشند. بنابراین، استفاده از اجزای سبزتر و کمتر سمی برای افزایش پایداری ساخت غشا از اهمیت بالایی برخوردار است. ساختار شیمیایی غشاها تحت تأثیر استفاده از حلال‌ها، پلیمرهای مختلف یا تفاوت در مقیاس ساخت قرار نمی‌گیرد. از سوی دیگر، ساختار منافذ غشا و زبری سطح می‌تواند به دلیل تفاوت در نرخ‌های انتشار مرتبط با انتشار حلال‌ها/کامک حلال‌های مختلف در غیرحلال و با تفاوت در زمان تبخیر تغییر کند. بنابراین، در این بررسی، حلال‌ها و پلیمرهای دخیل در فرایند ساخت غشاها پیشنهاد شده‌اند که با جایگزین‌های سبزتر/کمتر سمی جایگزین شوند. روش‌ها و امکان‌سنجی تولید غشای پلیمری سبز نیز مورد بررسی قرار گرفت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mehrjo@kashmar.ac.ir

۱ مقدمه

فناوری غشایی به دلیل سهولت نسبی در ساخت و بهره‌برداری، نرخ‌گزینش‌پذیری بالا و عدم احیای جاذب، یک دهه در جداسازی مایع و گاز مورد استفاده قرار گرفته است. به‌طور خاص، غشاها نقش مهمی را در نمک‌زدایی، تصفیه آب و کاربردهای صنایع غذایی و دارویی ایفا کرده‌اند. غشاها را می‌توان بر اساس ماده سنتز طبقه‌بندی کرد و به غشاهای آلی (پلیمری) و غیرآلی تقسیم می‌شوند. غشاهای آلی آن‌هایی هستند که از پلیمرهای مصنوعی مبتنی بر نفت، از جمله پلی‌سولفون (Polysulfone)، پلی‌اتر سولفون (Polyethersulfone) و پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (Polyvinylidene Fluoride) ساخته شده‌اند. در حالی که غشاهای معدنی شامل سرامیک، غربال مولکولی کربن، زئولیت، سیلیس بی‌شکل (Amorphous) و غیره هستند. اکثر غشاهای صنعتی از پلیمرهای مصنوعی یا طبیعی تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، مقادیر قابل توجهی از حلال‌های آلی در طول ساخت غشا برای انحلال پلیمر استفاده می‌شود [۱]. حلال‌های مرسوم مشتق از نفت بوده، شامل دی‌متیل‌فرمامید (Dimethylformamide)، N-متیل ۲ پیرولیدین (NMP) و دی‌متیل-استامید (DMAC) هستند. با این حال، این جز به‌طور قابل توجهی مانع از پایداری غشاها می‌شود. به‌طور خاص، حلال‌های مرسوم مورد استفاده در مراحل سنتز و پس از سنتز می‌توانند تأثیر منفی بر ایمنی عملیاتی و هزینه‌ها، محیط‌زیست و سلامت انسان داشته باشند [۲-۴]. حلال‌ها به دلیل خطراتی که دارند نیاز به اقدامات کنترلی تخصصی دارند. بنابراین، نیاز به حلال‌ها و پلیمرهای سبزتر، سمیت کم و پایداری، تحقیقات قابل توجهی را در مورد پردازش مواد اولیه تجدیدپذیر برای به دست آوردن مولکول‌های بنیادی و محصولات نهایی پایین‌دستی برانگیخته است. توسعه و استفاده از حلال‌های سبز به بازار جهانی حلال‌ها که حدود ۲۰ میلیون تن متریک و میلیاردها دلار بوده است، این امکان را می‌دهد تا با اهداف توسعه پایدار سازمان ملل متحد برای سال ۲۰۳۰، مانند ادغام پلیمرهای سبز مطابقت داشته باشد [۵-۷]. استفاده از اجزای تجدیدپذیر مشتق‌شده از زیست‌توده، که با کاربردهای غذایی رقابت نمی‌کند، هم خواسته‌های مصرف‌کننده و هم تقاضاهای قانونی را با توجه به پایداری برآورده می‌کند.

این تحقیق به بررسی پیشرفت‌ها در توسعه و عملکرد پایدار غشا پرداخته است. به‌طور خاص، این پیشرفت‌ها برای غشاهای پلیمری از نظر روش‌های جداسازی فاز، پلیمرها و حلال‌ها به دلیل استفاده رایج آن‌ها مورد بحث قرار گرفته است. علاوه بر ساخت غشا، ارزیابی برهم‌کنش‌های پلیمر-حلال، میزان پایداری

و روش‌های افزایش مقیاس جنبه‌های حیاتی هستند که مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲ ساخت غشا

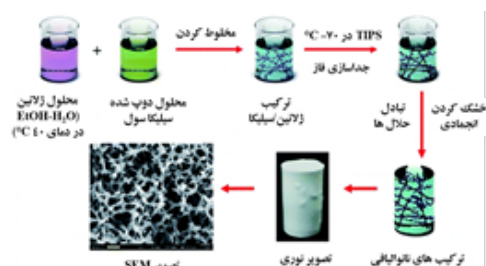
۲-۱ روش‌های ساخت

۲-۱-۱ پلیمری شدن سطحی

در حالی که شیوه‌های جداسازی فاز به‌طور گسترده برای ساخت غشاهای ریزصافش (Microfiltration)، فراصافش (Ultrafiltration) و نانوصافش (Nanofiltration) استفاده می‌شود، روش استاندارد طلایی برای اسمز معکوس (Reverse Osmosis) و برای غشاهای نانوصافش (NF) کامپوزیت لایه نازک، پلیمری شدن سطحی است. توسعه غشاهای پلی‌آمیدی بسیار نازک از طریق پلیمری شدن سطحی دستاوردی پیشگامانه بود که پایه و اساس غشاهای نمک‌زدایی تجاری نوین را ایجاد کرد. انتشار آمین به محلول آلی با کلرید آسیدیل یا سایر مونومرهای بسیار واکنش‌پذیر منجر به تشکیل غشای پلیمری متراکم می‌شود. غشای حاصل غشای کامپوزیت لایه نازک نامیده می‌شود. همان‌طور که لایه غشایی رشد می‌کند، در نهایت انتشار آمین را محدود می‌کند، بنابراین لایه فعال را به ضخامت بین ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر محدود می‌کند. از رایج‌ترین مونومرهای مورد استفاده برای غشاهای نانوصافش (NF) می‌توان به پیرازین و تری‌مزوئیل‌کلرید (Trimesoyl Chloride) اشاره کرد. در حالی که TMC در غشاهای اسمز معکوس (RO) نیز استفاده می‌شود، پیرازین نسبت به ام-فنیل‌دی‌آمین (m-phenyldi-amine) که در غشاهای اسمز معکوس (RO) استفاده می‌شود حجم کمتری دارد و برای دادن خواص جداسازی انتخابی به غشاهای نانوصافش (NF) حیاتی است. از آنجایی که لایه پلیمری شدن سطحی بسیار نازک است، بر روی غشاهای فراصافش (UF) انجام می‌شود. بنابراین غشا بدون نقص تشکیل می‌شود و در هنگام صافش مبتنی بر فشار دارای تقویت ساختاری است. شکل کلی برای فرایند پلیمری شدن سطحی عمومی برای غشاهای کامپوزیت لایه نازک (Thin Film Composite) در شکل ۱ نشان داده شده است [۱].

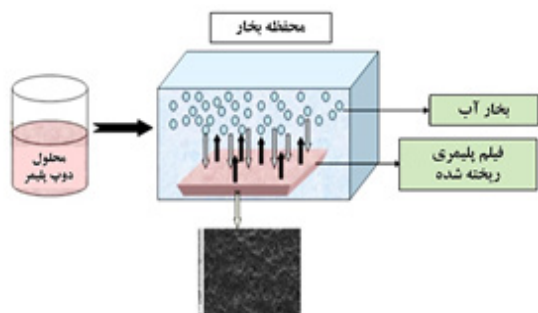
۲-۱-۲ روش‌های جداسازی فاز

غشاها معمولاً از مواد پلیمری [۹، ۱۰]، سرامیک [۱۱، ۱۲]، فولاد ضدزنگ [۱۳، ۱۴] و مواد هیبریدی [۱۵] تشکیل می‌شوند. از این میان، غشاهای پلیمری به دلیل نرخ‌گزینش‌پذیری بالا، سهولت نسبی عملیات و تغییرات ویژگی‌های سطح و گستره وسیع مطالعات، محبوب‌ترین هستند [۱۶]. بنابراین، این بحث بر روی

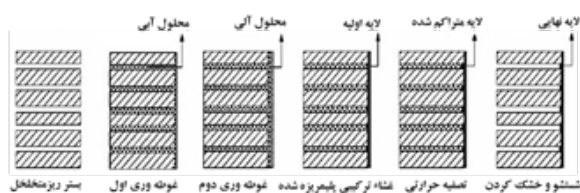


شکل ۳ فرایند جداسازی فاز ناشی از دما (TIPS) [۲۴].

پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) برای تقطیر غشایی استفاده کرد و به این نتیجه رسید که عامل اصلی مؤثر بر ساختار غشا، سرعت تبلور PVDF در طول فرایند اختلاط زدایی مایع-مایع است. به‌طور جداگانه، جداسازی فاز ناشی از دما (TIPS) فرایند وارونگی فاز است، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، محلول دوپ از پلیمرها و حلال‌ها در دمای نزدیک به نقطه ذوب پلیمر تهیه می‌شود و متعاقباً به فیلم ریخته، تا دمای پایین‌تری خنک شود. در طول تغییر دما، جداسازی فاز اتفاق می‌افتد و فیلم جامد تشکیل می‌شود. در حالی که غشاهای ساخته شده با استفاده از NIPS معمولاً از سامانه‌های سه‌تایی هستند، TIPS را می‌توان برای سامانه‌های دو تایی استفاده کرد و در نتیجه فرایند را ساده می‌کند. با این حال، دمای مورد نیاز می‌تواند TIPS را به‌عنوان روش ساختی با انرژی بیشتر محدود کند [۲۳]. مبارکی و همکاران [۳] از TIPS همراه با اتصال عرضی برای تهیه غشاهای متخلخل پلی‌وینیل‌الکل (Polyvinylalcohol) استفاده کردند. در این مطالعه، آب برای حل PVA برای جلوگیری از استفاده از حلال‌های آلی انتخاب شد. غشاهای حاصل منافذ سلولی متصل را در سراسر سطح مقطع غشاها نشان دادند. با این حال، به دلیل استفاده از آب به‌عنوان حلال و رطوبت بیشتر، ساختار منافذ باز (بزرگ‌تر از ۱۰ میکرومتر) به جای لایه پوستی بدون نقص به دست آمد. جداسازی فاز ناشی از بخار (VIPS)، روش دیگری برای ساخت غشاهای متخلخل است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، محلول

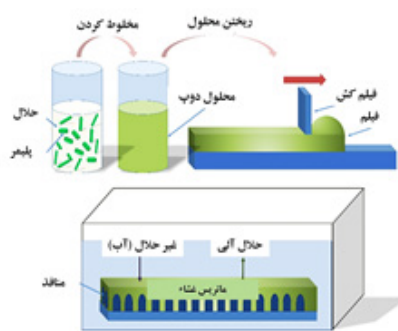


شکل ۴ فرایند جداسازی فاز ناشی از بخار (VIPS) [۲۵].

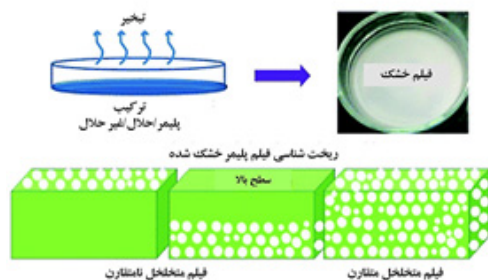


شکل ۱ طرح‌واره آماده‌سازی پلیمری شدن سطحی غشا TFC [۱].

غشاهای پلیمری و روش‌های ساخت مبتنی بر جداسازی فاز آن‌ها تمرکز دارد. یعنی، این روش‌ها شامل جداسازی فاز ناشی از غیرحلال (NIPS)، جداسازی فاز ناشی از دما (Temperature Induced Phase Separation)، جداسازی فاز ناشی از بخار (Vapor Induced Phase Separation) و جداسازی فاز ناشی از تبخیر حلال (Evaporation Induced Phase Separation) است. هر روش جداسازی فاز بر اساس چندین مطالعه تعریف و مورد بحث قرار می‌گیرد و با توجه به مزایا و معایب مقایسه می‌شوند. جداسازی فاز ناشی از غیرحلال (NIPS) روش مرسوم برای ساخت غشاهای پلیمری متخلخل است، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است. منافذ تشکیل دهنده و سایر مواد افزودنی که بر تشکیل غشا تأثیر می‌گذارند نیز ممکن است در محلول گنجانده شوند [۱۷، ۱۸]. سپس محلول دوپ به‌عنوان فیلم مایع روی بستر، معمولاً صفحه شیشه‌ای یا بستر پلیمری، ریخته می‌شود. سپس فیلم مایع روی بستر در حمام غیرحلال انعقادی مانند آب در بیشتر موارد غوطه‌ور می‌شود. پس از آن، وارونگی فاز به‌عنوان تبادل حلال در فیلم با غیرحلال رخ می‌دهد [۱۹]. این فرایند منجر به تشکیل غشای پلیمری نامتقارن با لایه انتخابی متراکم و زیرلایه حمایتی متخلخل می‌شود. این دو لایه عملکرد متفاوتی دارند. لایه انتخابی به دلیل حذف اندازه یا بار، گزینش جداسازی غشاها را فراهم می‌کند، در حالی که لایه پشتیبانی متخلخل استحکام و پایداری مکانیکی را در زیر لایه انتخابی فراهم می‌کند [۲۰]. پاکلیرو و همکاران [۲۱] از NIPS برای تهیه غشاهای



شکل ۲ فرایند شکل‌دهی جداسازی فاز ناشی از غیرحلال [۲۲].



شکل ۵ جداسازی فاز ناشی از تبخیر حلال (EIPS) [۲۷].

قطرات آب رخ داده، لایه‌های پلیمری متخلخل را تشکیل می‌دهند. بنابراین، محتوای آب بر ریخت‌شناسی منافذ در سطح غشا تأثیر می‌گذارد. متوسط اندازه منافذ غشاهای به دست آمده همراه با محتوای آب افزایش یافت. مزایا و معایب چهار روش اصلی مبتنی بر جداسازی فاز در جدول ۱ خلاصه شده است. توجه به این نکته مهم است که در حالی که تمام این روش‌های جداسازی فاز، محلول دوپ را از مایع به جامد تبدیل می‌کنند، اکثر روش‌های جداسازی فاز انتقال جرم هستند. فرایندها، در حالی که TIPS به تنهایی مبتنی بر انتقال حرارت است. در حالی که سایر فرایندها تفاوت‌های قابل توجهی دارند، مهم است که VIPS و EIPS را متمایز کنیم. اول، عملکردها متفاوت است؛ جداسازی فاز به صورت بخار در VIPS در فیلم محلول پلیمری پخش می‌شود. در EIPS، فیلم محلول در اصل سامانه مخلوط پلیمر/حلال/غیرحلال همگن است و تبخیر حلال باعث جداسازی فاز می‌شود. علاوه بر این، نیروی محرکه جداسازی فاز در VIPS، انتشار بخار غیرحلال در فیلم محلول است. در حالی که، انتشار حلال و غیرحلال از فیلم مایع پلیمر-حلال-غیرحلال مسئول جداسازی فاز در EIPS هستند [۲۷، ۲۹].

جدول ۱ مقایسه چهار روش جداسازی فاز [۳۰].

[۲۷] EIPS	[۳۲، ۲۸] VIPS	[۳۱] TIPS	[۱۶] NIPS	
انتقال جرم	انتقال جرم	انتقال حرارت	انتقال جرم	اساس
پلیمر-حلال-غیرحلال	پلیمر-حلال-غیرحلال (بخار)	پلیمر-حلال	پلیمر-حلال-غیرحلال	اجزاء
تکرارپذیری خوب	بلورش، فرایند تشکیل ملایم	کنترل آسان، ساختار یکنواخت، تکرارپذیری خوب	ساختار متخلخل متنوع، گزینش‌پذیری بالا، دمای عملیات پایین	مزایا
یافتن حلال‌ها و غیرحلال‌های مناسب مورد استفاده در EIPS مشکل است.	بسیاری از عوامل عملیات، مصرف انرژی	مصرف انرژی بالا، نیاز به حلال‌ها؛ وزن مولکولی کم، نقطه جوش بالا، فراریت کم، امتزاج‌پذیری بالا با پلیمرها، پایداری حرارتی	بسیاری از عوامل عملیاتی، ساختارهای منفذی انگشت‌مانند استحکام مکانیکی خوبی ندارند.	معایب

دوپ تهیه و به فیلم مایع ریخته شده که سپس در محفظه بخار در معرض اتمسفر بخارات غیرحلال قرار می‌گیرد. در حالی که از نظر روش مشابه NIPS است، جداسازی فاز با انتقال بخار آب به داخل فیلم اتفاق می‌افتد، در حالی که حلال در بخار پخش می‌شود و لایه غشایی جامد تشکیل می‌دهد.

ژائو و همکاران [۲۶] استفاده از VIPS را برای تهیه غشاهای متخلخل پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) مورد مطالعه قرار دادند. زمانی که دمای بخار ۶۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۰ درصد برای ۲۰ دقیقه زمان قرار گرفتن در معرض بود، غشاها ساختار سلولی را نشان دادند. برخلاف NIPS، که در آن فیلم مایع دوپ در حمام غیرحلال غوطه‌ور می‌شود، فیلم مایع دوپ در طول VIPS در معرض غیرحلال فاز بخار قرار گرفت، که فرایند جداسازی فاز را به تأخیر انداخت و منجر به ساختار غشای سلولی شد [۲۶]. مشخص شد که استحکام مکانیکی افزایش یافته است، زیرا ساختارهای سلولی پیوسته بودند [۲۶]. در روش جداسازی فاز ناشی از تبخیر حلال (EIPS)، که در شکل ۵ نشان داده شده است، محلول همگن با حل کردن پلیمر در مخلوط حلال و غیرحلال که در آن حلال فراریت بالاتری نسبت به غیرحلال دارد، تهیه شد. از طریق تبخیر حلال، جداسازی فاز رخ داده، مخلوط کردن سامانه پلیمر-حلال-غیرحلال اتفاق می‌افتد و در نتیجه فیلم متخلخل ایجاد می‌شود. ساختارهای منفذی را می‌توان با تغییر ترکیب محلول‌های پلیمر-حلال-غیرحلال کنترل کرد [۲۷].

ساموئل و همکاران [۲۸] استفاده از EIPS را برای ساخت غشاهای پلی‌متیل متاکریلات (Polymethylmethacrylate) در حلال تتراهیدروفوران (Tetrahydrofuran) با آب به‌عنوان غیرحلال بررسی کردند. در طول تبخیر سریع حلال، تراکم

مکانیکی را فراهم می‌کند [۱۶]. PES از نظر ساختاری مشابه PSF با پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب است [۴۱]. علاوه بر این، گروه‌های اتر در ساختار PES امکان تغییرات شیمیایی آسان‌تر را در مقایسه با PSF فراهم می‌کنند [۳۹-۴۱]. به طور جداگانه، PVDF مقاومت شیمیایی، مقاومت حرارتی و استحکام مکانیکی بالایی از خود نشان می‌دهد، اگرچه به طور قابل توجهی آب‌گریز است [۴۲]. آب‌گریزی PVDF امکان استفاده در تقطیر غشایی را فراهم می‌کند [۴۳، ۴۴]. علاوه بر این، برای اینکه غشاها در تصفیه آب استفاده شوند، اصلاح سطح برای افزایش آب‌دوستی غشاها ضروری است [۴۵]. جدای از پلیمرهای معمولی، عمدتاً مبتنی بر نفت، تحقیقاتی قابل توجهی در توسعه و ارزیابی پلیمرهای پایدار انجام شده است. به عنوان مثال، سلولز [۴۶]، پلی‌لاکتیک اسید (Polylactic Acid) [۴۷]، الیاف بامبو، کیتوسان (Chitosan)، و غیره [۴۸-۵۲]. پلیمرهای سبز برای به حداقل رساندن استفاده از پلیمرهای مشتق‌شده از نفت و برآوردن الزامات عملکرد غشاها مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵۳-۵۵]. این پلیمرها از محصولات طبیعی مشتق می‌شوند که به طور قابل توجهی ردپای کربن در فرایند تولید را کاهش می‌دهند [۵۶]. کیتوسان پلی‌ساکارید است؛ پلیمری که از استیل‌زدایی کیتین به دست می‌آید [۵۷، ۵۸]. دارای مزایای بی‌شماری از جمله در دسترس بودن تجاری، سازگار با محیط‌زیست و پایداری شیمیایی و حرارتی، زیست‌تخریب‌پذیری و استحکام مکانیکی خوب است. با این حال، یافتن حلالی که بتواند کیتوسان را حل کند، چالش برانگیز است [۵۹-۶۲]. اسیداستیک معمولاً برای کاهش pH محلول کیتوسان استفاده می‌شود که حلالیت کیتوسان را در محلول افزایش می‌دهد [۶۳، ۶۴]. با این حال، اسیداستیک حلال خطرناکی در نظر گرفته می‌شود [۶۴، ۶۵]. روش دیگر، سوئی و همکاران [۶۶] از مایع یونی، ۱-اتیل-۳-متیلیمیدازولیوم استات (Ethyl-3-me-1-thylimidazolium)، به منظور حل کردن کیتوسان و تهیه غشا استفاده کردند. غشاها به دست آمده دارای سطح صاف و بدون پیچش و استحکام کششی قوی تا ۲۴ مگاپاسکال بودند که تأیید می‌کند مایع یونی توانایی استفاده به عنوان جایگزینی برای اسیداستیک برای ریخته‌گری غشاها را دارند. فونگ و همکاران [۴۸] استفاده از پلی‌لاکتیک اسید (PLA) و الیاف بامبو را به عنوان مواد پشتیبان غشا بررسی کردند. PLA پلی‌استری است که از زیست‌توده به دست می‌آید و زیست‌تخریب‌پذیر است. با این حال، پایداری حرارتی پایین و استحکام مکانیکی اندک مانع استفاده از PLA شد. سپس الیاف بامبو برای افزایش پایداری مکانیکی ماتریس PLA معرفی شد

از جدول ۱ و تحقیقاتی گذشته، مشهود است که NIPS را می‌توان برای تولید ریخت‌شناسی منافذ مختلف، به دلخواه استفاده کرد. در واقع، NIPS به عنوان روش غالب برای ساخت غشاهای پلیمری در نظر گرفته شده و به طور گسترده در تحقیقاتی گذشته استفاده شده است [۲۳]. بنابراین، NIPS به عنوان روش ساخت اصلی برای بحث در این تحقیق انتخاب شد. در نتیجه متغیرها را به حداقل رسانده و بر بررسی پلیمرها و حلال‌های سبزتر/کمتر سمی برای این روش تمرکز شده است.

۲-۲ مواد NIPS

۲-۲-۱ پلیمرها

در ساخت غشاهای پلیمری از حلال‌های آلی در همه کاربردها استفاده شده است، در حالی که پلیمرها در کاربردهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. پلیمرهای معمولی مانند سلولز استات (Cellulose Acetate)، پلی‌سولفون (PS)، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌آمید (PA) و پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) در کاربردهای مختلف، ریزصافش (MF)، فراصافش (UF)، نانو صافش (NF) و اسمز معکوس (RO) و غیره مطالعه شده‌اند. سلولز استات (CA) پلیمر رایج برای ساخت غشاهای MF، UF و RO؛ PES، PSF و PVDF معمولاً برای ساخت غشاهای UF و MF استفاده می‌شوند. گزارش شده است که PA غشاهای مورد استفاده در تمام کاربردهای ذکر شده در بالا را توسعه می‌دهد. CA پلیمری است که معمولاً در ساخت غشا استفاده می‌شود و تحقیقات گسترده‌ای روی آن انجام شده است. CA را می‌توان برای تهیه غشاهای ریزصافش (MF) [۳۳]، فراصافش (UF) [۳۴، ۳۵]، نانو صافش (NF) [۳۶] و اسمز معکوس (RO) [۳۷] استفاده کرد و معمولاً برای کاربردهای تراکافت (Dialysis) استفاده شده است [۳۸]. برخلاف سایر پلیمرهای معمولی، CA از سلولز به دست می‌آید که می‌تواند از منابع طبیعی به دست آید و زیست‌تخریب‌پذیر (Biodegradable) در نظر گرفته شود. از آنجایی که سلولز نامحلول است، با انیدریداستیک و اسیداستیک پردازش می‌شود تا CA را تشکیل دهد [۲۳]. با این حال، CA دارای چندین معایب مانند مقاومت شیمیایی کم، مقاومت حرارتی و مقاومت مکانیکی است [۱۶]. به این ترتیب، افزودن مواد افزودنی یا اصلاحات سطحی اغلب برای بهبود خواص غشاهای CA مورد نیاز است [۳۵، ۳۹، ۴۰]. PSF یکی از برجسته‌ترین پلیمرهایی است که در ساخت غشا استفاده می‌شود. محبوبیت PSF تنها به دلیل در دسترس بودن تجاری آن نیست، بلکه به دلیل سهولت پردازش آن است. PSF شرایطی از جمله از مقاومت حرارتی نسبتاً بالا، مقاومت شیمیایی و استحکام

نشان داد متیل لاکتات توانایی انحلال پلی اتریپید (PEI) را دارد، بررسی کردند. با این حال، آزمایش‌ها متعاقباً نتوانستند از این تصور حمایت کنند. غشاهای تهیه‌شده با متیل لاکتات دارای چندین نقص و مشکلات کیفی مانند ناهمگنی، حفره‌های کوچک ظاهر شده در سطح و نفوذپذیری آب متفاوت، هستند [۷۱]. علاوه بر این، متیل لاکتات نمی‌تواند طیف وسیعی از پلیمرها را حل کند.

۲-۲-۲-۲ تری‌اتیل فسفات (TEP)

تری‌اتیل فسفات (TEP) به‌عنوان کاتالیزور صنعتی در صنعت کشاورزی استفاده می‌شود. TEP به‌دلیل سمیت کم، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی [۴۲] می‌تواند به‌عنوان جایگزینی برای حلال‌های سنتی در نظر گرفته شود. وانگ و همکاران [۷۳] با استفاده از TEP به‌عنوان حلال، غشاهای ورقه‌ای مسطح پلی‌وینیلیدین دی‌فلورید (PVDF) و غشای لیف توخالی را تهیه کردند. مطالعات آن‌ها نشان داد که وقتی TEP به‌عنوان حلال برای مخلوط‌های پلیمر کمی استفاده می‌شود، تأخیر در جداسازی فاز مشاهده شده، در نتیجه غشاهای خالی اسفنج‌مانند تشکیل می‌شوند. غشاهای اسفنج‌مانند در مقایسه با محدوده شار غشاهای انگشت‌مانند باعث شار کم می‌شوند. تائو و همکاران [۷۴] غشاهای PVDF را با استفاده از دی‌متیل فراماید (DMF)، تری‌متیل فسفات (Trimethylphosphate)، هگزامتیل فسفورامید (Hexamethylphosphoramide) و TEP با وارونگی فاز، ساختند و عملکرد غشا حاصل را ارزیابی کردند. مشاهده شد که غشاهای تهیه‌شده با استفاده از TEP کمترین کاهش شار، بالاترین خلوص آب و کمترین دفع پروتئین را در مقایسه با سایر غشاهای نشان دادند. این روند عمدتاً به اندازه منافذ بزرگ‌تر و فشردگی کمتر غشاهای PVDF/TEP در مقایسه با غشاهای دیگر نسبت داده شد. مطالعه نشان داد که TEP می‌تواند برای تهیه غشاهای ریزصافش PVDF استفاده شود. با این حال، استحکام مکانیکی ضعیف غشاهای حاصل به عامل محدودکننده برای استفاده از TEP تبدیل شد. چانگ و همکاران [۷۵] همچنین از TEP برای ساخت غشاهای لیف توخالی PVDF برای تقطیر غشایی استفاده کردند. بدون مواد افزودنی، غشاها شار ۲۰ کیلوگرم بر مترمربع در ۶۰ درجه سانتی‌گراد با دفع ۹۹/۹۹ درصد NaCl را نشان دادند. با این حال، استحکام مکانیکی غشا به‌خطر افتاد. متعاقباً TEP در حمام انعقادی معرفی شد که مقدار TEP مورد استفاده را افزایش داد. کارخانچی و همکاران [۷۶] TEP را برای تهیه غشاهای لیف توخالی پلی‌وینیلیدین دی‌فلورید-کو-کلروتری فلورواتیلن (PVDF-

که به‌عنوان پشتیبان غشایی مورد بررسی قرار گرفت. از نظر دستور پخت بهینه، ماتریس پشتیبانی غشا استحکام کششی قابل مقایسه با پشتیبانی غشای تجاری و همچنین نفوذ آب بالاتری را ارائه می‌دهد.

۲-۲-۲-۲ حلال‌ها

در NIPS، حلال‌ها نقش اساسی در شکل دادن به ریخت‌شناسی غشاها و حتی تحت تأثیر قرار دادن خواص و عملکرد دارند [۱۶]. در طول ساخت غشا، مقادیر زیادی از حلال‌های آلی سنتی استفاده می‌شود [۱]. حلال‌های سنتی مورد استفاده در سنتز غشا، از جمله دی-متیل فراماید (DMF)، N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)، دی‌متیل استامید (DMAc)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و تتراهیدروفوران (THF)، بالقوه شرایط خطرناک بودن را دارند. حلال‌های سنتی مشتق‌شده از نفت می‌توانند بسیار قابل اشتعال، تحریک‌کننده و حتی دارای سمیت تولیدمثلی باشند [۶۷-۶۹]. حلال‌ها به‌دلیل خطراتی که دارند نیاز به اقدامات کنترلی تخصصی هستند. علاوه بر سمیت بالای حلال‌های مورد استفاده در فرایندهای ساخت غشای پلیمری [۱]، مصرف انرژی برای حذف یا بازیافت حلال‌ها از آب قابل توجه است [۷۰]. در حالی که حلال‌های مشتق‌شده از نفت به‌طور سنتی در ساخت غشا استفاده می‌شوند، حلال‌های سبزتر/کم‌سمیت به‌دلیل کاهش تأثیراتشان بر سلامت انسان و محیط‌زیست جلب توجه کرده‌اند [۱]. همان‌طور که جهان به سمت پایه تولید مشتق‌شده زیستی پیش می‌رود، انتظار می‌رود فرصت‌ها برای حلال‌های کم‌خطر جدید و مشتق‌شده زیستی در سراسر جهان افزایش یابد. اخیراً حلال‌های سبز برای ساخت غشا از جمله متیل لاکتات (Methyl Lactate)، تری‌اتیل فسفات (Triethylphosphate)، مایعات یونی، کربنات‌های آلی، Polar Clean، γ -والرولاکتون (γ -valerolactone) و غیره مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲-۲-۲-۲ متیل لاکتات

متیل لاکتات زیست‌تخریب‌پذیر، همه‌کاره است و توانایی حل کردن پودرهای CA را دارد که منجر به محلول دوپ همگن می‌شود [۷۱]. با روش وارونگی فاز، گونزالس و همکاران [۷۱] محلول دوپ پلیمری غشایی با استفاده از CA و متیل لاکتات تولید کردند. غشاهای به‌دست‌آمده با استفاده از فرایند سبز آماده شدند، غشاهای فراصافش (UF) بدون نقص بودند. القاهیم و همکاران [۷۲] متیل-لاکتات را برای ساخت غشاهای پلی اتریپید (Polyetherimide) بر اساس این که پارامتر حلالیت هانسن

لیف توخالی CA استفاده کردند. [EMIM] OAc بیش از SCN [EMIM]SCN با CA تعامل داشت، در حالی که محلول دوپ CA/[EMIM]OAc شبکه در هم تنیده‌تر از محلول دوپ CA/[EMIM]SCN ارائه کردند. بنابراین، سامانه CA/[EMIM]OAc برای ساخت غشاهای CA کاربردی‌تر بود. کولبرن و همکاران [۸۸] همچنین [EMIM]OAc را برای ساخت غشاهای سلولز/نقطه کوانتومی گرافن (Graphene Quantum Dot) بررسی کردند. از آنجایی که حل شدن سلولز در حلال‌های معمولی مشکل است، انحلال سلولز در مایع یونی در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفته شد. در داخل مایع یونی، GQD به طور همگن در غشاهای سلولزی گنجانده شدند که عملکرد غشا را از نظر فعال بودن نور و حسی بهبود بخشید. با این حال، گرانیوی محلول‌های دوپ شده به طور قابل توجهی افزایش یافته است، که این توانایی را دارد که منجر به نقص در سطح غشاها در طول فرایند وارونگی فاز شود. توجه به این نکته مهم است که سنتز مایعات یونی نه تمیز است و نه انرژی کارآمدی دارد. از این رو، هزینه استفاده از مایعات یونی می‌تواند بالا باشد [۷۹]. سمیت مایعات یونی ممکن است به طور قابل توجهی در موجودات و سطوح گرمسیری متفاوت باشد [۷۹، ۹۲]. علاوه بر این، زیست تخریب پذیری مایعات یونی آهسته است [۸۹]. با در نظر گرفتن این دیدگاه‌ها، مایعات یونی ممکن است مناسب در نظر گرفته شوند، اگرچه ممکن است جایگزین‌های «سبز» ایده‌آلی برای حلال‌های معمولی در نظر گرفته نشوند.

۲-۲-۲-۴ کربنات‌های آلی

کربنات‌های آلی به عنوان استرهای اسید کربنیک طبقه بندی می‌شوند و معمولاً به عنوان حلال از جمله کربنات پروپیلن، گلیسرول ۱،۲ کربنات و بوتیلن کربنات استفاده می‌شوند. این حلال‌ها عموماً دارای خواص سبز رنگ، یعنی سمیت کم و زیست تخریب پذیری هستند و در CO₂ فوق بحرانی سنتز می‌شوند [۹۳]. با وجود استفاده در سایر کاربردها، مطالعات روی کربنات‌های آلی به عنوان حلال‌های سبز برای ساخت غشا در حال حاضر محدود است. اخیراً رسول و همکاران [۹۳] از NIPS برای تهیه غشاهای NF از ۱۵ درصد تری استات سلولز (Cellulose Triacetate) در دی‌متیل کربنات (DMC)/NMP و ۱۵ درصد PES در مخلوط حلال PC/NMP با رد بیش از ۹۰ درصد و نفوذ ۱۷/۲ و ۱۰/۸ LMH/bar استفاده کردند. مخلوط کردن حلال‌های سبز با NMP در نسبت ۲:۱ به انحلال پلیمرها کمک کرد و حجم کل حلال خطرناک مورد استفاده را کاهش داد [۹۳].

(co-CTFE) مورد بررسی قرار دادند و آن‌ها را با NMP مقایسه کردند. بر اساس تجزیه و تحلیل نمودار فاز سه گانه و خواص رئولوژی، مشخص شد که جداسازی فاز در سامانه TEP آسان‌تر از سامانه NMP است و گرانیوی سامانه TEP با اضافه شدن آب به آن به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. با این حال، اشاره شد که ضایعات TEP ممکن است منجر به مغذی شدن (-Eutrophi cation) در بدنه‌های آبی شود که ممکن است رشد جلبک‌ها را تحریک و در نتیجه شکوفه‌های جلبکی سمی و تخریب زیستگاه حیوانات و گیاهان آبی را به همراه داشته باشد [۷۶، ۷۸].

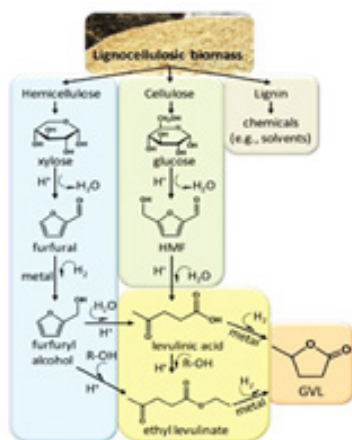
۲-۲-۲-۳ مایعات یونی

مایعات یونی انواع نمک‌های آلی هستند که از کاتیون آلی و آنیون معدنی چنداتمی تشکیل شده‌اند. کاتیون می‌تواند ایمیدازولیوم یا پیریدینیم باشد، در حالی که آنیون می‌تواند هالوژن، تریفلات یا تری فلئوربورات باشد. مایعات یونی به طور گسترده‌ای برای جایگزینی حلال‌های آلی سمی استفاده می‌شوند [۷۹، ۸۱-۷۱] و فشار بخار آن‌ها اغلب ناچیز است [۸۲]. برخی از مایعات یونی (به عنوان مثال، [EMIM][BF₄]) و [BMIM][PF₆] با فشار بخار قابل اندازه گیری، سنتز شده‌اند [۸۴، ۸۳]. علاوه بر این، خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی را می‌توان با تغییر کاتیون‌ها و آنیون‌ها برای برآوردن نیازهای کاربردهای مختلف تغییر داد. مایعات یونی غیرقابل اشتعال هستند و عموماً پایداری حرارتی بالایی دارند [۶۰]. چیچواسکو-کوپزینسکا و همکاران [۸۵] از مایعات یونی ایمیدازولیوم با آنیون‌های آلکیل فلورید در جداسازی CO₂ استفاده کردند و گزارش دادند که غشاهای مایعات یونی پشتیبانی شده پایداری هستند و افزایش طول زنجیره آلکیل باعث کاهش مقادیر نفوذ CO₂ می‌شود. اگر آنیون تری فلئورومتان سولفونات در جداسازی CO₂ استفاده شود، حلالیت CO₂ می‌تواند کمتر باشد. علاوه بر این، غشاهای مایعات یونی پشتیبانی شده را می‌توان در ساخت غشای لیف توخالی استفاده کرد. ژینگ و همکاران [۸۶] از ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات ([BMIM][SCN]) برای تهیه غشاهای CA با ورقه مسطح و لیف توخالی استفاده کرد و آن‌ها را با غشاهای تهیه شده با استفاده از حلال‌های NMP سنتی و استون مقایسه کردند. غشاهای تهیه شده با مایعات یونی ساختار متراکم تری از خود نشان دادند. همچنین گزارش شد که مایعات یونی می‌توانند بازیافت شوند و برای ساخت غشاها مجدداً استفاده شوند. ژینگ و همکاران [۸۷] از ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات ([EMIM]SCN) و ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات ([EMIM]OAc) برای ساخت غشاهای

همی سلولز با آب کافت اسیدی به الکل فورفورال و فورفورال به عنوان واسطه تبدیل می شود. سپس الکل فورفورال با اتانول برای تولید اتیل لوولینات استری می شود [۹۸-۱۰۰]. سلولز به عنوان واسطه به هیدروکسی متیل فورفورال (Hydroxymethylfurfural) تبدیل و سپس از طریق آب کافت اسید به اسید لوولینیک تبدیل می شود [۹۹، ۱۰۰]. هر دو اتیل لوولینات و اسید لوولینیک به گاما-والرولاکتون هیدروژن دار می شوند [۹۸]. رسول و همکاران [۱۰۱] غشاهای را با استفاده از گاما-والرولاکتون و انواع پلیمرهای مختلف، به ویژه استات سلولز (CA) و تری استات سلولز (CTA) آماده کردند. به طور خاص، ۱۵ درصد دوپ CA/GVL و ۱۰ درصد CTA/GVL برای ساخت محلول غشاهای نانوصافش (NF) استفاده شد که ۹۰ درصد رودامین B را به ترتیب در نفوذهای ۱/۸ و ۱۱ LMH/bar رد کردند.

۲-۲-۲-۷ PolarClean و گاما-والرولاکتون به عنوان حلال های کمکی

دوگ و همکاران از PolarClean و گاما-والرولاکتون برای حل کردن PSF در ساخت غشاهای فراصافش (UF) هم به عنوان تنها حلال و هم به عنوان حلال کمکی استفاده کردند. هنگامی که PolarClean به عنوان تنها حلال مورد استفاده قرار گرفت، زمانی که از DMAc برای ریخته گری غشاهای PSF استفاده شد، غشاهایی با ساختارهای منفذی اسفنج مانند تولید شد که با ساختارهای انگشت مانند متفاوت بود [۲۲]. علاوه بر این، ساختار منافذ PSF/PolarClean پس از شستشوی معکوس فرو ریخت، که باعث شد جریان آب پس از شستشوی معکوس کاهش یابد. این موارد بهینه در نظر گرفته نشدند. برعکس، مشخص شد که گاما-والرولاکتون آلون برای ساخت غشاهای PSF مناسب

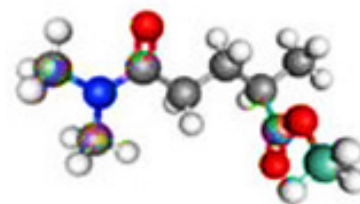


شکل ۷ زیست توده لیگنوسلولزی و مسیرهای واکنش برای تولید گاما-والرولاکتون [۹۸].

۲-۲-۲-۵ Rhodiasolv® PolarClean حلال قطبی محلول در آب، سازگار با محیط زیست و زیست تخریب پذیر است. همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، بدون هیچ خطری هنگام استفاده برای ساخت غشاهای PVDF برای سلامتی گزارش شده است [۹۴، ۹۵] و حلال سبزی است که توسط Solvay Novacare تجاری شده و از ارزش گذاری ۲-متیل گلو تارتونیتریل (MGN) که محصول جانبی سنتز نایلون ۶،۶ است، به دست می آید [۹۶، ۹۷]. به این ترتیب، تولید PolarClean می تواند ردپای کربن را کاهش دهد و اثرات محیط زیستی را به حداقل برساند [۹۶]. حسن کیاده و همکاران [۹۴] از PolarClean برای ساخت غشاهای لیف توخالی PVDF از طریق TIPS استفاده کردند. با این حال، مقدار خروج PolarClean از سامانه PVDF/PolarClean بیشتر از سرعت ورودی آب مشاهده شد. این تفاوت منجر به غشاهای توخالی متراکم با نفوذپذیری کم آب شد. به دلیل امتزاج پذیری بالای PolarClean با آب، جداسازی فاز می تواند تحت تأثیر تغییرات دما و انتشار آب و حلال در طول ساخت غشا قرار گیرد. بنابراین، وجود اثر NIPS در طول فرایند TIPS را نشان می دهد. یونگ و همکاران [۹۵] اثر ترکیبی TIPS-NIPS (N-TIPS) روی سطح غشا در طول فرایند ساخت، همراه با سرعت واکنش فرایند تشکیل غشا را بررسی کردند. با افزایش دمای حمام انعقادی و غلظت پلیمر، جداسازی فاز و ریخت شناسی غشا در درجه اول تحت تأثیر TIPS قرار گرفت. علاوه بر این، لایه های رویی بیش از حد متراکم نیز گزارش شده اند و به یک منفذ ساز، مانند Pluronic F-127، برای بهبود نفوذپذیری آب به هزینه خواص مکانیکی نیاز دارند [۹۵].

۲-۲-۲-۶ گاما-والرولاکتون

گاما-والرولاکتون استر حلقوی ۵ کربنی با ۵ اتم در حلقه است. این حلال، محلول در آب است و می تواند از زیست توده لیگنوسلولزی، به ویژه از همی سلولز و سلولز، مطابق فرایند نشان داده شده در شکل ۷ به دست می آید [۹۸].



شکل ۶ ساختار شیمیایی Rhodiasolv® PolarClean (Meth-yl-5-(Dimethylamino)-2-Methyl-5-Oxopentanoate)

سامانه پلیمر/حلال/غیرحلال و انتشار و نرخ حلال و غیرحلال [۱۰۹-۱۱۱]. این عوامل با هم به مدل‌سازی جنبه‌های ترمودینامیکی و جنبشی سامانه و همچنین درک واضح‌تر فرایند وارونگی فاز کمک می‌کنند.

۳-۱ پارامتر حلالیت هانسن

فعل‌وانفعالات بین اجزای محلول دوپ (به‌عنوان مثال، پلیمر، حلال و غیرحلال) می‌تواند بر رفتار پلیمر در محلول تأثیر بگذارد و پیشرفت وارونگی فاز و پارامترهای حلالیت متقابل می‌تواند برای تعیین این برهم‌کنش‌ها استفاده شود. به‌طور خاص، پارامترهای حلالیت هانسن نیروهای پراکندگی، نیروهای قطبی و پیوند هیدروژنی را برای محاسبه سه پارامتر حلالیت جزئی در نظر می‌گیرند [۱۱۲]. میل ترکیبی پلیمر و حلال که R_a در نظر گرفته می‌شود را می‌توان با استفاده از رابطه (۱) محاسبه کرد، همان‌طور که نشان داده شده است:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2} \quad (1)$$

که در آن δ_d نشان‌دهنده چگالی انرژی از پیوندهای پراکندگی است، δ_p انرژی حاصل از نیروی بین‌مولکولی دوقطبی، و δ_h انرژی حاصل از پیوندهای هیدروژنی است. مقدار R_a کوچک نشان‌دهنده سازگاری مطلوب پلیمر و حلال است [۱۰۳]. به‌عنوان یکی دیگر از مؤلفه‌های نظریه پارامتر حلالیت هانسن، پارامترهای پلیمر و حلال، کره را تشکیل می‌دهند. تفاوت انرژی نسبی (RED) می‌تواند برهم‌کنش بین پلیمر و حلال را توصیف کند و با استفاده از رابطه (۲) قابل محاسبه است:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2)$$

که در آن R_0 نشان‌دهنده شعاع کره پارامتر حلالیت هانسن برای پلیمر است. مقدار RED مساوی یا کمتر از ۱ نشان‌دهنده حلال مناسب برای پلیمر است [۱۰۳].

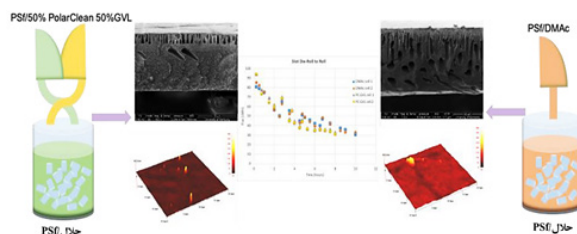
۳-۲ گرانروی محلول دوپ

مشابه پارامتر حلالیت هانسن، گرانروی محلول دوپ به پیوندهای هیدروژنی بین پلیمر و حلال مربوط می‌شود. به این ترتیب، گرانروی را می‌توان برای نظارت بر فرایند اختلاط محلول و تخمین زمان و دمای اختلاط بهینه اندازه‌گیری کرد. در طول اختلاط، گرانروی با پیشرفت انحلال افزایش می‌یابد و زمانی که پلیمر به‌طور کامل در حلال حل شد، به حداکثر مقدار

نیست، زیرا این دوپ به جای لایه‌های جامد در طول جداسازی فازی ناشی از حلال (NIPS) با آب به‌عنوان غیرحلال، لایه‌های ژل‌مانند را تشکیل داد و غشای زیستی تولید نشد [۱۰۲]. از سوی دیگر، تحت مقادیر مساوی PolarClean و گاما-والرولاکتون به‌عنوان مخلوط حلال، مشاهده شد که غشاها دارای خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و عملیاتی مشابهی در مقایسه با غشاها ساخته‌شده با استفاده از حلال مشتق‌شده از نفت، حلال سمی و DMAC هستند [۱۰۳] (که در شکل ۸ نشان داده شده است). با توجه به حلال‌های سبز در این تحقیق، بدیهی است که جایگزین‌های متعددی برای جایگزینی بالقوه حلال‌های سنتی وجود دارد. علاوه بر این، استخراج حلال‌های سبز از منابع مختلف و استفاده بالقوه آن‌ها به‌عنوان مخلوط‌های منفرد یا هم‌حلال، از تطبیق‌پذیری آن‌ها برای کاربردهای غشایی پشتیبانی می‌کند. با توسعه و ارزیابی بیشتر حلال‌های سبز، چشم‌انداز جایگزینی حلال‌های سنتی و غلبه بر محدودیت‌های آن‌ها امکان‌پذیرتر می‌شود و در نتیجه خطرها و اثرات محیط‌زیستی ساخت غشا کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، اشکالات و نگرانی‌هایی در مورد استفاده از حلال‌های سبز وجود دارد. به‌عنوان مثال، قیمت بسیاری از حلال‌های سبز بالاتر از حلال‌های مشتق‌شده از نفت است. هزینه تقطیر این حلال‌های سبز مختلف باید بررسی و مقایسه شود تا امکان‌سنجی اقتصادی بازیافت حلال مشخص شود. در نهایت، این حلال‌ها زیست‌تخریب‌پذیر هستند، بنابراین ممکن است باعث مغذی شدن آب‌های دریافت‌کننده شوند.

۳ معیارهای سازگاری سامانه

به‌منظور معرفی مخلوط حلال جدید در فرایند ساخت NIPS، عوامل مختلفی باید در نظر گرفته شود، از جمله مدل پارامتر حلالیت هانسن، گرانروی محلول دوپ، نمودار فاز سه‌تایی



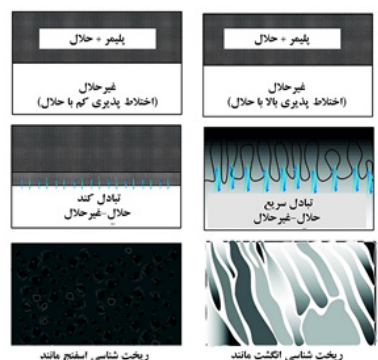
شکل ۸ ریخت‌شناسی‌های مقطعی و تصویربرداری میکروسکوپ نیروی اتمی برای نشان دادن زبری و مقایسه کاهش شار برای غشاها ساخته شده از دوپ‌هایی که از PolarClean و گاما-والرولاکتون به‌عنوان حلال‌های کمکی با آن‌هایی که با استفاده از حلال مشتق‌شده از نفت ساخته شده‌اند، استفاده شدند.

منحنی دوگرهی عمل می‌کند. تعیین منحنی نخاعی شامل برون‌یابی تراکم‌پذیری هم‌دما، ظرفیت گرمایی، یا ضریب انبساط سامانه در هنگام انتقال از حالت پایدار به حالت فراپایدار است [۱۰۴]. نمودار فاز سه‌تایی پلیمر، حلال، آب، همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، معمولاً برای توصیف فرایندهای اختلاط‌زدایی در فرایند وارونگی فاز استفاده می‌شود. در شکل ۹، منحنی دوگرهی مرز فاز مایع-مایع است و خطی که دو نقطه ترکیبات تعادل را به هم متصل می‌کند، خط پیوند است. هر ترکیبی در داخل منحنی دوگرهی به دو نقطه ترکیب متفاوت، فازهای غنی از پلیمر و فازهای ناب پلیمری که در تعادل ترمودینامیکی هستند، تجزیه می‌شود. نقاط ترکیب خارج از منحنی دو گرہ در همان فاز مایع هستند. برای فرایند اختلاط‌زدایی آنی، زمانی که فیلم مایع در آب غوطه‌ور می‌شود، فیلم مایع بلافاصله به فاز غنی از پلیمر و فاز بدون چربی پلیمر تبدیل می‌شود. برای فرایند اختلاط‌زدایی تأخیری، پس از غوطه‌ور شدن در آب، فیلم مایع خارج از منحنی دوگرهی باقی می‌ماند. بنابراین، نشان می‌دهد که فرایند اختلاط‌زدایی تأخیری فرایند نسبتاً کندی بوده است. فرایندهای مختلف اختلاط ممکن است به دلیل عوامل مختلفی باشد. به‌عنوان مثال، امتزاج‌پذیری حلال در غیرحلال و گرانیوی فیلم مایع/پلیمر/حلال [۱۱۴، ۱۱۰-۱۱۶]. اختلاط کم حلال در غیرحلال منجر به تأخیر در فرایند اختلاط‌زدایی می‌شود، در حالی که امتزاج‌پذیری زیاد حلال در غیرحلال منجر به فرایند اختلاط‌زدایی آنی می‌شود [۱۱۴، ۱۱۵]. به‌طور مشابه، گرانیوی بالای محلول دوپ ممکن است منجر به تأخیر در فرایند اختلاط‌زدایی شود و گرانیوی پایین ممکن است منجر به فرایند اختلاط‌زدایی آنی شود [۱۱۶، ۱۱۰]. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، برای یک فرایند اختلاط‌زدایی آنی، تبادل حلال/غیرحلال سریع است و ساختارهای انگشت‌مانندی تشکیل می‌شود. برای فرایند

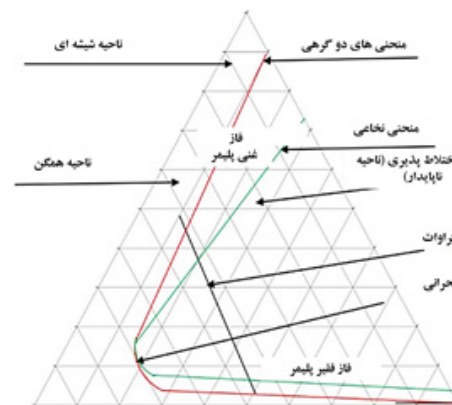
می‌رسد. بنابراین، به حالت تعادل می‌رسد. تغییر گرانیوی بر نرخ برش را می‌توان برای شناسایی رفتار مایع محلول دوپ تحت نیروی برشی اندازه‌گیری کرد. با فعال کردن تخمین گرانیوی در هر نقطه از زمان در طول فرایند ریخته‌گری، رابطه با گرانیوی نرخ برش پشتیبانی کمی را در ریخته‌گری غشایی فراهم می‌کند و می‌تواند متعاقباً برای مدیریت رفتار جریان مورد استفاده قرار گیرد [۱۰۴].

۳-۳ نمودار فاز سه‌تایی

هنگامی که مخلوط پلیمر/حلال/غیرحلال انتخاب شد، نمودار فاز سه‌تایی می‌تواند برای پیش‌بینی رفتارهای اختلاط‌زدایی احتمالی محلول دوپ ایجاد شود. هر گوشه از نمودار جزء خالص را نشان می‌دهد. خطوط مرزی بین گوشه‌ها نشان‌دهنده مخلوط‌های دوجزئی است، در حالی که فضای داخل نمودار نشان‌دهنده وجود هر سه جزء است. ویژگی‌های موجود در نمودار فاز، از جمله منحنی‌های نخاعی و دوگرهی، نقطه بحرانی و خطوط پیوند، به توصیف رفتار فازی مخلوط کمک می‌کنند [۱۱۳]. نمودار فاز سه‌تایی که در شکل ۹ نشان داده شده است. این جنبه‌ها را برای مخلوط پلیمر-حلال-غیرحلال نشان می‌دهد. منحنی‌های نظری نمودار فاز سه‌تایی زمانی که پلیمر یا حلال جدید برای ساخت غشاها مورد بررسی قرار می‌گیرد، مهم هستند. زیرا این منحنی‌ها می‌توانند تشکیل غشای پلیمری خاص را به‌صورت کمی هدایت کنند که می‌توان به پیش‌بینی ریخت‌شناسی غشاهای ترکیبی پلیمر/حلال/غیرحلال اشاره کرد. ساخت نمودار فاز سه‌تایی را می‌توان با تعریف ترمودینامیک سامانه انجام داد. یعنی، اندازه‌گیری‌های نقطه ابری که از طریق تیتراژ کردن به‌دست می‌آیند را می‌توان در منحنی نقطه ابری سازمان‌دهی کرد. برای سامانه سه‌تایی، منحنی نقطه ابر به‌عنوان



شکل ۱۰ ریخت‌شناسی‌های مقطعی غشاهای تشکیل‌شده توسط فرایندهای اختلاط آنی [۱۶].



شکل ۹ نمودار فاز سه‌تایی مخلوط پلیمر-حلال-غیرحلال، [۱۱۳].

این‌که چگونه فرایند بر اثرات محیط‌زیستی تأثیر می‌گذارد یا آن‌ها را تغییر می‌دهد [۱۱۷]. چندین مطالعه از چارچوب LCA برای ارزیابی پایداری غشا استفاده کرده‌اند. یداو و همکاران [۱۱۷] LCA برای تعیین تغییرات در تأثیر بالقوه محیطی برای جایگزینی حلال‌های سنتی (مانند DMF، DMAc، NMP) با کربنات اتیلن (EC) به‌عنوان حلال سبز و همچنین جایگزینی PSf و PVDF با CA انجام داد. دسته‌های تأثیر بالقوه، مورد استفاده برای LCA، شامل پتانسیل گرمایش جهانی (GWP؛ کیلوگرم معادل CO₂)، پتانسیل تشعشعات یونیزان (IRP؛ معادل ۶۰-۶۰۰ kBq Co-60)، پتانسیل سمیت زیست‌محیطی دریایی (MEP؛ کیلوگرم ۱-۴ DCB)، انسان، پتانسیل سمیت غیرسرطان‌زا (HNCTP؛ کیلوگرم معادل ۱-۴ DCB)، پتانسیل کاربری زمین (LUP؛ معادل محصول) و کمبود منابع فسیلی (FRSP؛ کیلوگرم معادل نفت) است [۱۱۷]. بزرگی هر دسته ضربه (مقیاس از ۰ تا ۳۰) برای تولید ۱ کیلوگرم پلیمر و حلال در شکل ۱۱ نشان داده شده است. بر اساس ارزیابی، جایگزینی PSf و PVDF با CA عمدتاً کاهش جزئی در اثرات محیط‌زیستی ایجاد کرد. یکی از دلایل احتمالی این است که تبدیل سلولز به CA برای بهبود حلالیت آن شامل استفاده از مواد شیمیایی و تولید محصولات جانبی است که به اثرات محیط‌زیستی کمک می‌کند. با این حال، ادغام استیل‌دار کردن سبز و مواد اولیه زیستی در تولید CA این اثرات را کاهش می‌دهد [۱۱۷]. برای ارزیابی اثرات محیط‌زیستی استفاده از حلال سبز، سامانه PVDF/EC با سامانه‌های حلال سنتی PVDF/DMAc، PVDF/NMP و PVDF/DMF مقایسه شد. مشخص شد که EC تنها بخش کوچکی از اثرات

اختلاف‌زدایی، تبادل حلال/غیرحلال کند است، که منجر به ساختارهای اسفنجی‌مانند می‌شود.

۳-۴ نرخ انتشار حلال و غیرحلال

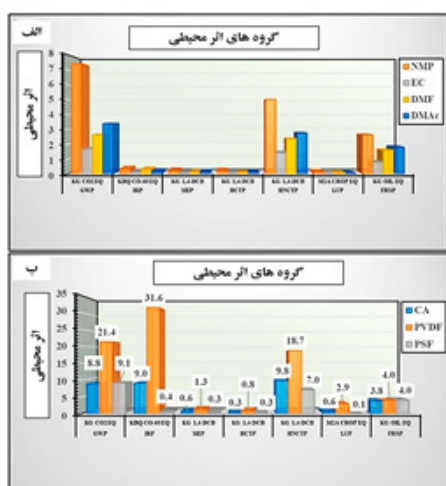
جدا از جنبه‌های ترمودینامیکی سازگاری مخلوط، یکی از جنبه‌های جنبشی اصلی، سرعت انتشار حلال به خارج از محلول دوپ و غیرحلال به داخل محلول است که می‌تواند برای تعیین کمیت فرایند اختلاف‌زدایی استفاده شود. در طول فرایند وارونگی فاز، گرادیان پتانسیل شیمیایی بین محلول پلیمری و غیرحلال و همچنین نرخ تبادل حلال و غیرحلال بالاترین است. با گذشت زمان، سرعت انتشار با کاهش گرادیان غلظت کاهش می‌یابد [۱۰۴].

۳-۵ مطالعه موردی

دونگ و همکاران [۱۱۱] پارامترهای حلالیت Hansen Polar-Clean و GVL و مخلوط‌های آن‌ها را محاسبه و از لحاظ نظری مشخص کرد که برای حل کردن رزین پلی‌سولفون مناسب هستند. سپس نمودار فاز سه‌تایی با استفاده از روش تیتره کردن نقطه ابری برای پیش‌بینی ترمودینامیکی رفتارهای اختلاف‌زدایی سامانه پلیمر/حلال ایجاد شد. گرانیوی محلول‌های دوپ برای تعیین رفتار مایع آن‌ها در طول ریخته‌گری و هدایت فرمول‌بندی بیشتر اندازه‌گیری شد. در نهایت، در طول وارونگی فاز، نرخ انتشار حلال/غیرحلال برای پیش‌بینی ریخت‌شناسی مقطع غشاها از دیدگاه جنبشی اندازه‌گیری شد. این چهار معیار برای مطالعه سازگاری سامانه به کار گرفته شد و می‌تواند به‌عنوان پروتکلی برای مطالعه بیشتر مورد استفاده قرار گیرد.

۴ ارزیابی پایداری غشا

یکی از نگرانی‌های اصلی برای استفاده از پلیمرها و حلال‌های سبز در غشاها، پایداری تولید پلیمر و حلال است. در حالی که غشای متشکل از اجزای سبز ممکن است اثرات مستقیم محیطی را به حداقل برساند، استفاده از فرایندهای تولید پلیمر/حلال که اثرات محیط‌زیستی قابل‌توجهی ایجاد و مزایای محصول را خنثی می‌کند. به این ترتیب، ارزیابی اثرات محیط‌زیستی و بهداشتی این اجزا با گستره‌ای از استخراج مواد خام تا پایان استفاده باید در نظر گرفته شود. ارزیابی چرخه حیات (Life Cycle Assessment) روش رایجی برای تعیین کمیت اثرات است و می‌تواند برای ارزیابی پایداری غشا به‌کار رود. اهداف اصلی LCA شناسایی مراحل در چرخه عمر محصول است که به‌طور قابل‌توجهی به اثرات محیط‌زیستی کمک می‌کند و تعیین



شکل ۱۱ بزرگی اثرات محیطی بالقوه برای تولید ۱ کیلوگرم پلیمرهای معمولی و سبز (ب) حلال‌ها (الف).

شده است، فرایند ریخته‌گری فیلم‌کش با قرار دادن محلول دوپ بر روی بستر آغاز می‌شود، در حالی‌که فیلم‌کش در ارتفاع تعیین‌شده بالای بستر قرار می‌گیرد. سپس فیلم‌کش با سرعت ثابتی حرکت داده شده تا محلول روی بستر پخش و فیلم تشکیل شود [۱۲۴].

در فرایند ریخته‌گری شکافی، همان‌طور که در شکل ۱۳ الف و ب نشان داده شده است، برای رسوب محلول مایع روی بستی استفاده می‌شود که با سرعت ثابتی در حال حرکت بوده تا لایه مایع روی زیرلایه تشکیل دهد، همان‌طور که در شکل ۱۱ ب نشان داده شده است. تفاوت بین روش‌های پوشش‌دهی شکاف و پوشش با فیلم‌کش در این است که فرایند ریخته‌گری شکاف از قبل اندازه‌گیری شده است. بنابراین، از نظر به‌دست آوردن طیف وسیعی از ضخامت‌های فیلم، انعطاف‌پذیرتر است.

۵-۲ مطالعه موردی افزایش مقیاس

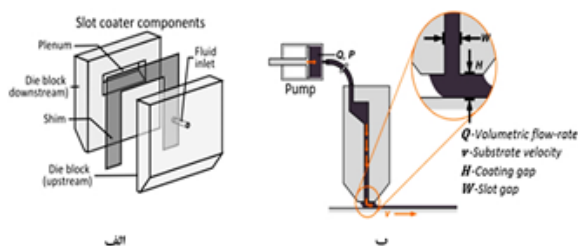
دونگ و همکاران [۱۱۱] از روش قالب شکافی برای بررسی امکان بزرگ‌سازی غشاهای PSf با استفاده از مخلوط‌های Pol- arClean و GVL و PolarClean/GVL استفاده کرد و آن را با روش استفاده از فیلم‌کش و با استفاده از حلال سنتی DMAC مقایسه کرد. گرانروی عامل مهمی در این تحقیق بود. زیرا از آن برای تعیین کمیت زمان اختلاط مورد نیاز برای انحلال پلیمرها، با استفاده از حلال‌ها و برای مطالعه رفتار مایع محلول‌های دوپ استفاده شد. افزودن GVL به PolarClean به‌طور موثر زمان اختلاط مورد نیاز برای انحلال PSf و گرانروی محلول دوپ را کاهش داد تا پنجره ریخته‌گری را افزایش دهد. غشاهای تهیه‌شده با استفاده از مخلوط حلال ۵۰٪ GVL و ۵۰٪ PolarClean و روش قالب شکافی پارامترهای عملیاتی مشابهی از جمله کاهش شار، نفوذپذیری و عملکرد صافش را در مقایسه با غشاهای تهیه‌شده با استفاده از DMAC و روش استفاده از فیلم‌کش نشان دادند. با توجه به تغییرات آب‌وهوایی و کمبود روزافزون و افزایش قیمت منابع طبیعی، بهبود بهره‌وری منابع به عامل مهم

محیط‌زیستی سامانه را شامل می‌شود، در حالی‌که NMP و DMAC، سهم بیشتری در سامانه ایجاد کردند. علاوه بر این، شدت ضربه کمتری برای تولید ۱ کیلوگرم EC در مقایسه با حلال‌های سنتی (نشان داده شده در شکل ۹) اندازه‌گیری شد [۱۱۷]. با این‌حال، استفاده از LCA برای اندازه‌گیری پایداری غشا محدود است، همان‌طور که دامنه LCA موجود در مورد پایداری غشا محدود است. برای به‌دست آوردن ارزیابی کامل‌تر از ادغام اجزای سبز در غشاها، LCA آینده باید اثرات مربوط به نگهداری غشا و دفع/بازیافت، از جمله طیف وسیع‌تری از پلیمرها و حلال‌های سبز را بررسی کند و به تفکر چرخه حیات (LCT) بپردازد. رویکردی که جنبه‌های اجتماعی و اقتصادی را در نظر می‌گیرد [۱۱۸].

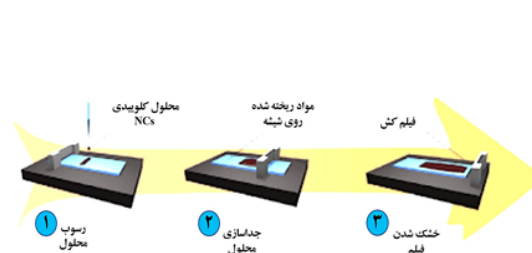
۵ ارزیابی پایداری غشا

۵-۱ افزایش مقیاس فرایند ساخت غشا

باوجود تحقیقات گسترده در مورد توسعه و ساخت غشا در مقیاس کوچک و آزمایشگاهی [۲۲،۷۵،۸۶،۹۶،۱۰۲،۱۱۹]، مطالعات و گزارش‌های کمی در مورد افزایش مقیاس غشاها وجود دارد. فعالیت‌های تحقیقاتی قابل‌توجهی در آزمایشگاه‌های ریخته‌گری غشاهای پلیمری وجود دارد. با این‌حال، بسیاری از این روش‌ها، مانند ریخته‌گری با فیلم‌کش، پوشش چرخشی، پوشش غوطه‌وری و غیره، فقط در حالت دسته‌ای کار می‌کنند و نمی‌توانند به راحتی به روش‌های رول به رول (R2R) در مقیاس بزرگ منتقل شوند [۱۰۹]. اخیراً، مطالعاتی در مورد افزایش مقیاس غشاهای ساده با استفاده از پوشش غلتکی پروفیل [۱۰۹] و ریخته‌گری شکافی تعبیه‌شده بر روی سامانه‌های رول‌به‌رول (R2R) [۱۱۵،۱۲۰،۱۲۱] انجام شده است. ریخته‌گری اسلات برجسته‌ترین روش است. زیرا می‌تواند لایه‌های نازک را در طیف وسیعی از مناطق بزرگ کند و در عین حال عملکرد فیلم‌ها را حفظ کند [۱۲۲،۱۲۳]. در اینجا، روش‌های ریخته‌گری فیلم‌کش و شکاف به عنوان نمونه‌هایی از مقیاس‌های مختلف ساخت مقیاس می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده



شکل ۱۳ فرایند پوشش قالب شکافی: (الف) ساختار سر قالب شکافی. (ب) طرح‌واره شکاف.



شکل ۱۲ فرایند پوشش‌دهی فیلم‌کش [۱۲۵].

این، استفاده از پلیمرهای سبز در غشاها اثرات محیط‌زیستی را بیشتر کاهش می‌دهد. به این ترتیب، مطالعات متعددی در مورد استفاده از پلیمرها و حلال‌های مختلف سازگار با محیط‌زیست در ساخت غشای پلیمری وجود دارد. با این حال، مطالعات آینده باید پایداری تولید اجزای سبز و ادغام با غشاها را بیشتر ارزیابی کند. در حالی که انبوهی از حلال‌های سازگار با محیط‌زیست برای ریخته‌گری غشاهای پلیمری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، مطالعه مقیاس‌پذیر به‌شدت مورد توجه قرار نگرفته است. روش‌های ریخته‌گری بیشتر باید بررسی شده تا حلال‌های سبز جدید در فرایند ساخت غشا در مقیاس صنعتی معرفی شوند. جدای از فشار قانونی ممنوعیت حلال‌های کنونی مشتق از نفت، دو عامل دیگر می‌توانند به توسعه استفاده از حلال‌های سبز در صنعت کمک کنند. اول، حلال‌های سبز پیشنهادی می‌توانند مستقیماً در خط تولید ریخته‌گری فعلی مورد استفاده قرار گیرند، بنابراین سرمایه‌ای مورد نیاز نیست. دوم، حلال‌های مقرون‌به‌صرفه با زنجیره تأمین قابل اعتماد، امکان در نظر گرفتن حلال‌های سبز را در صنعت افزایش می‌دهد. با در نظر گرفتن همه عوامل، شکی نیست که حلال‌های سازگار با محیط‌زیست در فرایندهای تولید غشا استفاده خواهند شد، زیرا راه‌حل‌های امیدوارکننده همچنان در حال ظهور هستند.

فزاینده در بخش تولید تبدیل می‌شود. تولید اکو برای دستیابی به رشد سبز پایدار و همچنین منطقی بودن اقتصادی ضروری است. در تولید اکو، هیچ زباله‌ای نباید تولید شود و هر محصول جانبی باید با اقدامات میکروبی برای تولید محصولات غیرخطرناک تجزیه شود. محصولات سازگار با محیط‌زیست نیز تا حد امکان از مواد شیمیایی مضر و ترکیبات سمی مانند پلیمرها و حلال‌های مشتق شده از نفت، مواد نگه‌دارنده چوب یا کربوژن، ترکیبات آلی فرار، کلر و غیره ساخته می‌شوند. محصولات همچنین باید چندین هدف را انجام دهند. نمونه‌ای از محصول دوستدار محیط‌زیست، کیسه پارچه‌ای ساخته‌شده از جوت یا کنف است که می‌تواند برای کارهای متعددی مانند بسته‌بندی مواد غذایی و حمل کتاب استفاده شود و سال‌ها دوام می‌آورد. تولید محیط‌زیستی بهترین روش جدید در حال ظهور در تولید و سایر صنایع است. ماشین‌آلات سازگار با محیط‌زیست و نصب قطعات ماشین‌آلات سبزتر نیز به کاهش ردپای کربن کلی کمک می‌کند.

۶ نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

با توجه به خطرات حلال‌های سنتی، نیاز فوری به شناسایی حلال‌های جایگزین سبز برای ساخت غشاهای پلیمری وجود دارد که ذاتاً ایمن‌تر هستند و مقررات را رعایت می‌کنند. علاوه بر

مراجع

- Figoli, A. Marino, T. Simone, S. Di Nicolo, E. Li, X.-M. He, T. Tornaghi, S. Drioli, E. Towards Non-toxic Solvents for Membrane Preparation: A Review. *Green Chemistry*, 16, 4034–4059, **2014**.
- Clark, J.H. Tavener, S.J. Alternative Solvents: Shades of Green. *Organic Process Research & Development*, 11, 149–155, **2007**.
- Jessop, P.G. Searching for Green Solvents. *Green Chemistry*, 13, 1391–1398, **2011**.
- Capello, C. Fischer, U. Hungerbühler, K. What is a Green solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents. *Green Chemistry*, 9, 927–934, **2007**.
- Clark, J.H. Farmer, T.J. Hunt, A.J. Sherwood, J. Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition Towards Renewable Resources. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 17101–17159, **2015**.
- Gu, Y. Jérôme, F. Bio-based Solvents: An Emerging Generation of Fluids for the Design of Eco-efficient Processes in Catalysis and Organic Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 42, 9550–9570, **2013**.
- Nie, L. Chuah, C.Y. Bae, T. Lee, J. Graphene-Based Advanced Membrane Applications in Organic Solvent Nanofiltration. *Advanced Functional Materials*, 31, 2006949, **2021**.
- Lau, W.J. Ismail, A.F. Progress in Interfacial Polymerization Technique on Composite Membrane Preparation. In Proceedings of the 2011 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications (ICEEA 2011), Shanghai, China, 19–21 August **2011**.
- Wong, C.Y. Wong, W.Y. Loh, K.S. Daud, W.R.W. Lim, K.L. Khalid, M. Walvekar, R. Development of Poly(Vinyl Alcohol)-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Challenges in Fuel Cell Application: A Review. *Polymer Reviews*, 60, 171–202, **2020**.
- Rosli, N.A.H. Loh, K.S. Wong, W.Y. Yunus, R.M. Lee, T.K. Ahmad, A. Chong, S.T. Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 632, **2020**.
- Chen, M. Zhu, L. Chen, J. Yang, F. Tang, C.Y. Guiver, M.D. Dong, Y. Spinel-based Ceramic Membranes Coupling Solid sludge Recycling with Oily Wastewater Treatment. *Water Research*, 169, 115180, **2020**.
- Gao, N. Fan, W. Xu, Z.-K. Ceramic Membrane with Protein-resistant Surface via Dopamine/diglycolamine Co-deposition. *Separation and Purification Technology*, 234, 116135, **2020**.
- Chong, J.Y. Wang, B. Li, K. High Performance Stainless steel-ceramic Composite Hollow Fibres for Microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 541, 425–433, **2017**.
- Gao, X. Gao, B. Liu, H. Zhang, C. Zhang, Y. Jiang, J. Gu, X. Fabrication of Stainless-steel Hollow Fiber Supported NaA zeolite Membrane by Self-assembly of Submicron Seeds. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234, 116121. *Membranes*, 11, 309, 21-25, **2021**.
- Filippov, A. Petrova, D. Falina, I. Kononenko, N. Ivanov, E. Lvov, Y. Vinokurov, V. Transport Asymmetry of Novel bi-layer Hybrid Perfluorinated Membranes on the Base of mf-4sc Modified by Halloysite Nanotubes with Platinum. *Polymers*, 10, 366, **2018**.
- Guillen, G.R. Pan, Y. Li, M. Hoek, E.M.V. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 3798–3817, **2011**.
- Hausman, R. Digman, B. Escobar, I.C. Coleman, M. Chung, T.-S. Chung, N.T.-S. Functionalization of Polybenzimidazole Membranes to Impart Negative Charge and Hydrophilicity. *Journal of Membrane Science*, 363, 195–203, **2010**.
- Staiti, P. Lufano, F. Arico, A. Passalacqua, E. Antonucci, V. Sulfonated Polybenzimidazole Membranes—Preparation and Physico-chemical Characterization. *Journal of Membrane Science*, 188, 71–78, **2001**.
- Kim, J. van der Bruggen, B. The use of Nanoparticles in Polymeric and Ceramic Membrane Structures: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for water Treatment. *Environmental Pollution*, 158, 2335–2349, **2010**.
- Mallevalle, J. Bersillon, J.L. Anselme, C. Aptel, P. Membrane Filtration in Drinking-water Treatment—A Case Story. In Influence and Removal of Organics in Drinking Water Mallevalle, J., Suffet, I.H., Chan, U.S., Eds. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 299–310, **1992**.
- Pagliero, M. Bottino, A. Comite, A. Costa, C. Novel hydrophobic PVDF Membranes Prepared by Nonsolvent Induced Phase Separation for Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, 596, 117575, **2020**.
- Dong, X. Al-Jumaily, A. Escobar, I.C. Investigation of the

- Use of a Bio-Derived Solvent for Non-Solvent-Induced Phase Separation (NIPS) Fabrication of Polysulfone Membranes. *Membranes*, 8, 23, **2018**.
23. M'Barki, O. Hanafia, A. Bouyer, D. Faur, C. Sescousse, R. Delabre, U. Blot, C. Guenoun, P. Deratani, A. Quemener, D. et al. Greener Method to Prepare Porous Polymer Membranes by Combining Thermally Induced Phase Separation and Cross-linking of Poly(vinyl alcohol) in Water. *Journal of Membrane Science*, 458, 225–235, **2014**.
24. Lei, B. Shin, K.-H. Noh, D.-Y. Jo, I.-H. Koh, Y.-H. Choi, W.-Y. Kim, H.-E. Nanofibrous Gelatin—Silica Hybrid Scaffolds Mimicking the Native Extracellular Matrix (ECM) using Thermally Induced Phase Separation. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 14133–14140, **2012**.
25. Zahid, M. Rashid, A. Akram, S. Rehan, Z.A. Razzaq, W. A. Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. *Journal of Membrane Science and Technology*, 8, 1–20, **2018**.
26. Zhao, Q. Xie, R. Luo, F. Faraj, Y. Liu, Z. Ju, X.-J. Wang, W. Chu, L.-Y. Preparation of High Strength Poly(vinylidene fluoride) Porous Membranes with Cellular Structure via Vapor-induced Phase Separation. *Journal of Membrane Science*, 549, 151–164, **2018**.
27. Pervin, R. Ghosh, P. Basavaraj, M.G. Tailoring pore Distribution in Polymer Films via Evaporation Induced Phase Separation. *RSC Advances*, 9, 15593–15605, **2019**.
28. Samuel, A.Z. Umopathy, S. Ramakrishnan, S. Functionalized and Postfunctionalizable Porous Polymeric Films through Evaporation-Induced Phase Separation Using Mixed Solvents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 3293–3299, **2011**.
29. Ismail, N. Venault, A. Mikkola, J.-P. Bouyer, D. Drioli, E. Kiadeh, N.T.H. Investigating the Potential of Membranes Formed by the Vapor Induced Phase Separation Process. *Journal of Membrane Science*, 597, 117601, **2020**.
30. Lu, W. Yuan, Z. Zhao, Y. Zhang, H. Zhang, H. Li, X. Porous Membranes in Secondary Battery Technologies. *Chemical Society Reviews*, 46, 2199–2236, **2017**.
31. Kim, J.F. Kim, J.H. Lee, Y.M. Drioli, E. Thermally Induced phase Separation and Electrospinning Methods for Emerging Membrane Applications: A Review. *AIChE Journal*, 62, 461–490, **2016**.
32. Khare, V.P. Greenberg, A.R. Krantz, W.B. Vapor-induced phase Separation—Effect of the Humid air Exposure Step on Membrane Morphology: Part I. Insights from Mathematical modeling. *Journal of Membrane Science*, 258, 140–156, **2005**.
33. Chen, Z. Deng, M. Chen, Y. He, G. Wu, M. Wang, J. Preparation and performance of Cellulose Acetate/Polyethyleneimine Blend Microfiltration Membranes and Their Applications. *Journal of Membrane Science*, 235, 73–86, **2004**.
34. Sivakumar, M. Mohan, D.R. Rangarajan, R. Studies on Cellulose Acetate-polysulfone Ultrafiltration Membranes: II. Effect of Additive Concentration. *Journal of Membrane Science*, 268, 208–219, **2006**.
35. Kutowy, O. Sourirajan, S. Cellulose Acetate Ultrafiltration Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1449–1460, **1975**.
36. Haddada, R. Ferjani, E. Roudesli, M.S. Deratani, A. Properties of Cellulose Acetate Nanofiltration Membranes. Application to Brackish Water Desalination. *Desalination*, 167, 403–409, **2004**.
37. Duarte, A.P. Cidade, M.T. Bordado, J.C. Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membranes: Optimization of the Composition. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4052–4058, **2006**.
38. Idris, A. Yet, L.K. The Effect of Different Molecular Weight PEG Additives on Cellulose Acetate Asymmetric Dialysis Membrane Performance. *Journal of Membrane Science*, 280, 920–927, **2006**.
39. Zhao, C. Xue, J. Ran, F. Sun, S. Modification of Polyether-Sulfone Membranes—A Review of Methods. *Progress in Materials Science*, 58, 76–150, **2013**.
40. Otitou, T.A. Ahmad, A.L. Ooi, B.S. Recent Advances in Hydrophilic Modification and Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane via Additive Blending. *RSC Advances*, 8, 22710–22728, **2018**.
41. Van der Bruggen, B. Chemical Modification of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes: A Review. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 630–642, **2009**.
42. Liu, F. Hashim, N.A. Liu, Y. Abed, M.M. Li, K. Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes. *Journal of Membrane Science*, 375, 1–27, **2011**.
43. Eykens, L. de Sitter, K. Dotremont, C. Pinoy, L. van der Bruggen, B. Membrane Synthesis for Membrane Distillation: A Review. *Separation and Purification Technology*, 182, 36–51, **2017**.
44. Alkudhiri, A. Darwish, N. Hilal, N. Membrane Distillation: A Comprehensive Review. *Desalination*, 287, 2–18, **2012**.
45. Kang, G.-D. Cao, Y.-M. Application and Modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes—A Review. *Journal of Membrane Science*, 463, 145–165, **2014**.
46. Colburn, A. Vogler, R.J. Patel, A. Bezold, M. Craven, J. Liu, C. Bhattacharyya, D. Composite Membranes Derived

from Cellulose and Lignin Sulfonate for Selective Separations and Antifouling Aspects. *Nanomaterials*, 9, 867, **2019**.

47. Galiano, F. Briceño, K. Marino, T. Molino, A. Christensen, K.V. Figoli, A. Advances in Biopolymer-based Membrane Preparation and Applications. *Journal of Membrane Science*, 564, 562–586, **2018**.

48. Le Phuong, H.A. Ayob, N.A.I. Blanford, C.F. Rawi, N.F.M. Szekely, G. Nonwoven Membrane Supports from Renewable Resources: Bamboo Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 11885–11893, **2019**.

49. Esfahani, M.R. Taylor, A. Serwinowski, N. Parkerson, Z.J. Confer, M.P. Kammakam, I. Bara, J.E. Esfahani, A.R. Mahmoodi, S.N. Koutahzadeh, N. et al. Sustainable Novel Bamboo-Based Membranes for Water Treatment Fabricated by Regeneration of Bamboo Waste Fibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 4225–4235, **2020**.

50. Clasen, C. Wilhelms, A.T. Kulicke, W.-M. Formation and Characterization of Chitosan Membranes. *Biomacromolecules*, 7, 3210–3222, **2006**.

51. Ray, M. Pal, K. Anis, A. Banthia, A.K. Development and Characterization of Chitosan-Based Polymeric Hydrogel Membranes. *Designed Monomers and Polymers*, 13, 193–206, **2010**.

52. Thakur, V.K. Voicu, S.I. Recent Advances in Cellulose and Chitosan-based Membranes for Water Purification: A Concise Review. *Carbohydrate Polymers*, 146, 148–165, **2016**.

53. Gaur, S.S. Dhar, P. Sonowal, A. Sharma, A. Kumar, A. Katiyar, V. Thermo-mechanically Stable Sustainable Polymer Based Solid Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel cell Applications. *Journal of Membrane Science*, 526, 348–354, **2017**.

54. Baig, M.I. Durmaz, E.N. Willott, J.D. De Vos, W.M. Sustainable Membrane Production Through Polyelectrolyte Complexation Induced Aqueous Phase Separation. *Advanced Functional Materials*, 30, 1907344, **2019**.

55. Goh, P.S. Wong, T.W. Lim, J.W. Ismail, A.F. Hilal, N. Innovative and Sustainable Membrane Technology for Wastewater Treatment and Desalination Application. In *Innovation Strategies in Environmental Science Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, pp. 291–319, **2020**.

56. Zhu, Y. Romain, C. Williams, Y.Z.C.K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Nature Cell Biology*, 540, 354–362, **2016**.

57. Lee, D.W. Lim, H. Na Chong, H. Shim, W.S. Advances in Chitosan Material and its Hybrid Derivatives: A Review. *Open*

Biomaterials Journal, 1, 10–20, **2009**.

58. Rathke, T.D. Hudson, S.M. Review of Chitin and Chitosan as Fiber and Film Formers. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 34, 375–437, **1994**.

59. King, C. Shamshina, J.L. Gurau, G. Berton, P. Khan, N.F.A.F. Rogers, R.D. A Platform for More Sustainable Chitin Films from an Ionic Liquid Process. *Green Chemistry*, 19, 117–126, **2016**.

60. Silva, S.S. Mano, J.F. Reis, R.L. Ionic liquids in the Processing and Chemical Modification of Chitin and Chitosan for biomedical Applications. *Green Chemistry*, 19, 1208–1220, **2017**.

61. Galvis-Sánchez, A.C. Sousa, A.M.M. Hilliou, L. Gonçalves, M.P. Souza, H.K.S. Thermo-compression molding of Chitosan with a Deep Eutectic Mixture for Biofilms Development. *Green Chemistry*, 18, 1571–1580, **2015**.

62. Sanjari, A.J. Asghari, M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. *ChemBioEng Reviews*, 3, 134–158, **2016**.

63. Lieder, R. Darai, M. Orlygsson, G. Sigurjonsson, O.E. Solution Casting of Chitosan Membranes for in Vitro Evaluation of Bioactivity. *Biological process*, 15, 11, **2013**.

64. Ma, B. Li, X. Qin, A. He, C. A Comparative Study on the Chitosan Membranes Prepared from Glycine Hydrochloride and acetic acid. *Carbohydrate Polymers*, 91, 477–482, **2013**.

65. Ratcliffe, A. Baker, A. Smith, D. Successful Management of 70% Acetic acid Ingestion on the Intensive Care Unit: A case report. *Journal of the Intensive Care Society*, 19, 56–60, **2018**.

66. Cui, L. Gao, S. Song, X. Huang, L. Dong, H. Liu, J. Chen, F. Yu, S. Preparation and Characterization of Chitosan Membranes. *RSC Advances*, 8, 28433–28439, **2018**.

67. Smyth, H.F., Jr. Carpenter, C.P. Weil, C.S. Pozzani, U.C. Striegel, J.A. Nycum, J.S. Range-finding Toxicity data: List VII. Am. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 30, 470–476, **1996**.

68. Smallwood, I. Handbook of Organic Solvent Properties Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2012. 69. Gold, R. Phillips, J.T. Havrdova, E. Bar-Or, A. Kappos, L. Kim, N. Thullen, T. Valencia, P. Oliva, L. Novas, M. et al. Delayed-Release Dimethyl Fumarate and Pregnancy: Preclinical Studies and Pregnancy Outcomes from Clinical Trials and Postmarketing Experience. *Neurology and Therapy*, 4, 93–104, **2015**.

70. Razali, M. Kim, J.F. Attfield, M.P. Budd, P.M. Drioli, E. Lee, Y.M. Szekely, G. Sustainable Wastewater Treatment and Recycling in Membrane Manufacturing. *Green Chemistry*, 17, 5196–5205, **2015**.

- and Technology*, 33, 1625–1634, **2010**.
83. Dai, C. Sui, X. Lei, Z. Vapor Pressure Measurements and Predictions for the Binary Systems Containing ionic Liquid [EMIM][BF₄] and Formic acid/acetic Acid. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 471–479, **2018**.
84. Tomida, D. Tani, Y. Qiao, K. Yokoyama, C. Vapor Pressure and Liquid Density of 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and Ammonia Mixtures. *High Temperatures-high pressures*, 47, 101–116, **2018**.
85. Cichowska-Kopczyńska, I. Joskowska, M. Dębski, B. Luczak, J. Aranowski, R. Influence of Ionic Liquid Structure on Supported Ionic Liquid Membranes Effectiveness in Carbon Dioxide/Methane Separation. *Journal of Chemistry*, 932863, **2013**.
86. Xing, D.Y. Chan, S.Y. Chung, T.-S. Molecular Interactions Between Polybenzimidazole and [EMIM]OAc, and Derived ultrafiltration Membranes for Protein Separation. *Green Chemistry*, 14, 1405–1412, **2012**.
87. Xing, D.Y. Dong, W.Y. Chung, T.-S. Effects of Different Ionic Liquids as Green Solvents on the Formation and Ultrafiltration Performance of CA Hollow Fiber Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 7505–7513, 2016.
88. Colburn, A. Wanninayake, N. Kim, D. Bhattacharyya, D. Cellulose-graphene Quantum dot Composite Membranes using Ionic Liquid. *Journal of Membrane Science*, 556, 293–302, **2018**.
89. Romero, A. Santos, A. Tojo, J. Rodriguez, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 268–273, **2008**.
90. Docherty, K.M. Kulpa, J.C.F. Toxicity and Antimicrobial activity of Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids. *Green Chemistry*, 7, 185–189, **2005**.
91. Pham, T.P.T. Cho, C.-W. Yun, Y.-S. Environmental Fate and Toxicity of Ionic Liquids: A Review. *Water Research*, 44, 352–372, **2010**.
92. Ventura, S.P.M. Gonçalves, A.M.M. Sintra, T. Pereira, J.L. Gonçalves, F. Coutinho, J.A.P. Designing ionic liquids: The Chemical Structure Role in the Toxicity. *Ecotoxicology*, 22, 1–12, **2012**.
93. Rasool, M.A. Pescarmona, P.P. Vankelecom, I.F.J. Applicability of Organic Carbonates as Green Solvents for Membrane Preparation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 13774–13785, **2019**.
94. Hassankiadeh, N.T. Cui, Z. Kim, J.H. Shin, D.W. Lee, S.Y. Sanguineti, A. Arcella, V. Lee, Y.M. Drioli, E. Microporous Poly(vinylidene fluoride) Hollow Fiber Membranes Fabricated
71. Medina-Gonzalez, Y. Aimar, P. Lahitte, J.-F. Remigy, J.-C. Towards Green Membranes: Preparation of Cellulose Acetate ultrafiltration Membranes Using Methyl Lactate as a Biosolvent. *International Journal of Sustainable Engineering*, 4, 75–83, **2011**.
72. AlQaheem, Y. Alomair, A. Alhendi, A. Alkandari, S. Tanoli, N. Alnajdi, N. Quesada-Perez, A. Preparation of Polyetherimide Membrane from non-toxic Solvents for the Separation of hydrogen from Methane. *Chemistry Central Journal*, 12, 80, **2018**.
73. Wang, J.-H. Zhang, Y.-H. Xu, Y.-Y. Zhu, B.-K. Xu, H. Fabrication of Hydrophilic and Sponge-like PVDF/brush-like Copolymer blend membranes using triethylphosphate as solvent. *Chinese Journal of Polymer Science*, 32, 143–150, **2014**.
74. Tao, M.-M. Liu, F. Ma, B.-R. Xue, L.-X. Effect of Solvent power on PVDF Membrane Polymorphism During Phase inversion. *Desalination*, 316, 137–145, **2013**.
75. Chang, J. Zuo, J. Zhang, L. O'Brien, G.S. Chung, T.-S. Using Green Solvent, triethyl Phosphate (TEP), to Fabricate Highly Porous PVDF Hollow Fiber Membranes for Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, 539, 295–304, **2017**.
76. Karkhanechi, H. Vasselbehagh, M. Jeon, S. Shaikh, A.R. Wang, D.-M. Matsuyama, H. Preparation and Characterization of Polyvinylidenedifluoride-co-chlorotrifluoroethylene Hollow Fiber Membranes with High Alkaline Resistance. *Polymer*, 145, 310–323, **2018**.
77. Paerl, H.W. Whitall, D.R. Anthropogenically-derived Atmospheric Nitrogen Deposition, Marine Eutrophication and harmful Algal Bloom Expansion: Is there a Link? *Ambio*, 28, 307–311, 1999.
78. Heisler, J. Glibert, P. Burkholder, J. Anderson, D. Cochlan, W. Dennison, W. Dortch, Q. Gobler, C. Heil, C. Humphries, E. et al. Eutrophication and Harmful Algal Blooms: A Scientific Consensus. *Harmful Algae*, 8, 3–13, **2008**.
79. Ratti, R. Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis. *Advanced Chemistry*, 2014, 729842, **2014**.
80. Rogers, R.D. Seddon, K.R. Ionic Liquids—Solvents of the Future? *Science*, 302, 792–793, **2003**.
81. Earle, M.J. Seddon, K.R. Ionic liquids: Green Solvents for the Future. In *Pure and Applied Chemistry ACS Publications: Washington, DC, USA*, p. 1391, **2000**.
82. Heym, F. Haber, J. Korth, W. Etzold, B.J.M. Jess, A. Vapor Pressure of Water in Mixtures with Hydrophilic Ionic Liquids—A Contribution to the Design of Processes for Drying of Gases by Absorption in Ionic Liquids. *Chemical Engineering*

- with PolarClean as water-soluble Green Diluent and Additives. *Journal of Membrane Science*, 479, 204–212, **2015**.
95. Jung, J.T. Kim, J.F. Wang, H.H. di Nicolo, E. Drioli, E. Lee, Y.M. Understanding the Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS) Effect During the Fabrication of Microporous PVDF Membranes Via Thermally Induced Phase Separation (TIPS). *Journal of Membrane Science*, 514, 250–263, **2016**.
96. Marino, T. Blasi, E. Tornaghi, S. Di Nicolo, E. Figoli, A. Polyethersulfone Membranes Prepared with Rhodiasolv®Polarclean as Water Soluble Green Solvent. *Journal of Membrane Science*, 549, 192–204, **2018**.
97. Randová, A. Bartovská, L. Morávek, P. Matějka, P. Novotná, M. Matějková, S. Drioli, E. Figoli, A. Lanč, M. Friess, K. A Fundamental Study of the Physicochemical Properties of Rhodiasolv®Polarclean: A Promising Alternative to Common and Hazardous Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 1163–1171, **2016**.
98. Alonso, D.M. Wettstein, S.G. Dumesic, J.A. Gamma-valerolactone, a Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry*, 15, 584–595, **2013**.
99. Girisuta, B. Janssen, A.L.P.B.M. Heeres, H.J. Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 1696–1708, **2007**.
100. Girisuta, B. Janssen, L.P.B.M. Heeres, H.J. A kinetic Study on the Decomposition of 5-hydroxymethylfurfural Into levulinic Acid. *Green Chemistry*, 8, 701–709, **2006**.
101. Rasool, M.A. Vankelecom, I.F. Use of γ -valerolactone and Glycerol Ferivatives as Bio-based Renewable Solvents for Membrane Preparation. *Green Chemistry*, 21, 1054–1064, **2019**.
102. Dong, X. Shannon, H.D. Escobar, I.C. Investigation of Polarclean and Gamma-Valerolactone as Solvents for Polysulfone Membrane Fabrication. In *Green Polymer Chemistry: New Products, Processes, and Applications* American Chemical Society: Washington, DC, USA, pp. 385–403, **2018**.
103. Dong, X. Shannon, H.D. Parker, C. De Jesus, S. Escobar, I.C. Comparison of two Low-hazard Organic Solvents as Individual and Cosolvents for the Fabrication of Polysulfone Membranes. *AIChE Journal*, 66, 16790, **2020**.
104. Hořda, A.K. Vankelecom, I.F. Understanding and Guiding the Phase Inversion Process for Synthesis of Solvent Resistant Nanofiltration Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, **2015**.
105. Hořda, A.K. Aernouts, B. Saeys, W. Vankelecom, I.F. Study of Polymer Concentration and Evaporation Time as Phase Inversion Parameters for Polysulfone-based SRNF Membranes. *Journal of Membrane Science*, 442, 196–205, **2013**.
106. Hendrix, K. Koeckelberghs, G. Vankelecom, I.F. Study of Phase Inversion Parameters for PEEK-based Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 452, 241–252, **2014**.
107. Ren, J. Zhou, J. Deng, M. Morphology Transition of Asymmetric flat Sheet and Thickness-gradient Membranes by Wet Phaseinversion Process. *Desalination*, 253, 1–8, **2010**.
108. Chede, S. Griffiths, P. Escobar, I.C. Harris, T.A.L. Does Casting Method Matter in Filtration Membranes? A Comparison in Performance Between Doctor Blade and Slot-die Extruded Polymeric Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 45563, **2018**.
109. Bucher, T. Filiz, V. Abetz, C. Abetz, V. Formation of Thin, Isoporous Block Copolymer Membranes by an Upscalable Profile Roller Coating Process—A Promising Way to Save Block Copolymer. *Membrane*, 8, 57, **2018**.
110. Lakshmi, D.S. Cundari, T. Furia, E. Tagarelli, A. Fiorani, G. Carraro, M. Figoli, A. Preparation of Polymeric Membranes and Microcapsules Using an Ionic Liquid as Morphology Control Additive. *Macromolecular Symposia*, 357, 159–167, **2015**.
111. Dong, X. Jeong, T.J. Kline, E. Banks, L. Grulke, E. Harris, T. Escobar, I.C. Eco-friendly Solvents and their Mixture for the Fabrication of Polysulfone Ultrafiltration Membranes: An Investigation of Doctor Blade and Slot die Casting Methods. *Journal of Membrane Science*, 614, 118510, **2020**.
112. Soroko, I. Lopes, M.P. Livingston, A. The Effect of Membrane Formation Parameters on Performance of Polyimide Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (OSN): Part A. Effect of Polymer/solvent/non-solvent System Choice. *Journal of Membrane Science*, 381, 152–162, **2011**.
113. Ayman, E.G. Heba, A. Sahar, A. Construction of Ternary Phase Diagram and Membrane Morphology Evaluation for Polyamide/formic Acid/water System. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6, 62–68, **2012**.
114. Wang, H.H. Jung, J.T. Kim, J.F. Kim, S. Drioli, E. Lee, Y.M. A Novel Green Solvent Alternative for Polymeric Membrane Preparation Via Nonsolvent-induced Phase Separation (NIPS). *Journal of Membrane Science*, 574, 44–54, **2019**.
115. Mazinani, S. Darvishmanesh, S. Ehsanzadeh, A. Van der Bruggen, B. Phase Separation Analysis of Extem/solvent/non-solvent Systems and Relation with Membrane Morphology. *Journal of Membrane Science*, 526, 301–314, **2017**.
116. Kahrs, C. Gühlstorf, T. Schwellenbach, J. Influences of

- Different Preparation Variables on Polymeric Membrane formation Via Nonsolvent Induced Phase Separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48852, **2020**.
117. Yadav, P. Ismail, N. Essalhi, M. Tysklind, M. Athanassiadis, D. Tavajohi, N. Assessment of the Environmental Impact of Polymeric Membrane Production. *Journal of Membrane Science*, 622, 118987, **2021**.
118. Martins, A.A. Caetano, N.S. Mata, T.M. LCA for Membrane Processes. In *Green Chemistry and Sustainable Technology* Springer: Singapore, 23–66, **2017**.
119. Xie, W. Li, T. Chen, C. Wu, H. Liang, S. Chang, H. Liu, B. Drioli, E. Wang, Q. Crittenden, J.C. Using the Green Solvent Dimethyl Sulfoxide to Replace Traditional Solvents Partly and Fabricating PVC/PVC-g-PEGMA Blended Ultrafiltration Membranes with High Permeability and Rejection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 6413–6423, **2019**.
120. Bhamidipati, K.L. Didari, S. Harris, T.A. Slot die Coating of Polybenzimidazole Based Membranes at the air Engulfment limit. *Journal of Power Sources*, 239, 382–392, **2013**.
121. Phillips, A. Ulsh, M. Mackay, J. Harris, T. Shrivastava, N. Chatterjee, A. Porter, J. Bender, G. The Effect of Membrane Casting Irregularities on Initial fuel Cell Performance. *Fuel Cells* **2020**, 20, 60–69.
122. Ding, X. Liu, J. Harris, T.A.L. A Review of the Operating Limits in Slot die Coating Processes. *AIChE Journal*, 62, 2508–2524, **2016**.
123. Huang, B.-J. Guan, C.-K. Huang, S.-H. Su, W.-F. Development of Once-through Manufacturing Machine for Large-area Perovskite Solar Cell Production. *Solar Energy*, 205, 192–201, **2020**.
124. Aegerter, M.A. Mennig, M. (Eds.) Doctor Blade. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, pp. 89–92, **2004**.
125. de Kergommeaux, A. Fiore, A. Faure-Vincent, J. Pron, A. Reiss, P. Colloidal CuInSe₂ Nanocrystals thin Films of Low Surface Roughness. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 015004, **2013**.
126. Wang, C.F. An, Y. Li, Q.H. Wan, S.J. Chen, W.X. Liu, X.D. Nonsolvent Effects on Morphology of Cellulose Acetate Films Prepared by Dry-Cast Process. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51, 2266–2275, **2012**.
127. Bhamidipati, K. Didari, S. Harris, T.A. Experimental Study on Air Entrainment in Slot Die Coating of High-Viscosity, Shear Thinning Fluids. *Chemical Engineering Science*, 80, 195–204, **2012**.
128. Chede, S. Anaya, N.M. Oyanedel-Craver, V. Gorgannejad, S. Harris, T.A. Al-Mallahi, J. Abu-Dalo, M. Abu Qdais, H. Escobar, I.C. Desalination Using Low Biofouling Nanocomposite Membranes: From Batch-scale to Continuous-scale Membrane Fabrication. *Desalination*, 451, 81–91, **2019**.
129. Ruschak, K.J. Limiting Flow in a Pre-metered Coating Device. *Chemical Engineering Science*, 31, 1057–1060, **1976**.
130. Bhamidipati, K.L. Detection and Elimination of Defects During Manufacture of high-Temperature Polymer Electrolyte Membranes. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA, **2011**.

واژه‌های کلیدی:

لاستیک بوتیل، رفتار جریان،
مطالعه بازار،
واردات و صادرات،
پیش‌بینی آینده

بررسی وضعیت بازار لاستیک بوتیل: وضعیت فعلی و پیش‌بینی آینده

زهرة طاهرخانی*، معصومه سجادیان، فاطمه اسدی
گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی، جهاد دانشگاهی، سازمان تهران، ایران

چکیده ...

لاستیک بوتیل به دلیل خواص منحصر به فرد نظیر مقاومت بالا در برابر نفوذ هوا و آب، ضریب اصطکاک بالا و مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، در صنایع مختلف کاربردهای فراوانی دارند. با توجه به تنوع کاربرد و میزان مصرف این ماده، بررسی بازار عرضه و تقاضای لاستیک بوتیل حائز اهمیت است. از اینرو، در این پژوهش به بررسی میزان عرضه و تقاضا، تحلیل روندهای بازار، عوامل مؤثر بر عرضه و تقاضا و پیش‌بینی آینده این ماده در کشورهای مختلف جهان و ایران پرداخته می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که دو کشور چین و ژاپن بزرگترین تولیدکنندگان این ماده در جهان هستند و حدود ۲۸٪ از کل ظرفیت تولید را به خود اختصاص می‌دهند. همچنین چین با مصرف حدود ۳۵٪ از ظرفیت جهانی، بزرگ‌ترین مصرف‌کننده لاستیک بوتیل است و آمریکای شمالی با مصرف حدود ۱۵٪ در رتبه بعدی قرار دارد. عرضه این ماده در جهان در سال ۲۰۲۳ برابر با ۱/۶۲۹ میلیون تن و میزان صادرات و واردات نیز ۸۲۲ هزار تن بوده است. پیش‌بینی می‌شود میزان عرضه و مصرف لاستیک بوتیل تا سال ۲۰۲۶ با افزایش متوسط ۳/۷٪ به ۱/۷۶۴ میلیون تن افزایش یافته و میزان صادرات و واردات به ۹۱۵ میلیون تن برسد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
ztaherkhani@acecr.ac.ir

۱ مقدمه

لاستیک بوتیل (IIR) و هالوبوتیل (HIIR) از جمله پلیمرهایی هستند که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خاص، در صنایع مختلفی از جمله خودروسازی، ساخت وساز و پزشکی کاربرد دارند. لاستیک بوتیل به دلیل مقاومت بالا در برابر نفوذ هوا و آب و همچنین خاصیت چسبندگی خوب، در تولید تیوب‌های داخلی تایر به کار می‌رود. هالوبوتیل که نوع اصلاح‌شده بوتیل با هالوژن‌ها (عمدتاً کلر یا برم) است، به دلیل مقاومت بیشتر در برابر حرارت و مواد شیمیایی، در تولید لاستیک‌های بدون تیوب و برخی محصولات صنعتی استفاده می‌شود [۱-۳].

بازار لاستیک بوتیل و هالوبوتیل‌ها در دهه‌های اخیر به دلیل مصرف زیاد این ماده رشد بسیاری داشته است. در حال حاضر تولید این ماده توسط ۱۴ شرکت در سراسر دنیا انجام می‌شود و شرکت اکسون موبیل (ExxonMobil)، آرامکو عربستان، PAO Sibur Holding (Nizhnekamskneftekhim PJSC) و سینوپک (SINOPEC) بزرگترین شرکت‌های تولید کننده این ماده هستند که حدود ۷۲/۵ درصد از کل ظرفیت تولید جهانی لاستیک بوتیل در شمال شرق آسیا (چین و ژاپن)، حدود ۲۲٪ در آمریکای شمالی (ایالات متحده و کانادا)، ۱۶٪ در کشورهای مستقل مشترک المنافع و کشورهای بالتیک (روسیه)، ۱۲٪ در اروپای غربی، ۱۱ درصد در سنگاپور، و بقیه در هند و عربستان سعودی تولید می‌شود [۴-۵].

با توجه به مصرف گسترده و اهمیت بازار جهانی لاستیک بوتیل، در این مقاله به بررسی جامع آمار صادرات و واردات لاستیک بوتیل در سطح جهانی و کشور ایران پرداخته می‌شود. همچنین، تلاش می‌شود تا با ارائه داده‌های آماری، تصویر روشنی از بازار داخلی و جهانی این محصول در آینده ارائه شود.

۲ عرضه و تقاضای جهانی لاستیک بوتیل

جدول ۱ میزان عرضه و تقاضای جهانی و ظرفیت تولید لاستیک بوتیل در سال‌های مختلف و برآوردهای سال ۲۰۲۶ را نشان می‌دهد. در سال ۲۰۲۱، میانگین ظرفیت سالانه تولید حدود ۲/۱۶ میلیون تن بوده است که در مقایسه با سال ۲۰۱۶ به طور متوسط سالانه ۴/۵ درصد رشد داشته است. این افزایش به دلیل حجم نسبتاً زیاد شرکت‌های جدید تأسیس شده در کشور چین و همچنین راه‌اندازی کارخانه KEMYA (سرمایه‌گذاری مشترک به صورت ۵۰-۵۰ بین ExxonMobil و SABIC) در الجبیل در اواخر سال ۲۰۱۵ بوده است. همچنین راه‌اندازی شرکتی با سرمایه‌گذاری مشترک Reliance-SIBUR در هند، حدود

۱۲۰۰۰۰ تن به ظرفیت تولید لاستیک بوتیل جهان در سال ۲۰۱۹ اضافه کرده است [۴-۵].

داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که بنابر پیش‌بینی‌های صورت گرفته ظرفیت جهانی تولید لاستیک بوتیل تا سال ۲۰۲۶، سالانه با متوسط ۰/۸٪ افزایش می‌یابد و طی سال‌های ۲۰۲۱ تا ۲۰۲۶ دو کشور چین و هند با هدف خودکفایی بیشتر، بازار داخلی خود را تأمین خواهند کرد و تولید سنگاپور و روسیه عمدتاً برای بازار صادراتی خواهد بود.

۳ وضعیت جهانی صادرات لاستیک بوتیل

جدول ۲ میزان صادرات لاستیک بوتیل را در مناطق مختلف دنیا نشان می‌دهد. کشورهای مستقل مشترک‌المنافع و کشورهای بالتیک (روسیه)، آمریکای شمالی و آسیای جنوب شرقی صادرکنندگان اصلی لاستیک بوتیل هستند. در سال ۲۰۲۱، کشورهای مستقل مشترک‌المنافع و بالتیک ۳۲/۴ درصد، آمریکای شمالی ۳۲/۱ درصد و آسیای جنوب شرقی ۱۶/۴ درصد از کل صادرات جهان را به خود اختصاص دادند. پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۶، صادرات جهانی سالانه ۲/۷ درصد افزایش یافته و به عدد ۹۱۵ هزار تن در سال ۲۰۲۶ برسد.

مقاصد صادراتی اصلی لاستیک بوتیل چین، هند و کشورهای اروپایی هستند. چین به دلیل رشد سریع صنعتی و نیاز بالا به محصولات لاستیکی، یکی از بزرگ‌ترین واردکنندگان هالوبوتیل در جهان است. در هند نیز به‌عنوان بازاری نوظهور واردات هالوبوتیل در حال افزایش است. کشورهای اروپایی نظیر فرانسه، ایتالیا و اسپانیا نیز از مقاصد اصلی صادرات هالوبوتیل هستند [۴-۵].

۴ وضعیت جهانی واردات لاستیک بوتیل

واردات جهانی لاستیک بوتیل در چند سال اخیر به‌طور کلی رشد قابل‌توجهی داشته است. در سال ۲۰۲۰ به دلیل بحران کووید-۱۹، میزان تولید و واردات در دنیا کاهش یافته است که مجدداً روند صعودی از سال ۲۰۲۲ تکرار شده است. جدول ۳، وضعیت جهانی واردات لاستیک بوتیل را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، آسیای شمال شرقی (کشور چین) و آسیای جنوب شرقی (تایلند، اندونزی و ویتنام) واردکنندگان اصلی لاستیک بوتیل هستند. چین بزرگ‌ترین واردکننده هالوبوتیل در جهان است. واردات این محصول به چین به دلیل نیاز بالای صنایع مختلف این کشور، به‌طور مداوم در حال افزایش است. هند دومین واردکننده بزرگ هالوبوتیل است که به دلیل رشد سریع صنعتی، نیاز بیشتری به این محصول

جدول ۱ میزان عرضه و تقاضای جهانی و ظرفیت تولید لاستیک بوتیل [۴].

متوسط نرخ رشد مصرف سالانه ۲۰۲۱-۲۰۲۶ (درصد)	مصرف (هزار تن)				تولید (هزار تن)	ظرفیت سالانه (هزار تن)				منطقه
	۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶	۲۰۲۱	۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶	
										آمریکای شمالی
۱/۶	۱۸۷	۱۷۳	۲۳۳	۲۰۲	۲۳۱	۳۳۰	۳۳۰	۳۳۰	۳۳۰	ایالات متحده
۳/۱	۳۰	۲۶	۳۰	۳۳	۸۵	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	کانادا
۳	۲۳	۱۹	۲۰	۱۵	-	-	-	-	-	مکزیک
٪۱/۹	۲۳۹	۲۱۸	۲۸۳	۲۵۰	۳۱۵	۴۸۰	۴۸۰	۴۸۰	۴۸۰	کل آمریکای شمالی
۲/۳	۵۵	۴۹	۴۷	۴۳	-	-	-	-	-	آمریکای مرکزی و جنوبی
۲	۱۲۳	۱۱۲	۱۲۴	۱۲۹	۱۷۳	۲۵۹	۲۵۹	۲۵۹	۲۵۹	اروپای غربی
۳/۹	۹۷	۸۰	۸۵	۷۳	-	-	-	-	-	اروپای مرکزی و شرقی
۴/۳	۴۹	۴۰	۳۴	۱۸	۲۹۰	۳۵۰	۳۵۰	۲۹۵	۲۷۳	کشورهای CIS و بالتیک
۴/۴	۴۹	۳۹	۳۳	۳۱	۷۷	۱۱۰	۱۱۰	۱۱۰	۵۵	خاورمیانه
۴/۴	۱۲	۱۰	۷	۴	-	-	-	-	-	آفریقا
۴/۵	۲۰۱	۱۶۱	۱۳۱	۱۱۱	۷۶	۱۲۰	۱۲۰	۱۲۰	-	شبه قاره هند
										شمال شرق آسیا
۴	۶۲۸	۵۱۷	۵۴۹	۳۹۶	۳۰۲	۵۱۵	۴۳۰	۳۹۵	۳۹۵	سرزمین اصلی چین
۴/۲	۱۰۷	۸۷	۱۰۳	۷۵	۱۰۲	۱۷۸	۱۷۸	۱۷۸	۱۷۸	ژاپن
۵/۱	۴۲	۳۳	۳۹	۴۵	-	-	-	-	-	کره جنوبی
۱/۴	۱۸	۱۶	۱۴	۱۴	-	-	-	-	-	تایوان
٪۴	۷۹۵	۶۵۳	۷۰۵	۵۳۰	۴۰۴	۶۹۳	۶۰۸	۵۷۳	۵۷۳	کل شمال شرق آسیا
۵/۳	۱۴۳	۱۱۱	۱۱۱	۸۹	۱۳۸	۲۴۰	۲۴۰	۲۴۰	۱۰۰	جنوب شرقی آسیا
٪۳/۷	۱۷۶۴	۱۴۷۳	۱۵۵۹	۱۲۷۹	۱۴۷۳	۲۲۵۲	۲۱۶۷	۲۰۷۷	۱۷۴۰	جمع

۲۰۲۶، میزان واردات جهانی سالانه ۲/۷ درصد افزایش یافته و به عدد ۹۱۵ هزار تن در سال ۲۰۲۶ برسد [۴-۵].

۵ توزیع جهانی ظرفیت تولید و تقاضا لاستیک بوتیل

شکل ۱ توزیع جهانی ظرفیت تولید لاستیک بوتیل را بر اساس

پیدا کرده است. کشورهای اروپایی نظیر آلمان، فرانسه و ایتالیا نیز واردکنندگان عمده هالوبوتیل هستند. در سال ۲۰۲۱، شمال شرق آسیا ۳۵/۴ درصد، آسیای جنوب شرقی ۱۳ درصد و آمریکای شمالی ۱۱ درصد از کل واردات جهان را به خود اختصاص داده‌اند. پیش‌بینی می‌شود، طی سال‌های ۲۰۲۱ تا

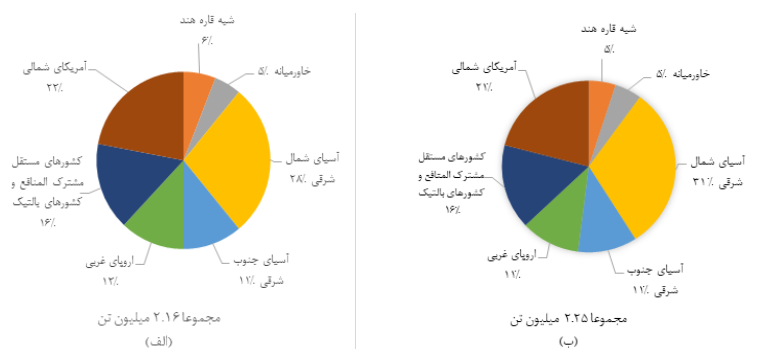
جدول ۲ صادرات جهانی لاستیک بوتیل [۴].

سال	جمع	جنوب شرق آسیا	شمال شرق آسیا	شبه قاره هند	خاورمیانه	کشورهای CIS و بالتیک	اروپای غربی	آمریکای شمالی			
								جمع	کانادا	ایالات متحده	
۲۰۱۱	۵۵۲	-	۲۶	-	-	۱۸۳	۱۳۸	۲۰۵	۷۱	۱۳۴	
۲۰۱۲	۶۷۷	۱	۶۵	-	-	۱۹۸	۱۳۵	۲۷۷	۱۰۷	۱۷۱	
۲۰۱۳	۷۲۴	۱۵	۶۷	-	-	۲۳۱	۱۴۴	۲۶۷	۱۲۶	۱۴۲	
۲۰۱۴	۷۶۰	۵۸	۵۱	-	-	۲۴۶	۱۳۶	۲۷۰	۱۰۰	۱۷۱	
۲۰۱۵	۷۳۲	۶۳	۴۷	-	-	۲۴۸	۱۴۱	۲۳۲	۶۹	۱۶۳	
۲۰۱۶	۷۶۳	۶۸	۶۳	-	۲	۲۵۹	۱۴۸	۲۲۳	۹۵	۱۲۸	
۲۰۱۷	۸۲۰	۷۴	۵۲	-	۵۰	۲۶۸	۱۲۰	۲۵۶	۹۵	۱۶۱	
۲۰۱۸	۸۳۴	۹۷	۳۱	-	۶۶	۲۷۱	۱۴۰	۲۳۰	۹۹	۱۳۱	
۲۰۱۹	۸۴۴	۱۴۱	۴۰	-	۸۲	۲۶۸	۱۲۹	۱۸۴	۸۶	۹۸	
۲۰۲۰	۷۳۰	۱۳۰	۴۴	۱۲	۵۷	۲۵۷	۹۹	۱۳۱	۴۵	۸۶	
۲۰۲۱	۸۰۳	۱۳۲	۳۵	۲۵	۶۸	۲۶۰	۹۷	۱۸۶	۶۶	۱۲۰	
۲۰۲۲	۷۸۱	۱۶۰	۳۸	۶	۷۰	۲۴۲	۹۹	۱۶۶	۷۱	۹۵	
۲۰۲۳	۸۲۲	۱۵۶	۴۶	۱۳	۷۲	۲۵۰	۱۰۲	۱۸۳	۸۳	۱۰۰	
۲۰۲۴	۸۴۷	۱۶۳	۴۵	۱۳	۷۴	۲۴۹	۱۰۵	۱۹۸	۹۳	۱۰۵	
۲۰۲۵	۸۸۰	۱۶۱	۴۲	۱۳	۷۶	۲۶۹	۱۰۹	۲۱۰	۹۳	۱۱۷	
۲۰۲۶	۹۱۵	۱۶۷	۴۱	۱۳	۷۸	۲۷۹	۱۱۶	۲۲۱	۹۶	۱۲۵	
متوسط نرخ رشد سالانه (درصد)											
	۲/۷٪	۴/۸٪	۳٪	-۱۲/۲٪	۲/۸٪	۱/۴٪	۳/۶٪	۳/۶٪	۷/۸٪	۰/۹٪	-۲۶/۲۰۲۱

واحد: هزار تن

منطقه تولیدکننده لاستیک بوتیل در جهان است و پس از آن آمریکا شمالی با ۲۱/۴ درصد در رتبه دوم قرار دارد. روسیه با

منطقه نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، شمال شرق آسیا با اختصاص دادن ۲۷/۴٪ از ظرفیت کل تولید، بزرگترین

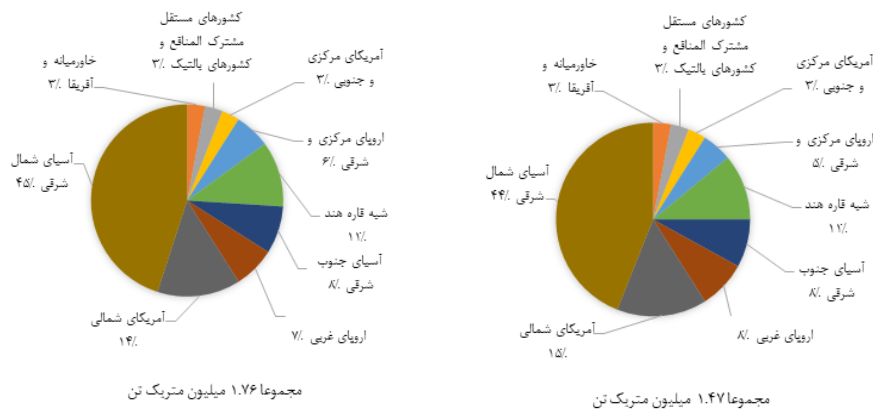


جدول ۳ آمار واردات جهانی لاستیک بوتیل [۴].

سال	آمریکای شمالی				اروپای غربی	اروپای مرکزی	کشورهای CIS و بالتیک	خاورمیانه	آفریقا	شبه قاره هند	شمال شرق آسیا	جنوب شرق آسیا	جمع	
	ایالات متحده	کانادا	مکزیک	جمع										
۲۰۱۱	۵۰	۱۲	۷	۶۹	۴۴	۳۷	۶	۲۰	۴	۴۵	۲۴۸	۴۴	۵۵۲	
۲۰۱۲	۶۴	۱۰	۱۲	۸۷	۴۵	۳۹	۷	۱۶	۵	۷۲	۳۰۸	۶۰	۶۷۷	
۲۰۱۳	۷۱	۱۰	۱۰	۹۰	۳۶	۳۶	۸	۱۸	۵	۷۷	۳۳۹	۷۷	۷۲۴	
۲۰۱۴	۸۱	۸	۸	۹۷	۵۰	۴۸	۷	۲۱	۵	۸۲	۳۴۲	۷۲	۷۶۰	
۲۰۱۵	۶۲	۱۳	۱۰	۸۵	۴۳	۲۰	۱۳	۱۸	۵	۸۶	۳۰۸	۸۰	۷۳۲	
۲۰۱۶	۶۰	۸	۱۵	۸۲	۴۳	۲۸	۹	۲۳	۴	۱۱۱	۲۹۸	۹۲	۷۶۳	
۲۰۱۷	۶۰	۵	۱۲	۷۷	۴۲	۴۰	۸	۲۱	۴	۱۱۵	۳۱۶	۱۱۴	۸۲۰	
۲۰۱۸	۵۶	۸	۱۷	۸۱	۴۶	۲۷	۷	۲۱	۵	۱۳۰	۳۲۴	۱۱۳	۸۳۴	
۲۰۱۹	۶۹	۳	۲۰	۹۲	۴۷	۳۴	۱۲	۲۵	۷	۱۰۶	۳۳۵	۱۰۲	۸۴۴	
۲۰۲۰	۴۵	۳	۱۲	۵۹	۳۸	۲۶	۸	۲۴	۱۰	۹۷	۳۱۸	۹۱	۷۳۰	
۲۰۲۱	۶۲	۷	۱۹	۸۸	۴۹	۳۶	۸۰	۳۰	۱۰	۱۱۰	۲۸۴	۱۰۵	۸۰۳	
۲۰۲۲	۶۳	۶	۲۱	۸۹	۵۱	۳۰	۸۵	۳۲	۱۰	۸۳	۲۷۷	۱۱۴	۷۸۱	
۲۰۲۳	۶۳	۶	۲۱	۹۰	۵۱	۲۹	۸۹	۳۴	۱۰	۸۹	۲۹۶	۱۲۲	۸۲۲	
۲۰۲۴	۶۳	۶	۲۲	۹۰	۵۳	۲۸	۹۲	۳۵	۱۱	۹۶	۳۰۴	۱۲۶	۸۴۷	
۲۰۲۵	۶۲	۶	۲۲	۹۰	۵۴	۲۷	۹۵	۳۶	۱۱	۱۰۹	۳۱۶	۱۳۱	۸۸۰	
۲۰۲۶	۶۱	۶	۲۳	۹۰	۵۵	۲۶	۹۷	۳۷	۱۲	۱۲۱	۳۳۰	۱۳۶	۹۱۵	
متوسط نرخ رشد سالانه (درصد)														
۲۰۲۱-۲۶	-۰٪/۳	-۰٪/۳	۰٪/۳	۰٪/۳	۲٪/۳	-۶٪/۳	۳٪/۹	۲٪/۷	۴٪	۴٪/۴	۱٪/۹	۳٪	۵٪/۴	۲٪/۷

و آسیای جنوبی و اروپای غربی با ۸٪ در رتبه‌های بعدی مصرف جهانی این ماده هستند. طی سال‌های ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۱، میزان مصرف در کشور چین سالانه ۵/۵ درصد افزایش یافته است. در همین مدت، رشد استثنایی مصرف سالانه ۷/۷ درصد و ۵/۱ درصد به ترتیب در شبه قاره هند و خاورمیانه به ثبت رسیده است. انتظار می‌رود مصرف لاستیک بوتیل تا سال ۲۰۲۶ به طور متوسط ۳/۷ درصد در سال افزایش یافته و در سال ۲۰۲۶، به بیش از ۱/۷ میلیون تن برسد. بالاترین میانگین رشد سالانه برای آسیای جنوب شرقی (۵/۳٪)، کره جنوبی (۵/۱٪)، شبه قاره هند (۴/۵٪)، خاورمیانه و آفریقا (هر کدام ۴/۴٪) و کشورهای مستقل مشترک‌المنافع و کشورهای بالتیک (۴/۳٪) پیش‌بینی شده است.

۱۶٪ از سهم بازار در جایگاه سوم قرار دارد و اروپای غربی که در سال ۲۰۱۵ رتبه سوم را به خود اختصاص داده بود، در سال ۲۰۱۶ پس از بسته شدن کارخانه اکسون موبیل ExxonMobil در فرانسه با اختصاص دادن ۱۲٪ از سهم بازار به رتبه چهارم تنزل یافت. آسیای جنوبی و هند نیز در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. شکل ۲ توزیع جهانی تقاضا و مصرف لاستیک بوتیل را بر اساس منطقه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان مصرف جهانی در سال ۲۰۲۱ به ۱/۴۷ میلیون تن افزایش یافته است. شمال شرق آسیا (به‌ویژه سرزمین اصلی چین) بزرگ‌ترین مصرف‌کننده لاستیک بوتیل است که ۴۴ درصد از کل مصرف جهانی را در سال ۲۰۲۱ به خود اختصاص داده است و پس از آن آمریکای شمالی با حدود ۱۴/۸ درصد قرار دارد. هند با ۱۱٪



شکل ۲ توزیع جهانی تقاضا و مصرف لاستیک بوتیل.

کووید-۱۹ روند نزولی اتفاق افتاده است. در سال ۲۰۲۱، این بیماری همه‌گیر باعث کاهش ۹/۵ درصدی در تولید ایالات متحده شد. مصرف داخلی لاستیک بوتیل نیز از سال ۲۰۱۶ سالانه حدود ۳/۱ درصد کاهش یافت و در سال‌های ۲۰۲۰ و ۲۰۲۱، تقاضای داخلی به دلیل همه‌گیری کووید-۱۹ به میزان قابل توجهی نسبت به سال ۲۰۱۹ کاهش یافته است. انتظار می‌رود مصرف داخلی ایالات متحده تا سال ۲۰۲۶ حدود ۱/۶ درصد افزایش یابد و سطح تولید نیز به طور متوسط سالانه ۱/۷ درصد افزایش یافته و تا سال ۲۰۲۶ به ۱۲۵۰۰۰ تن برسد.

بخشی از نیاز ایالات متحده به لاستیک بوتیل از طریق واردات تأمین می‌شود. بیشترین میزان واردات لاستیک بوتیل و هالوبوتیل به ایالات متحده از کشورهای کانادا، روسیه و اروپای غربی است. نسبت میزان واردات به صادرات در ایالات متحده تا قبل از سال ۲۰۰۳ عدد بالایی بود ولی بعد از سال ۲۰۰۳ میزان صادرات افزایش یافت و در سال ۲۰۱۴ به ۱۷۱۰۰۰ تن رسید، اما از سال ۲۰۱۹ به دلیل همه‌گیری کووید-۱۹ میزان صادرات کاهش یافته است به طوری که در سال ۲۰۲۱، کل میزان صادرات برابر با ۱۲۰۰۰۰ تن بود. پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۶، میزان واردات لاستیک بوتیل به ایالات متحده با متوسط ۰/۳٪ درصد در سال کاهش یافته و میزان صادرات تا سال ۲۰۲۶ سالانه ۰/۹ درصد افزایش یابد [۴ و ۶-۷].

۶-۲ کانادا

شرکت ARLANXEO (LANXESS سابق) تنها تولیدکننده لاستیک بوتیل و هالوبوتیل در کانادا با ظرفیت ۱۵۰۰۰۰ تن است (جدول ۵). این شرکت، با سرمایه‌گذاری مشترک LANXESS و عربستان سعودی آرامکو، در سال ۲۰۱۶ تأسیس شد. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود ظرفیت تولید کانادا

این رشد ناشی از افزایش تقاضا از سوی صنایع در حال توسعه تأیر خواهد بود. لاستیک‌ها، تیوب‌ها و محصولات لاستیک، مصارف اصلی لاستیک بوتیل هستند و تخمین زده می‌شود که حدود ۸۰ تا ۸۵ درصد از کل مصرف را تشکیل می‌دهند [۴ و ۶].

۶ وضعیت عرضه و تقاضای لاستیک بوتیل در مناطق مختلف دنیا ۶-۱ ایالات متحده

شرکت شیمیایی اکسون موبیل ExxonMobil تنها تولیدکننده لاستیک بوتیل در ایالات متحده با ظرفیت ترکیبی ۳۳۰۰۰۰ تن است که کارخانه‌های تولید این شرکت در شهرهای باتون روژ، لوئیزیانا، بای تاون و تگزاس مستقر هستند (جدول ۴).

بررسی میزان تولید لاستیک بوتیل در ایالات متحده نشان می‌دهد که در سال ۲۰۲۱، حجم تولید لاستیک بوتیل برابر با ۲۳۱۰۰۰ تن بوده است که ۳۹۰۰۰ تن کمتر از میزان تولید در سال ۲۰۱۶ است. تولید ایالات متحده طی سال‌های ۲۰۱۷ تا ۲۰۱۸ رشد قابل توجهی داشت، اما در سال ۲۰۱۹ به دلیل همه‌گیری

جدول ۴ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در ایالات متحده [۴].

میانگین ظرفیت سالانه (هزار تن)				محل کارخانه	شرکت
۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶		
۱۳۰	۱۳۰	۱۳۰	۱۳۰	باتون روژ، لس‌آنجلس	شرکت اکسون موبیل
۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	بای تاون، تگزاس	
۳۳۰	۳۳۰	۳۳۰	۳۳۰	جمع	

جدول ۵ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در کانادا [۴ و ۶].

میانگین ظرفیت سالانه (هزار تن)				محل کارخانه	شرکت
۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶		
۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۱۳	سارنیا، انتاریو	ARLANXEO Canada Inc.
-	-	-	۳۷	سارنیا، انتاریو	LANXESS Canada Company
۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰		جمع

بلژیک ۵۸ درصد و بریتانیا ۴۲ درصد از ظرفیت منطقه را به خود اختصاص داده‌اند.

مقصد عمده صادرات لاستیک بوتیل تولیدشده در منطقه اروپای غربی، کشورهای ترکیه، برزیل، ایالات متحده و کشور چین و همچنین کشورهای اروپای مرکزی هستند. واردات لاستیک بوتیل به اروپای غربی نیز بیشتر از روسیه و همچنین از عربستان سعودی، سنگاپور، کانادا و ایالات متحده انجام می‌شود [۴ و ۷].

۴-۶ کشورهای مستقل مشترک‌المنافع (CIS) و کشورهای بالتیک

این منطقه شامل کشورهای مشترک‌المنافع (عمدتاً کشورهای اتحاد جماهیر شوروی سابق، ارمنستان، آذربایجان، بلاروس، قزاقستان، قرقیزستان، مولداوی، روسیه، تاجیکستان، ترکمنستان، اوکراین و ازبکستان) و سه کشور بالتیک استونی، لتونی و لیتوانی است. میانگین ظرفیت سالانه لاستیک بوتیل در این منطقه در سال ۲۰۲۱ برابر با ۳۵۰۰۰۰ تن بود که ۱۶ درصد از کل ظرفیت جهانی را به خود اختصاص داده است. در حال حاضر تنها دو تولیدکننده منطقه‌ای لاستیک بوتیل، Nizhnekamskneftekhim (NKNK) و Tolyattikauchuk (بخشی از PJSC Tatneft) وجود دارد که هر دو در روسیه قرار دارند. ظرفیت تولید این شرکت‌ها در جدول ۷

از سال ۲۰۱۹ برابر با ۱۵۰ هزار تن در سال است و حدود ۷۸ درصد از تولید در سال ۲۰۲۱ به صادرات اختصاص یافته است. کشورهای مقصد صادرات لاستیک بوتیل کانادا شامل ایالات متحده، چین و برزیل است، در حالی که حجم کوچک واردات عمدتاً از ایالات متحده، چین و اروپای غربی منشأ می‌گیرد. از سال ۲۰۱۵، به دلیل ایجاد ظرفیت تولید جدید در کشور چین، میزان صادرات کانادا به سرعت کاهش یافت و در سال ۲۰۲۰ به دلیل همه‌گیری کووید-۱۹ کاهش بیشتری پیدا کرد. پیش‌بینی می‌شود در سال‌های ۲۰۲۱ تا ۲۰۲۶، صادرات با متوسط سالانه ۷/۸ درصد افزایش یابد. با این حال، انتظار می‌رود واردات لاستیک بوتیل با متوسط ۰/۳ درصد در سال کاهش یابد و به حدود ۶۰۰۰ تن در سال ۲۰۲۶ برسد [۶].

۳-۶ اروپای غربی

جدول ۶، شرکت‌های تولیدکننده لاستیک بوتیل را در اروپای غربی مشتمل بر (اتریش، بلژیک، دانمارک، فنلاند، فرانسه، آلمان، یونان، ایسلند، ایرلند، ایتالیا، لوکزامبورگ، مالت، هلند، نروژ، پرتغال، اسپانیا، سوئد، سوئیس و بریتانیا) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت تولید این ماده از سال ۲۰۱۶ به صورت ثابت ۲۵۹ هزار تن در سال بوده است که

جدول ۶ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در اروپای غربی [۴].

میانگین ظرفیت سالانه (هزار تن)				محل کارخانه	شرکت
۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶		
					بلژیک
۱۴۹	۱۴۹	۱۴۹	۱۱۲	زوایندرخت، آنتورپ	ARLANXEO Belgium N.V.
-	-	-	۳۷	زوایندرخت، آنتورپ	LANXESS Rubber NV
					انگلستان
۱۱۰	۱۱۰	۱۱۰	۱۱۰	فاولی، همپشایر	ExxonMobil Chemical Ltd.
۲۵۹	۲۵۹	۲۵۹	۲۵۹		جمع

جدول ۷ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در کشورهای مستقل مشترک المنافع (CIS) و کشورهای بالتیک [۴].

میانگین ظرفیت سالانه (هزار تن)				محل کارخانه	شرکت
۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶		
					Russia
۱۲۵	۱۲۵	۷۰	۷۰	نیژنکامسک، تاتارستان	Nizhnekamskneftekhim PJSC
۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	نیژنکامسک، تاتارستان	
-	-	۶۹	۵۳	توگالیاتی، سامارا	Sibur Togliatti LLC
۷۵	۷۵	۶	-	توگالیاتی، سامارا	PJSC Tatneft
۳۵۰	۳۵۰	۲۹۵	۲۷۳		جمع

نشان داده شده است.

خاورمیانه وجود نداشت و تمام مصرف منطقه از طریق واردات تامین می‌شد. این وضعیت با راه‌اندازی واحد جدید لاستیک بوتیل در الجبیل تغییر کرد. ظرفیت تولید سالانه این شرکت در سال ۲۰۲۱، ۷۷۰۰۰ تن بود و پیش‌بینی می‌شود تا ۲۰۲۶، با نرخ متوسط ۳/۱ درصد در سال رشد کند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که متوسط نیاز به واردات در طی سال‌های ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۱ با نرخ متوسط ۵/۹ درصد در سال افزایش یافته است و بیشتر میزان واردات از اروپای غربی، عربستان سعودی و روسیه بوده است. مصرف لاستیک بوتیل در خاورمیانه در سال ۲۰۲۱ حدود ۳۹۰۰۰۰ تن برآورد شده است که ۶۴ درصد آن مرتبط به ترکیه و ۳۶ درصد آن نیز مرتبط به عربستان سعودی و ایران است [۴ و ۶، ۸-۹].

۶-۶ شبه‌قاره هند

شبه‌قاره هند شامل هند، پاکستان، بنگلادش و دیگر کشورها مانند سریلانکا است. شرکت Reliance Sibur Elastomers تنها شرکت تولیدکننده لاستیک بوتیل در شبه‌قاره هند با ظرفیت ۱۲۰۰۰ تن در سال است. این شرکت با سرمایه‌گذاری مشترک دو شرکت Reliance و SIBUR در سال ۲۰۱۲ احداث شده و در سال ۲۰۱۹ به بهره‌برداری رسیده است. شبه‌قاره هند، به‌ویژه هند، یکی از واردکنندگان اصلی لاستیک بوتیل است که کل واردات آن در سال ۲۰۲۱ حدود ۱۱۰۰۰۰ تن برآورد شده است. روسیه با ۴۹/۷ درصد در سال ۲۰۲۱، بزرگ‌ترین تأمین‌کننده لاستیک بوتیل در این منطقه بوده است و پس از آن سنگاپور و ایالات متحده قرار دارند. انتظار می‌رود میزان واردات و مصرف سالانه در این منطقه تا سال ۲۰۲۶ به ترتیب ۱/۹ درصد و ۵/۴ درصد افزایش یافته و میزان واردات تا سال ۲۰۲۶ به ۱۲۱۰۰۰ تن برسد. از آن‌جا که تولید در هند لاستیک بوتیل معمولی (HIR) است، هر تقاضای هالوژنه (HIIR) باید از طریق واردات تأمین

در سال ۲۰۲۱، ظرفیت تولید کل منطقه برای لاستیک بوتیل ۳۵۰۰۰۰ تن بود که نسبت به سال‌های ۲۰۱۹ و ۲۰۱۶ روند افزایشی داشت. شرکت Tolyattikauchuk که شرکت تابعه شرکت SIBUR است، توسط Tatneft در سال ۲۰۱۹ خریداری شد و کارخانه لاستیک Tolyatti نیز در سال ۲۰۱۹ به ظرفیت حدود ۷۵۰۰۰ تن گسترش داده شد. دیگر ظرفیت‌های عمده اضافه شده ناشی از توسعه شرکت NKNK در ۲۰۱۹ بوده است [۹]. روسیه بزرگ‌ترین تأمین‌کننده بازار جهانی در سال‌های اخیر بوده است. مقاصد عمده صادرات روسیه شامل هند، چین، اروپای غربی، مجارستان و ایالات متحده است. در سال ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۱، صادرات منطقه‌ای با متوسط ۰/۱ درصد در سال افزایش اندکی داشته است و انتظار می‌رود تا سال ۲۰۲۶، صادرات منطقه‌ای با ۱/۴ درصد در سال افزایش یابد تا به ۲۷۹۰۰۰ تن در سال ۲۰۲۶ برسد. این افزایش متأثر از افزایش ظرفیت‌های جدید تولید در هند، چین و سنگاپور است [۴].

۶-۵ خاورمیانه

منطقه خاورمیانه شامل بحرین، ایران، عراق، اسرائیل، اردن، کویت، لبنان، عمان، قطر، عربستان سعودی، سوریه، ترکیه و امارات متحده عربی است. از سال ۲۰۱۹، ظرفیت تولید سالانه لاستیک بوتیل در خاورمیانه ۱۱۰۰۰۰ تن بود که نشان‌دهنده ۵ درصد از کل ظرفیت تولید جهانی است. تمام ظرفیت‌های تولید خاورمیانه در عربستان سعودی و شرکت الجبیل مستقر است. شرکت پتروشیمی الجبیل (KEMYA)، که حاصل سرمایه‌گذاری مشترک دو شرکت SABIC و ExxonMobil است، اولین کارخانه تولید لاستیک بوتیل خاورمیانه را در عربستان سعودی راه‌اندازی کرد. تا سال ۲۰۱۶، هیچ‌گونه تولید لاستیک بوتیل در

جدول ۸ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در آسیای جنوب شرقی [۴].

ملاحظات	میانگین ظرفیت سالانه (هزار تن)				محل کارخانه	شرکت
	۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶		
						سنگاپور
از LANXESS. ۲۰۱۶. ۱ آوریل	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۷۵	جزیره جورونگ	ARLANXEO Singapore Pte. Ltd.
شروع در سال ۲۰۱۸.	۱۴۰	۱۴۰	۱۴۰	-	جزیره جورونگ	ExxonMobil Asia Pacific Pte. Ltd.
تبدیل شد. ARLANX-EO. ۱ آوریل ۲۰۱۶ به	-	-	-	۲۵	جزیره جورونگ	.LANXESS Pte. Ltd
	۲۴۰	۲۴۰	۲۴۰	۱۰۰		

۲۰۲۱ بزرگ‌ترین متقاضی لاستیک بوتیل بود و اندونزی و ویتنام با ۲۰/۷ درصد و ۱۹/۸ درصد در رتبه‌های بعدی قرار دارند. پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۶، ظرفیت تولید لاستیک بوتیل در آسیای جنوب شرقی ثابت بماند و میزان تولید آن سالانه ۴/۷ درصد افزایش یابد و به ۱۷۴۰۰۰ تن در سال ۲۰۲۶ برسد. با این حال، پیش‌بینی می‌شود که مصرف منطقه‌ای سالانه ۵/۳ درصد رشد کند. همچنین انتظار می‌رود، میزان واردات تا سال ۲۰۲۶ به میزان ۵/۴ درصد در سال افزایش یافته و صادرات نیز با نرخ متوسط سالانه ۴/۸ درصد افزایش یابد.

سنگاپور، تایلند، اندونزی و ویتنام در حال حاضر بزرگ‌ترین واردکنندگان منطقه‌ای لاستیک بوتیل هستند و ایالات متحده و روسیه دو تأمین‌کننده اصلی آسیای جنوب شرقی بوده‌اند. چشم‌انداز کنونی این است که آسیای جنوب شرقی تا سال ۲۰۲۶ به یک صادرکننده بزرگ (با ظرفیت حدود ۱۶۷۰۰۰ تن) تبدیل خواهد شد [۴ و ۸].

۶-۸ شمال شرق آسیا

منطقه شمال شرق آسیا، شامل چین، هنگ‌کنگ، ژاپن، کره شمالی، کره جنوبی و تایوان است. میانگین ظرفیت سالانه تولید لاستیک بوتیل در شمال شرق آسیا در سال ۲۰۲۱ برابر با ۶۰۸۰۰۰ تن بوده است که تقریباً ۲۸ درصد از کل ظرفیت جهانی را به خود اختصاص داده و آن را به بزرگ‌ترین منطقه تولیدکننده در جهان تبدیل کرده است. چین و ژاپن تنها تولیدکننده‌ها در منطقه هستند. چین با ظرفیت تولید ۴۳۰۰۰۰ تن، ۷۰ درصد از کل ظرفیت منطقه را به خود اختصاص داده است و ژاپن با ظرفیت ۱۷۸۰۰۰ تن در جایگاه دوم قرار دارد. پیش‌بینی می‌شود که ظرفیت تولید در چین طی سال‌های ۲۰۲۱ تا ۲۰۲۶، رشد سالانه ۳/۷ درصدی داشته باشد، در حالی که

شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که طی سال‌های ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۱، واردات شبه‌قاره هند سالانه حدود ۰/۲ درصد کاهش یافته که عمدتاً به دلیل توسعه ظرفیت تولید لاستیک بوتیل در سال ۲۰۱۹ در این منطقه بوده است. کشور هند با فاصله زیاد بزرگ‌ترین بازار این منطقه است و نزدیک به ۹۲ درصد از کل مصرف منطقه را در سال ۲۰۲۱ به خود اختصاص داده است. با راه‌اندازی یک کارخانه جدید در هند، انتظار می‌رود تا سال ۲۰۲۶ بیش از ۶۰ درصد از کل مصرف منطقه به صورت داخلی تأمین شود [۴ و ۶، ۹-۸].

۶-۷ آسیای جنوب شرقی

آسیای جنوب شرقی شامل استرالیا، اندونزی، مالزی، فیلیپین، سنگاپور، تایلند و ویتنام است. در سال ۲۰۲۱، میانگین ظرفیت سالانه برای لاستیک بوتیل در آسیای جنوب شرقی ۲۴۰۰۰۰ تن بود که ۱۱٪ از کل ظرفیت جهانی را به خود اختصاص داده بود. تمام ظرفیت منطقه جنوب شرقی آسیا در سه شرکت در سنگاپور واقع شده است. جدول ۸ ظرفیت سالانه شرکت‌های تولیدکننده لاستیک بوتیل را در سال‌های مختلف نشان می‌دهد:

تولید لاستیک بوتیل در جنوب شرقی آسیا با راه‌اندازی کارخانه LANXESS (اکنون ARLANXEO) در جزیره جورونگ، سنگاپور، در سال ۲۰۱۳ با ظرفیت ۱۰۰۰۰۰ تن آغاز شد. سپس در سال ۲۰۱۴، ExxonMobil شروع به ساخت دو واحد پلیمری جدید در سایت شیمیایی خود در جزیره جورونگ کرد. این پروژه شامل یک واحد تولید هالوبوتیل با ظرفیت ۱۴۰۰۰۰ تن بود که در سال ۲۰۱۸ به بهره‌برداری رسید.

میزان مصرف لاستیک بوتیل در جنوب شرق آسیا در سال ۲۰۲۱ حدود ۱۱۱۰۰۰ تن بود که نسبت به سال ۲۰۲۰ (۹۶۰۰۰ تن) روند افزایشی داشت. تایلند با ۴۵٪ از میزان مصرف منطقه در سال

جدول ۹ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در ژاپن [۴].

ملاحظات	میانگین ظرفیت سالانه (هزار تن)				محل کارخانه	شرکت
	۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶		
هالوبوتیل	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	کاشیما، ایباراکی	Japan Butyl Co., Ltd.
	۹۸	۹۸	۹۸	۹۸	کاوازاکی، کاناگاوا	
	۱۷۸	۱۷۸	۱۷۸	۱۷۸		جمع

ژاپن از سال ۲۰۱۲ در صادرات لاستیک بوتیل فعال بوده است. میزان صادرات ژاپن در سال ۲۰۲۱ حدود ۲۵۰۰۰ تن بوده است. تقریباً تمام صادرات لاستیک بوتیل ژاپن به مقصد سایر کشورهای آسیایی به ویژه سرزمین اصلی چین، هند و تایلند است. انتظار نمی رود که این امر در سال های بعد نیز تغییر زیادی کند. بیشتر واردات کشور ژاپن نیز از سنگاپور و پس از آن چین و کانادا انجام می شود. پیش بینی می شود واردات ژاپن تا سال ۲۰۲۶ به ۱۰۰۰۰ تن کاهش یابد [۴ و ۹].

- چین

جدول ۱۰ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در سرزمین اصلی چین را نشان می دهد. میانگین ظرفیت سالانه تولید لاستیک بوتیل در سرزمین اصلی چین در سال ۲۰۲۱، برابر با ۴۳۰۰۰۰ تن بوده که

ظرفیت تولید در کشور ژاپن بدون تغییر باقی خواهد ماند.

- ژاپن

شرکت Japan Butyl تنها شرکت تولیدکننده لاستیک بوتیل در ژاپن است که با سرمایه گذاری مشترک دو شرکت JSR Cor- poration (Japan Synthetic Rubber Co. Ltd سابق) و Exxon Chemical Eastern Inc در سال ۱۹۶۷ تأسیس شده است. جدول ۹ ظرفیت تولید کارخانه های این شرکت را در سال های مختلف نشان می دهد.

در سال ۲۰۲۱، مصرف لاستیک بوتیل در ژاپن ۸۷۰۰۰ تن بوده است که نسبت به میزان مصرف در سال ۲۰۱۹ (۱۰۳۰۰۰ تن) روند نزولی داشته است. پیش بینی می شود تقاضای داخلی با نرخ متوسط سالانه ۴/۲ درصد تا ۲۰۲۶ رشد کند.

جدول ۱۰ تولیدکنندگان لاستیک بوتیل در چین [۴].

ملاحظات	میانگین ظرفیت سالانه (هزار تن)				محل کارخانه	شرکت
	۲۰۲۶	۲۰۲۱	۲۰۱۹	۲۰۱۶		
	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	نینگبو، ژجیانگ	Formosa Synthetic Rubber Corp.
	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	پانجین، لیائونینگ	Panjin Heyun Industrial Group Co., Ltd.
.BIIR	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	پانجین، لیائونینگ	
.BIIR	۷۰	۳۵	-	-	بینزو، سویتتر	Shandong Chambroad Petrochemicals Co., Ltd.
	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	بینزو، سویتتر	
Including 30000 metric tons BIIR	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	منطقه فانگشان، پکن	Sinopec Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd.
Including 60000 metric tons BIIR	۹۰	۹۰	۹۰	۹۰	منطقه فانگشان، پکن	
L70% BIIR.	۱۵۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	جیاکسینگ، ژجیانگ	Zhejiang Cenway New Synthetic Materials Co., Ltd.
	۵۱۵	۴۳۰	۳۹۵	۳۹۵		جمع

جدول ۱۱: آمار واردات لاستیک بوتیل به ایران [۱۰].

سال	وزن (کیلوگرم)	ارزش (دلار)
۱۴۰۳ (۴ ماه ابتدائی سال)	۴۰۵۸۴۶۶	۹۶۵۳۲۶۰
۱۴۰۲	۱۱۸۸۸۰۸۰	۳۱۸۷۹۲۴۹
۱۴۰۱	۹۳۴۴۵۱۴	۲۶۸۷۰۳۵۲
۱۴۰۰	۸۲۰۱۱۷۷	۲۰۵۳۳۰۷۹
۱۳۹۹	۲۵۳۱۱۳۱۴	۹۷۶۶۴۶۲
۱۳۹۸	۹۴۸۲۷۵۳	۳۰۰۷۹۸۶۰

قابل توجهی برای مصرف این ماده در کشور وجود دارد. در حال حاضر لاستیک بوتیل در کشور ایران تولید نمی‌شود و نیاز کشور به این ماده به‌طور کامل از طریق واردات و در قالب دو کد تعرفه ۴۰۰۲۳۱۰۰ و ۴۰۰۲۳۳۹۰ تأمین می‌شود. آمار واردات لاستیک بوتیل به کشور در پنج سال اخیر در جدول ۱۱ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان واردات و مصرف لاستیک بوتیل از سال ۱۴۰۰ تا به حال روند صعودی داشته و در سال ۱۴۰۱ با ۱۴٪ افزایش به ۹۳۴۴ تن و در سال ۱۴۰۲ با ۷٪ افزایش به ۱۱۸۸۸ تن و ارزش ۳۱/۹ میلیون دلار افزایش یافته است. بیشترین میزان واردات لاستیک بوتیل به ایران معمولاً از کشورهای تولیدکننده بزرگ این محصول مانند چین و روسیه انجام می‌شود. این کشورها به دلیل داشتن ظرفیت‌های تولید بالا و هزینه‌های پایین‌تر، تأمین‌کنندگان اصلی لاستیک بوتیل برای بازارهای مختلف، از جمله ایران، هستند. علاوه بر این، برخی کشورهای اروپایی نیز به‌عنوان تأمین‌کننده‌های این نوع لاستیک شناخته می‌شوند، اما حجم واردات از آن‌ها معمولاً کمتر است.

با توجه به رشد صنایع در کشور به‌ویژه افزایش تولید خودرو در ایران و نیاز به لاستیک‌های با کیفیت، تقاضا برای لاستیک بوتیل در حال افزایش است. با بررسی آمار واردات و روند افزایشی میانگین سالانه ۲۰٪ در دو سال اخیر، پیش‌بینی می‌شود، میزان تقاضای لاستیک بوتیل در سال ۱۴۰۴ (۲۰۲۶ میلادی) به ۱۷۱۱۸ تن افزایش یابد که کل این مقدار از طریق واردات تأمین می‌شود و تنها راه برون‌رفت از این شرایط، تولید این ماده پرمصرف و ارزشمند در داخل کشور است.

۸ نتیجه‌گیری

بازار جهانی لاستیک بوتیل به دلیل خواص ویژه و کاربردهای گسترده، در حال رشد است. تولید این مواد به‌طور عمده توسط

نسبت به سال ۲۰۱۶ افزایش داشته است. دلیل این امر، راه‌اندازی کارخانه شاندونگ چمبرود (Shandong Chambrod) و For-mosa Rubber در سال ۲۰۱۵ و افزایش ظرفیت تولید شرکت Zhejiang Xinhui در سال ۲۰۱۶ بود.

از سال ۲۰۱۶، ظرفیت تولید کشور چین بیش از ۱/۷ درصد در سال افزایش یافته است و به ۴۳۰۰۰۰ تن در سال ۲۰۲۱ رسیده است و چین را به بزرگ‌ترین تأمین‌کننده لاستیک بوتیل در سراسر جهان تبدیل کرده است. در طی سال‌های ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۱، تولید لاستیک بوتیل در کشور چین، سالانه ۱۰/۴ درصد افزایش یافته است و پیش‌بینی می‌شود، در طول سال‌های ۲۰۲۱ تا ۲۰۲۶ رشد سالانه ۴ درصد اتفاق بیفتد.

چین بزرگترین واردکننده لاستیک بوتیل در جهان برای سالیان متمادی بوده است. بیشترین میزان واردات از کشورهای روسیه، عربستان سعودی، سنگاپور، ژاپن و کانادا انجام می‌شود. میزان صادرات لاستیک بوتیل از کشور چین بسیار محدود بوده و معمولاً مقصد آن کانادا، شبه‌قاره هند و تایلند است. در سال ۲۰۲۱، میزان واردات کشور چین به ۲۲۵۰۰۰ تن رسید که به‌طور متوسط سالانه ۰/۱ درصد در طی سال‌های ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۱ کاهش یافته است. پیش‌بینی می‌شود که واردات چین تا سال ۲۰۲۶ با نرخ متوسط ۳ درصد رشد کند تا رشد سریع نیاز بازار داخلی را پاسخ دهد. چین در تولید خودرو در جهان پیش‌نماز است که نویدبخش پیشرفت صنعت لاستیک بوتیل این کشور است. علاوه بر این، افزایش تقاضا برای وسایل نقلیه مسافری و تجاری در کشورهایی مانند هند و چین، بازار لاستیک بوتیل منطقه را تقویت می‌کند [۹].

۷ وضعیت عرضه و تقاضای لاستیک بوتیل در کشور ایران

لاستیک بوتیل در کشور ایران به‌ویژه در صنایع خودسازي، ساختمان‌سازی و تولیدات صنعتی کاربرد فراوانی دارد و تقاضای

سال ۲۰۲۳ به ۱/۶۲۹ میلیون تن و میزان صادرات و واردات نیز به ۸۲۲ هزار تن افزایش یافته است و انتظار می‌رود تا سال ۲۰۲۶ میزان عرضه و مصرف لاستیک بوتیل با نرخ متوسط ۳/۷ درصد به ۱/۷۶۴ و میزان صادرات و واردات نیز به ۹۱۵ میلیون تن افزایش یابد. همچنین پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۶، ظرفیت جهانی لاستیک بوتیل نیز با نرخ رشد سالانه ۰/۸ درصد، به ۲/۲۵ میلیون تن افزایش یابد.

چهار شرکت ExxonMobil، آرامکو، PAO Sibur Holding و SINOPEC انجام می‌شود که حدود ۷۲ درصد از کل ظرفیت جهانی را به خود اختصاص داده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که شمال شرق آسیا بزرگ‌ترین منطقه تولیدکننده در جهان است و حدود ۲۸ درصد از ظرفیت را به خود اختصاص داده است. سرزمین اصلی چین نیز با اختصاص حدود ۳۵ درصد از کل مصرف جهانی، بزرگ‌ترین مصرف‌کننده لاستیک بوتیل در جهان است. طبق بررسی‌ها، عرضه لاستیک بوتیل در جهان در

مراجع

1. Waddell W. H., Tsou A.H., Butyl Rubbers, 1st Edition, *CRC Press*, **2004**.
2. Sharma R.K., Mohanty S., Gupta V., Advances in Butyl Rubber Synthesis Via Cationic Polymerization: An Overview, *Polymer International*, 70, 1165-1175, **2021**.
3. Rodgers, B. (Ed.), Rubber Compounding: Chemistry and Applications. *CRC press*, **2015**.
4. S&P Global Commodity Insights; IHS Markit, Chemical Economics Handbook: Butyl Elastomers, *S&P Global Inc.*, **2022**.
5. Andrews L., Skinner D., Harding J., Lee P., Slater S., Schultz L., Final Report-Exploring Circular Economy for Rubber in Canada, Dillon Consulting Limited and Oakdene Hollins, Canada, **2021**.
6. Mandlekar, N., Joshi, M., Butola, B. S., A Review on Specialty Elastomers Based Potential Inflatable Structures and Applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5(1), 33-45, **2022**.
7. S&P Global Commodity Insights; IHS Markit, Process Economics Program Review: ExxonMobil Butyl Rubber Process, *S&P Global Inc.*, **2016**.
8. Behera P. K., Kumar A., Mohanty S., V.K. Gupta, Overview on Post-Polymerization Functionalization of Butyl Rubber and Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61, 16910-16923, **2022**.
9. Zhongqiu A., Jin L., Wenzhong S., Li W., Comparative Analysis of Basic Performance of Self-made Butyl Rubber and Imported Butyl Rubber, *Advances in Engineering Research*, 166, 624-630, **2018**.
10. The Islamic Republic of Iran Custom Administration, <https://www.irica.ir/index.php?newlang=eng>

واژه‌های کلیدی:

رسوب،
ممانعت‌کننده سبز،
پلی‌آسپارتیک‌اسید،
زیست‌تخریب‌پذیری،
پایداری

مروری بر پیشرفته‌ترین بازدارنده‌های پلیمری سبز برای کنترل تشکیل رسوب در مدارهای خنک‌کننده

مجید میرزایی*، عباس یوسف‌پور
عضو هیات علمی گروه پژوهشی مواد غیرفلزی (استادیار)، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده ...

رسوب‌گذاری مقیاس (Scale) یکی از مشکلاتی است که در آب حاوی یون‌های نمک‌های کم‌محلول رخ می‌دهد. یکی از روش‌های رایج برای کنترل رسوب مقیاس، استفاده از ضد رسوب است. برای کنترل رسوب در سامانه‌های آب خنک‌کننده، فرایندهای تصفیه آب و عملیات‌های نفتی، مقادیر زیادی از بازدارنده‌های پلیمری مقیاس به کار می‌روند. همانند اکثر پلیمرهای سنتی، بازدارنده‌های مقیاس برای ماندگاری طولانی مدت طراحی شده‌اند و سال‌ها پس از دور ریخته شدن باقی می‌مانند. با افزایش دغدغه‌های محیط‌زیستی و محدودیت‌های تخلیه، شیمی بازدارنده‌های رسوب به سمت استفاده از «ضد رسوب‌های سبز» که به آسانی تجزیه می‌شوند و حرکت کمی در محیط دارند و بدین ترتیب تأثیر زیست‌محیطی کمتری داشته باشند، روی آورده است. این موضوع چالشی است تا سطوح مطلوبی از کارایی را با دوزهای اقتصادی فراهم کند. گزارش‌های متعددی در مورد شیمی و محصولات جدید بازدارنده رسوب منتشر شده که از نظر زیست‌محیطی نسبت به ضد رسوب‌های معمولی پذیرفتنی‌تر هستند. این مقاله‌ی مروری خلاصه‌ای از تلاش‌ها برای توسعه بازدارنده‌های مقیاس اقتصادی و زیست‌محیطی بی‌ضرر را ارائه می‌دهد. در حال حاضر، امیدوارکننده‌ترین بازدارنده‌های مقیاس سبز بر پایه اسیدپلی‌آسپارتیک هستند. با این حال، داده‌های عملیاتی میدانی بسیار محدودی وجود دارد و استفاده گسترده از بازدارنده‌های مقیاس اسیدپلی‌آسپارتیک در انتظار کسب تجربه‌های بیشتر در عملیات‌های میدانی است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mjmirzaei@nri.ac.ir

۱ مقدمه

ضد رسوب‌های رایج از سه خانواده شیمیایی به دست می‌آیند: پلی‌فسفات‌های متراکم، ارگانوفسفات‌ها و پلی‌الکترولیت‌ها. به‌طور سنتی، بازدارنده‌های رسوب به دو دسته معدنی [مانند هگزامتافسفات سدیم، پلی‌فسفات سدیم، پیروفسفات سدیم] و ترکیبات آلی فسفر (مانند استرهای فسفات و فسفونات‌ها) تقسیم می‌شوند. فسفات‌های معدنی در محلول‌های آبی بسیار ناپایدارند و به همین دلیل، آب‌کافت شده یا با آب واکنش داده، در نهایت به‌صورت ارتوفسفات بی‌اثر باقی می‌مانند. محصولات آلی فسفر نیز در معرض آب‌کافت هستند. ضد رسوب‌های پلی (فسفات) تا حد زیادی با پلیمرهای دیگری [مانند پلی (اسیداکریلیک) و پلی (مالئیک اسید)] جایگزین شده‌اند که در دماهای عملیاتی بالا پایدارتر و در برابر تجزیه شیمیایی و زیستی مقاوم‌تر هستند [۳، ۴].

۳ تأثیرات زیست‌محیطی ضد رسوب‌ها

در سامانه‌های خنک‌کننده آب، فرایندهای تصفیه آب و عملیات‌های نفتی، از مقادیر زیادی بازدارنده‌های رسوب پلیمری برای جلوگیری از رسوب استفاده می‌شود. این بازدارنده‌ها، همانند بسیاری از پلیمرهای متداول، برای ماندگاری طولانی مدت طراحی شده‌اند و حتی پس از دور ریخته شدن، سال‌ها باقی می‌مانند [۵]. نگرانی‌های ویژه‌ای در مورد بازدارنده‌های حاوی فسفر وجود دارد، چرا که می‌توانند به‌عنوان مواد مغذی عمل کنند و به مشکلاتی مانند رشد بی‌رویه جلبک‌ها منجر شوند. در بسیاری از مناطق دنیا، تخلیه فسفر و فلزات سنگین تحت کنترل است و حدود مجاز آن‌ها در حال کاهش است. مواد شیمیایی که به درون محیط‌های دریایی رها می‌شوند ممکن است اثرات فوری یا درازمدتی بر موجودات آبی داشته باشند. اینکه آیا این اثرات واقعاً رخ می‌دهند به عواملی مانند سمیت بالقوه ماده، میزان مواد تخلیه‌شده و غلظت‌های حاصل در آب، مدت زمانی که جانداران در معرض این غلظت‌ها قرار می‌گیرند و حساسیت آن‌ها به مواد شیمیایی خاص بستگی دارد [۶]. تأثیر تخلیه مواد شیمیایی در محیط زیست به عوامل مختلفی مانند ویژگی‌های محیطی و زمین‌شناسی آب‌های دریایی، از جمله شکل کف دریا، امواج، جریان‌ها و عمق آب بستگی دارد. این عوامل میزان ترکیب شدن مواد و در نتیجه، گستره جغرافیایی تأثیر آن‌ها را مشخص می‌کنند. مواد شیمیایی که از فعالیت‌های دریایی به درون آب رها می‌شوند، به سرعت با کمک دو فرایند فیزیکی در دریا رقیق می‌شوند: ابتدا رقیق‌سازی جت و سپس رقیق‌سازی طبیعی. سرعت رقیق‌سازی جت به عواملی مانند تفاوت چگالی‌ها (که به غلظت نمک و دما بستگی دارد)، تکانه، نرخ

رسوب‌گذاری مقیاس یکی از مشکلاتی است که در آب حاوی یون‌های نمک‌های کم‌محلول مانند CaCO_3 ، CaSO_4 ، $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ سیلیس رخ می‌دهد [۱]. هرگاه شرایط فرایندی به ایجاد فوق‌اشباع از یک یا چند نمک کم‌محلول منجر شود، احتمال رسوب‌گذاری وجود دارد. مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده شدت رسوب‌گذاری، سطح فوق‌اشباع گونه‌های تشکیل‌دهنده رسوب است. شرایط فوق‌اشباع زمانی به دست می‌آید که محلولی فراتر از حدود حلالیت یک یا چند جز از اجزای خود به واسطه تبخیر آب (مثلاً در برج‌های خنک‌کننده آب و سامانه‌های تصفیه آب حرارتی) یا جداسازی آب خالص در دمای محیط (مانند فرایندهای غشایی) غلیظ شود. شرایط فوق‌اشباع همچنین می‌تواند با تغییر دما به دست آید. بیشتر نمک‌های رسوب‌زا که به‌طور معمول با آن‌ها مواجه می‌شویم، مانند CaCO_3 ، CaSO_4 ، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ خصوصیات حلالیت معکوس را نشان می‌دهند، یعنی حلالیت آن‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد. محلولی از نمک با حلالیت معکوس که با سطحی داغ تماس دارد می‌تواند به واسطه اثر حلالیت معکوس به فوق‌اشباع برسد و روی سطح داغ رسوب ایجاد کند، حتی زمانی که شرایط زیر اشباع در بخش عمده‌ای از محلول حاکم باشد. اثرات مخرب رسوب‌گذاری مقیاس می‌تواند به شکل‌های مختلفی بروز کند: کاهش انتقال حرارت در سامانه‌های گرمایشی، از دست رفتن ظرفیت تولید به دلیل توقف‌های برنامه‌ریزی شده و غیربرنامه‌ریزی شده برای برداشتن رسوب و افزایش هزینه‌های پمپاژ. برای پیشگیری یا کاهش این مشکلات، اقدامات کنترل رسوب به کار گرفته می‌شوند [۲].

۲ ضد رسوب‌ها

یکی از روش‌های محبوب برای جلوگیری از تشکیل رسوب، استفاده از مواد ضد رسوب (AS) است. نکته‌ی قابل توجه در این روش آن است که اگر به درستی استفاده شود، ضد رسوب می‌تواند با مقادیر بسیار کم (معمولاً کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در هر لیتر) تشکیل رسوب را مهار کند و در نتیجه، هزینه‌ای کمتری داشته باشد. این دوزهای کم، بسیار کمتر از غلظت لازم برای واکنش‌های شیمیایی مواد رسوب‌زا هستند. بنابراین، فرایند جلوگیری از رسوب، بیشتر از طریق سازوکارهای فیزیکی صورت می‌گیرد تا شیمیایی. اثر مهار رسوب به خاطر چسبیدن مولکول‌های ضد رسوب به نقاط فعال رشد در ساختار رسوب است. این امر باعث کاهش سرعت هسته‌زایی و رشد بلورها می‌شود و منجر به ایجاد ساختارهای بلوری نامنظم می‌شود.

تخلیه رخ دهد. تجزیه‌پذیری زودهنگام قبل از تخلیه می‌تواند منجر به آلودگی میکروبی در سامانه تصفیه‌شده شود. تعریف پلیمر زیستی به کشور مربوط بستگی دارد. بر اساس کنوانسیون OSPAR که به حفاظت از محیط دریایی شمال شرقی اطلس معروف است، پلیمری تجزیه‌پذیر آسان شناخته می‌شود که معیارهای زیر را برآورده سازد [۹، ۱۰]: (۱) بیش از ۶۰٪ تجزیه زیستی در طول ۲۸ روز بر اساس آزمایش‌های تجزیه زیستی ASTM و/یا OECD، در حالی که برای کمتر از ۲۰٪ تجزیه زیستی، باید ماده شیمیایی جایگزین شود؛ (۲) سمیت LC_{50} یا EC_{50} بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر برای گونه‌های معدنی و LC_{50} یا EC_{50} بیشتر از 10 mg/Lit برای گونه‌های آلی؛ و (۳) تجمع زیستی $\log(\text{Pow}) < 3$ که Pow ضریب تفکیک در اکتانول/آب است. اگر یک ماده شیمیایی دو مورد از سه شرط را برآورده کند و تجزیه‌پذیری آن بیش از ۲۰٪ در ۲۸ روز باشد، می‌تواند در لیست PLONOR (که نشان‌دهنده کم خطر یا بی‌خطر بودن است) قرار گیرد. سیاست کارآمد در زمینه تجزیه‌پذیری زیستی نیازمند ایجاد زیرساخت‌هایی است که شامل امکانات وسیع زیست‌تبدیل برای پیشگیری از خطرات احتمالی ناشی از مواد تجزیه‌شده باشد. از آنجا که هیچ‌یک از محصولات پیشرفته‌ای که اکنون مورد استفاده قرار می‌گیرند، تمامی این نیازها را برآورده نمی‌کنند، به دنبال بازدارنده‌های رسوب جدید هستند. مروری که در ادامه آمده، تلاش‌ها را برای توسعه ضد رسوب‌هایی که به‌صرفه هستند، به‌راحتی تجزیه می‌شوند و حرکت کمی دارند تا کمترین تأثیر زیست‌محیطی را داشته باشند، خلاصه می‌کند. به نظر می‌رسد که امیدوارکننده‌ترین بازدارنده‌های رسوب سبز بر پایه پلی (اسپارتیک اسید) هستند که در بخش پایانی این مقاله مورد بحث قرار می‌گیرند.

۵ ضد رسوبات سبز

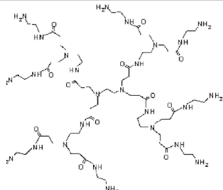
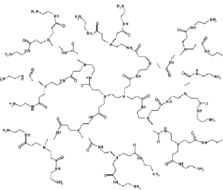
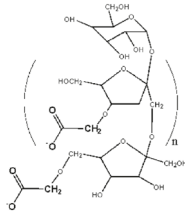
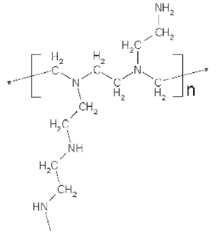
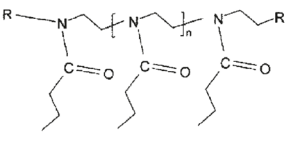
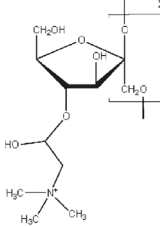
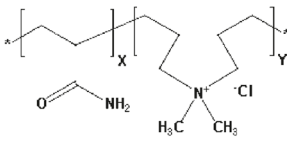
گزارش‌های متعددی در مورد شیمی و محصولات جدید بازدارنده رسوب منتشر شده که از نظر زیست‌محیطی نسبت به ضد رسوب‌های معمولی پذیرفتنی‌تر هستند [۱۱]. گروهی از پژوهشگران در دانشگاه کرت یونان تلاش‌های خود را برای توسعه افزودنی‌های ضد رسوب محیط‌زیستی معطوف کرده‌اند (جدول ۱). برخی از ضد رسوب‌های جدید توسعه یافته توسط آن‌ها بر اساس ترکیباتی هستند که برای استفاده در محصولات غذایی امن شناخته شده‌اند. بدون شک، این نوع ضد رسوب‌های قابل تجزیه می‌توانند در صنایع غذایی و نوشیدنی کاربردهای فراوانی داشته باشند. کارآمدی ضد رسوب سبز که در جدول ۱ ذکر شده، در جلوگیری

جریان و سرعت در خروجی لوله تخلیه، قطر لوله تخلیه و عمق کف دریا وابسته است. رقیق‌سازی طبیعی عمدتاً نتیجه پخش و اختلاط است که توسط جریان‌های دریایی و امواج ایجاد می‌شود و بسته به شرایط دریایی متفاوت است. رقیق‌سازی غلظت‌های تخلیه‌شده را به حدی کاهش می‌دهد که برای موجودات دریایی به شدت سمی نیست. تخلیه مواد شیمیایی توانایی زیادی در تأثیرگذاری بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی و اکولوژیکی محیط‌های دریایی دارد. تحقیقات سازوکارهای مختلفی را که ممکن است تخلیه مواد شیمیایی بر اکوسامانه‌های دریایی تأثیر بگذارد، شناسایی کرده‌اند. به‌عنوان مثال، بازدارنده‌های رسوب که با پراکندگی و ترکیب کلسیم و منیزیم، تشکیل رسوب را کاهش می‌دهند، ممکن است بر فرایندهای طبیعی فلزات دوظرفیتی تأثیر بگذارند. با این وجود، بسیاری از مقالات منتشرشده شواهد تجربی اندکی از ادعاهای مربوط به تأثیرات زیست‌محیطی ناشی از تخلیه مواد شیمیایی را تایید می‌کنند [۷].

۴ بازدارنده‌های زیست‌تخریب‌پذیر

با افزایش دغدغه‌های محیط زیستی و محدودیت‌های تخلیه، شیمی بازدارنده‌های رسوب به سمت استفاده از «ضد رسوب‌های سبز» که به آسانی تجزیه می‌شوند و حرکت کمی در محیط دارند تا تأثیر زیست‌محیطی کمتری داشته باشند، روی آورده است. این موضوع چالشی است تا سطوح مطلوبی از کارایی را با دوزهای اقتصادی فراهم کند. پلیمرهای قابل تجزیه در محیط‌های دارای فعالیت زیستی توسط عملکرد آنزیمی ریزاندام‌واره‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها تجزیه می‌شوند. زنجیره‌های پلیمری آن‌ها نیز می‌توانند توسط فرایندهای غیر آنزیمی مانند آب‌کافت شیمیایی شکسته شوند. این پلیمرها اغلب از فرایندهای گیاهی که CO_2 موجود در هوا را تبدیل می‌کنند، به‌دست می‌آیند. تجزیه زیستی این مواد را به CO_2 ، CH_4 ، آب، بیوماس، مواد هیومیک و دیگر مواد طبیعی تبدیل می‌کند. بنابراین، پلیمرهای قابل تجزیه به‌طور طبیعی توسط فرایندهای زیستی بازیافت می‌شوند [۸]. بر اساس اصول مراقبت مسئولانه، پروفایل کلی برای سامانه‌های بازدارنده‌ای که به محیط زیست آسیب کمتری می‌زنند پیشنهاد شده است که شامل: (۱) کارایی بالا در جلوگیری از رسوب؛ (۲) سمیت کم برای آبزیان و انسان‌ها؛ (۳) قابلیت تجزیه‌پذیری بالا؛ (۴) کلاس خطر پایین برای آب (حداکثر ۲)؛ (۵) نسبت قیمت به کارایی مناسب؛ و (۶) عدم وجود فسفر، نیتروژن و فلزات سنگین است. به‌علاوه در استفاده از بازدارنده رسوب زیستی باید تجزیه‌پذیری مورد نظر پس از

جدول ۱ ساختارهای ضدسروبات سبز مطالعه شده در دانشگاه کرتیا

مرجع	توضیحات	ساختار	نوع ضدسوب
[۱۳, ۱۲]	مولکول‌های بی‌ضرر که در کاربردهای پزشکی به کار می‌روند.		دندریمرهای پلی‌آمینوآمید (PAMAM) (نسل اول) ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر
[۱۴]	پیوندهای آمیدی که باعث می‌شوند این مولکول‌ها قابلیت تجزیه زیستی داشته باشند.		دندریمرهای پلی‌آمینوآمید (PAMAM) (نسل دوم) ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر
[۱۳, ۱۲]	از پلیمر زیستی اینولین ساخته شده است. اینولین از ریشه‌های گیاه کاستنی استخراج می‌شود. پروفیل سم‌شناختی CMI با دیگر پلی‌کربوکسیلات‌هایی که در مصارف غذایی به کار می‌روند، سازگار است.		پلیمر زیستی کربوکیسی متیل اینولین (CMI) با غلظت‌های ۴۳، ۶، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر
[۱۶, ۱۵, ۱۳]	شامل ۲۵٪ آمین‌های اولیه، ۵۰٪ آمین‌های دومی و ۲۵٪ آمین‌های سومی است. این ماده در مصارف پزشکی و زیست‌پزشکی به کار می‌رود و سازگاری آن با سامانه‌های زیستی اثبات شده است		پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) با وزن مولکولی ۷۰,۰۰۰ و غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر
[۱۲]	توسط سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) به‌عنوان افزودنی غذایی غیرمستقیم مورد تأیید قرار گرفته و در بند ۲۱ CFR 175.105 ثبت شده است.		پلیمر پلی‌اتیل‌اکسازولین، (Aquazol) با غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر،
[۹]	با پایه اینولین. پروفیل سم‌شناختی آن همخوانی دارد با دیگر پلی‌کربوکسیلات‌هایی که در مصارف غذایی به کار می‌روند.		با CATIN غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر
[۱۶, ۱۵]	اطلاعات کافی در مورد ویژگی‌های سم‌شناسی، تأثیرات زیست‌محیطی، قابلیت تجزیه زیستی، و تمرکز زیستی موجود نیست.		PAMALAM، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

از تشکیل رسوب سیلیس با مخلوط کردن ضد رسوب سبز مورد آزمایش (با دوزهای متفاوت) با ۵۰۰ mg/lit محلول سیلیس در pH ۷ (به عنوان SiO₂) و سنجش سیلیس محلول برای مدت ۷۲ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. کنترل موثر رسوب سیلیس تنها با ترکیب دست کم دو نوع ضد رسوب، مانند کربوکسی متیل اینولین (CMI) با دندیرمهای پلی (آمیدوآمین) (PAMAM-1) و (PAMAM-2) یا پلی (اتیلن ایمین) (PEI) حاصل شد. این اثر مهاری کمکی به کاهش تشکیل رسوبات نامحلول PAMAM-SiO₂ نسبت داده شد. از نظر عملیاتی، استفاده از ترکیبات مختلف ضد رسوب‌ها می‌تواند فرایند کنترل رسوب را پیچیده‌تر کرده و احتمالاً هزینه‌ها را افزایش دهد. در زمینه ارتباط بین ساختار ضد رسوب سبز و کارایی آن، نفوتیستو (Neofotistou) و دما دیس (Demadis) [۱۴] فعالیت بازدارنده PAMAM را با تأثیر مشترک گروه‌های کربوکسیل و آمین روی سطح توضیح داده‌اند. مواد PAMAM دارای دندیرمهای آنیونی هستند که گروه‌های COOH آن‌ها در pH برابر ۷ تا حدی پروتون زدایی می‌شوند. به طور کلی، بازدارنده‌های آنیونی تقریباً هیچ عملکرد مهاری در پلیمری شدن SiO₂ ندارند، احتمالاً به خاطر دافعه بار بین بارهای آنیونی خود بازدارنده و آنیون‌های سیلیکات منفی یا ذرات SiO₂. با این حال، گروه‌های NH₂ در انتها می‌توانند در این pH پروتونه شده و بار مثبت سطحی ایجاد کنند که در نتیجه دندیرم را مثبت باردار می‌کند. این شکل دندیرم است که مهار رشد SiO₂ را نشان داده است. کتستزی (Ketsetzi) و همکارانش [۹] نتیجه گرفتند که چگالی بار کاتیونی روی قسمت ستون کاتیونی اینولین (CATIN) با فعالیت بازدارندگی آن مرتبط است. بنابراین، درجه بالاتری از جایگزینی، کارایی بازدارندگی بیشتری را نشان داد. بار کاتیونی روی ستون پلیمر، هرچند برای بازدارندگی ضروری است، اما می‌تواند منجر به گرفتار شدن بازدارنده در ماتریس سیلیکای کلئیدی به دلیل تعاملات بین پلی کاتیون (پلیمر) و پلی آنیون (سیلیکا) شود.

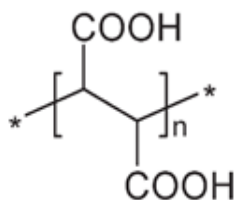
جدول ۲ شرایط آزمایشی که در آن اثرات بازدارندگی CMI با توجه به تشکیل مقیاس CaSO₄، CaCO₃، SrSO₄ و BaSO₄ آزمایش شد [۱۸]

نوع رسوب (مقیاس)	غلظت اجزا (میلی گرم بر لیتر)	pH	دما (درجه سانتی گراد)	زمان (ساعت)
CaCO ₃	۵۰۰	۱۰	۶۰	۲۰
CaSO ₄	۸۰۰۰	۸	۶۰	۲۰
BaSO ₄	۳۲۵ (یون باریم)، ۱۲۴۰ (یون سولفات)	۶	۹۰	۲۴
SrSO ₄	۳۲۵ (یون استرانسیوم)، ۱۲۴۰ (یون سولفات)	۶	۷۰	۲۴

توسط PAP-1 را تأیید کردند. آزمایش‌ها تا pH 9.0 انجام شدند که در آن انتظار نمی‌رود منیزیم رسوب کند. در نتیجه، نتیجه‌گیری محققان در مورد مهار رسوب منیزیم مورد تردید است. عملکرد ضد رسوب PAP-1 در سامانه تصفیه آب شور SWRO در مقایسه با محصول تجاری Nalco PeramTreat 191 بسیار خوب بود. اما مقایسه‌های مربوط به هزینه‌ها ارائه نشده‌اند. پلی(مالئیک اسید) (PMA) یکی دیگر از ضد رسوب‌های قابل تجزیه است که با محصول تجاری مقایسه شده است. کارایی بازدارندگی PMA (شکل ۱) با بازدارنده فسفوناتی فسفین-پلی (کربوکسیلیک اسید) (PPCA) که در عملیات‌های نفتی به کار می‌رود، مورد مقایسه قرار گرفت. این مقایسه با استفاده از سامانه الکتروشیمیایی و آب دریای مصنوعی انجام شد. هر دوی این لیگاندهای آلی محلول در آب به عنوان بازدارنده‌های رسوب عمل می‌کنند و با چسبیدن به نقاط فعال رشد بلور، از رشد آن‌ها جلوگیری می‌کنند. در غلظت ۱ mg/L، PMA نسبت به PPCA در جلوگیری از رسوب کربنات کلسیم کمتر مؤثر بود. با افزایش غلظت PMA به ۴ mg/L، کارایی آن در جلوگیری از رسوب بهبود یافت. متأسفانه، اطلاعاتی در مورد کارایی PPCA در غلظت ۴ mg/L ارائه نشده است [۲۱].

۶ ضد رسوبات بر پایه پلی(اسپارتیک اسید)

امروزه جایگزینی که بیشترین امید را برای جایگزینی بازدارنده‌های غیر قابل تجزیه سنتی دارد، استفاده از بازدارنده‌های مبتنی بر پلی(اسپارتیک اسید) است. پلی(اسپارتیک اسید) (PASP) که در دهه ۱۹۹۰ میلادی توسعه یافت، به عنوان ماده شیمیایی چند منظوره با توانایی تجزیه پذیری شناخته شده است. PASP در بازار موجود بوده و دارای کاربردهای فراوانی است. از مهم‌ترین کاربردهای PASP می‌توان به استفاده به عنوان بازدارنده رسوب و خوردگی در تصفیه‌خانه‌های آب و برج‌های خنک‌کننده با دمای پایین، به عنوان ماده کنترل‌کننده رسوب قابل تجزیه برای میادین نفت و سایر عملیات‌های معدنی، به عنوان



شکل ۱ ساختار افزودنی سبز پلی(مالئیک اسید) (PMA) [۲۱].

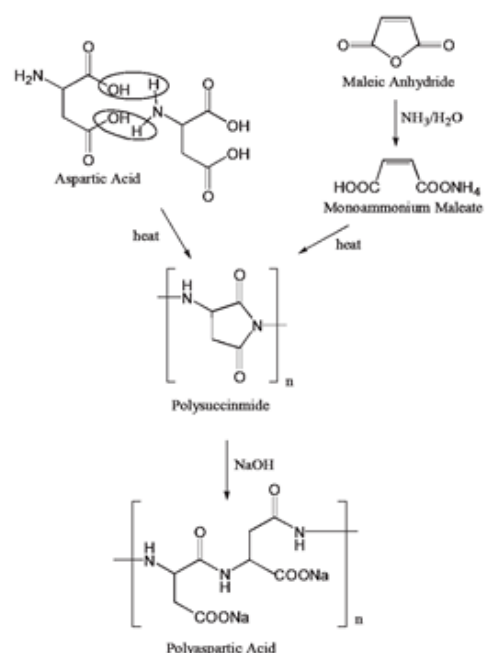
کوچکتر کاربرد داشته باشند. همچنین، دوز بالای این افزودنی‌های سبز که برای کنترل کارآمد رسوبات نیاز است، ممکن است به رشد لایه‌های زیستی کمک کند و منجر به زیست‌جرم‌گرفتنی شود (مثلاً با ارائه منبع کربن برای رشد لایه‌های زیستی). باید توجه داشت که کارایی این افزودنی‌های توسعه‌یافته در دانشگاه کرت تنها با انجام آزمایش‌های ناپیوسته در بیکر و با استفاده از محلول‌های سنتتیک تک‌جزئی سنجیده شده است. این آزمایش‌های ناپیوسته برای غربالگری اولیه و بررسی توانایی‌های مهار ضد رسوب‌ها مفیدند و تنها برای مطالعات مقایسه‌ای اهمیت دارند، نه برای کاربردهای عملیاتی واقعی. انجام آزمایش‌های پایلوت برای تعیین دوزهای دقیق و هزینه‌های عملیاتی امری حیاتی است. در میان بازدارنده‌های تجزیه‌پذیر جدید، می‌توان به (۱) یک پلیمر زیستی مبتنی بر نشاسته با وزن مولکولی کم که به منظور جلوگیری از تشکیل رسوب در خطوط آب خنک‌کننده طراحی شده و (۲) مخلوطی از اسید سیتریک، اسید هیدروکسی‌اتیلیدن دی فسفونیک (HEDP)، کوپلیمر آکریلات و ایزوتیازولون با نسبت فرمولی ۲:۴:۴:۱،۳۰ اشاره کرد [۱۹]. این ترکیب دوم، بازدارنده سازگار با محیط‌زیست است که برای استفاده در سامانه‌های خنک‌کننده باز و گردشی طراحی شده تا به‌طور هم‌زمان مشکلات خوردگی، رسوب و باکتریایی را حل کند. اسید سیتریک به عنوان بازدارنده خوردگی و پایدار ساز عمل می‌کند. HEDP هم به عنوان بازدارنده خوردگی و رسوب کار می‌کند. کوپلیمر آکریلات نقش بازدارنده رسوب را دارد و ایزوتیازولون به عنوان ضد عفونی‌کننده برای ریزاندام‌واره‌های متنوع به کار می‌رود. این بازدارنده جدید توسعه‌یافته گفته می‌شود که بازدهی مهار ۹۵/۵٪ در برابر رسوب کربنات کلسیم را داراست که با استاندارد NACE TM0374-95.30 ارزیابی شده‌اند. با این حال، آزمایش‌های NACE توصیف ناکافی از قابلیت مهار ضد رسوب‌ها ارائه می‌دهند، چرا که اطلاعاتی درباره خصوصیات چسبندگی رسوبات در اختیار نمی‌گذارند. ضد رسوب زیستی و محیط‌زیستی که قابل تجزیه است، در محیط واقعی مورد آزمایش قرار گرفته است. عملکرد آن با عملکرد AS تجاری معروف Nalco PeramTreat 191 مقایسه شده است. PAP-1 ضد رسوب پایه پلی(اسید اسپارتیک)- و پلی(اسید کربوکسیلیک) [در ابتدا با آزمایش‌هایی که در آب دریای مصنوعی غلیظ مورد بررسی قرار گرفت [۲۰].] نتایج نشان داد که این ماده می‌تواند به‌طور مؤثری از تشکیل رسوبات کلسیم و منیزیم در دوزهای ۳-۹ mg/L جلوگیری کند. آزمایش‌های میدانی که در تأسیسات تصفیه آب شور به روش اسمز معکوس (SWRO) در دالیان، چین انجام شد، توانایی مهار رسوب کلسیم

شاخه‌دار شدن و خلوص متفاوت در مطالعات مختلف گزارش شده‌اند. PASP‌های با وزن مولکولی کم به‌عنوان ضد رسوب‌های عمومی استفاده می‌شوند، در حالی که PASP‌های با وزن مولکولی بالا به‌عنوان مواد پراکنده‌کننده عمومی کاربرد دارند.

۶-۱ خواص بازدارندگی مقیاس پلی (آسپاراتات)

خواص بازدارندگی مقیاس PASP با هر دو آزمون استاتیکی و دینامیکی، بیشتر در مطالعات آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳]. سوانزبرگ و همکاران [۲۴]، نتایج ممانعت‌کنندگی و پراکنندگی رسوبات CaSO_4 و CaCO_3 را با پلی (اسیدآسپارتیک) مختلف با میانگین وزن مولکولی متفاوت، توزیع وزن مولکولی، درجه انشعاب و خلوص گزارش کردند. نتایج با ممانعت‌کننده‌های پلی (اکریلات) و فسفونات معمولی مقایسه شد. آزمایش‌های CaSO_4 (که با استفاده از آزمایش‌های بطری استاتیک با مخلوط کردن محلول‌های استاندارد شده ۰/۱ مولار Na_2SO_4 و CaCl_2 در pH برابر ۸/۵ و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انجام شد) بازده ممانعت‌کننده (بر اساس اندازه‌گیری کدورت) در حدود ۶۰٪ با ۵ mg/L پلی‌آسپاراتات در مقایسه با بازده ۸۰٪ با ۵ mg/L پلی (اکریلات) را نشان داد. بازده بازدارندگی ۱۰۰٪ با ۲۰ mg/L پلی (اکریلات) در مقایسه با بازده ۸۰٪ با ۲۰ mg/L پلی (آسپاراتات) به دست آمد. آزمایش‌های CaCO_3 با روش گردش مبدل حرارتی دینامیکی انجام شد که در آن محلول آزمایش‌شده به مدت ۱۲ ساعت با سرعت جریان ثابت از طریق لوله شیشه‌ای مارپیچی که تا دمای ۸۰°C گرم شده است، پمپ می‌شود. در ۴ mg/L سطوح ممانعت‌کننده (بر اساس اندازه‌گیری غلظت کلسیم) بازده ۶۰٪ برای پلی (آسپاراتات)، ۷۰٪ برای پلی (اکریلات) و ۹۰٪ برای فسفونات گزارش شد. ممانعت ۱۰۰٪ کامل توسط همه ممانعت‌کننده‌ها با دوز ۱۰ mg/L به دست آمد. آزمایش‌های پراکنندگی انجام‌شده با کائولن ۲۰۰ mg/L، کارایی نسبی یکسانی را توسط پلی (آسپاراتات) و پلی (اکریلات) و عملکرد پراکنندگی کمی بهبودیافته توسط پلی (اکریلات) در آزمایش‌های انجام‌شده با تعلیقی اکسید آهن ۶۰ mg/L نشان داد. راس و همکاران در مطالعه خود بر روی بازدارنده‌های تشکیل پسته پلی (آسپاراتات) دریافتند که وزن مولکولی بهینه برای مهار کربنات کلسیم، سولفات کلسیم و مقیاس‌های معدنی سولفات باریم بین ۱۰۰۰ تا ۴۰۰۰ Da است [۲۵]. بازدارندگی با روش NACE TM0374-۹۰ تعیین شد. برای کربنات کلسیم و سولفات باریم، پلی (آسپاراتات) در محدوده ۴۰۰۰-۳۰۰۰ Da موثرترین بودند. برای مهار سولفات کلسیم، وزن مولکولی بهینه در محدوده Da

ماده شیمیایی سبزی برای فرمول‌بندی مواد شوینده و به‌عنوان عامل تقویت‌کننده کود که جذب مواد مغذی توسط محصولات کشاورزی را افزایش می‌دهد، اشاره کرد. پلی (اسپاراتات)ها پلیمرهای تراکمی هستند که بر پایه اسپارتیک اسید ساخته می‌شوند. آن‌ها پلی (آمید)های مصنوعی هستند که به‌عنوان هم‌رده‌های ساختاری و عملکردی پروتئین‌های کنترل‌کننده زیستی معدنی عمل می‌کنند. سنتز آن‌ها در مقالات متعددی مورد بررسی قرار گرفته است. سه روش اصلی برای تولید صنعتی پلی (اسپارتیک‌اسید) شامل تراکم حرارتی اسپارتیک‌اسید، پلیمری‌شدن کاتالیزوری اسپارتیک اسید، و پلیمری‌شدن حرارتی اسیدمالئیک و هیدروکسید آمونیوم است. در روش تراکم حرارتی که در شکل ۲ تصویر شده، ابتدا اسپارتیک‌اسید با گرم کردن به دمایی بیش از ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به پلی (ساکسینمید) تبدیل می‌شود. سپس پلی (ساکسینمید) از طریق آب‌کافت قلیایی به پلی (اسپارتیک‌اسید) تغییر می‌یابد. بازده این فرایند بسیار بالا بوده و تقریباً به تبدیل کامل می‌رسد. استفاده از کاتالیزور می‌تواند دمای میعان را کاهش دهد و به کوتاه شدن زمان واکنش کمک کند. روش دیگر برای تولید پلی (ساکسینمید)، پلیمری‌شدن حرارتی اسیدمالئیک و هیدروکسید آمونیوم است. ساختار، خصوصیات شیمیایی و ویژگی‌های پلی (اسپاراتات) به روش تولید آن بستگی دارد. فرمول‌های مختلف پلی (اسپاراتات) برای کاربردهای گوناگون سنتز می‌شوند. پلی (اسپارتیک اسید)هایی با وزن مولکولی متوسط، توزیع وزن مولکولی، درجه



شکل ۲ سنتز پلی (اسپارتیک‌اسید) با روش تراکم حرارتی [۲۲].

است. ویژگی‌های پلیمری که بر تجزیه‌پذیری زیستی تأثیر می‌گذارند شامل ساختار شیمیایی، وزن مولکولی، مورفولوژی، بلورینگی، انتقال شیشه‌ای، آب‌دوستی و جذب آب است. برای مثال، پلی- (آسپارات سدیم) سنتز شده در حضور اسیدفسفریک به‌عنوان کاتالیزور، ۱۰۰٪ زیست‌تخریب‌پذیر است، در حالی که همان پلیمر سنتز شده بدون کاتالیزور تنها ۷۰٪ زیست‌تخریب‌پذیر است. اگرچه هیچ تغییر قابل توجهی در نسبت پیوندهای α و β -آمید و نظم استریو برای دو PASP مشاهده نشد، اما مقدار پروتون‌های آمیدی بین PASP‌های سنتز شده در حضور و عدم حضور اسیدفسفریک متفاوت بود. بنابراین، نتیجه‌گیری شد که تجزیه‌پذیری زیستی PASP تحت تأثیر ساختار گروه‌های انتهایی منشعب و نامنظم در PASP است. ناکاتو و همکاران [۲۹] رابطه بین ساختار پلی(اسپارتیک اسید)، تجزیه‌پذیری زیستی آن‌ها و توانایی‌های کی‌لیت‌کنندگی کلسیم-یون آن‌ها را بررسی کردند. مشخص شد که زیست‌تخریب‌پذیری تحت تأثیر تعداد پروتون‌های آمید و نسبت گروه‌های انتهایی اسیددی‌کربوکسیلیک به گروه‌های انتهایی اسیددی‌کربوکسیلیک و سوکسینیمید قرار می‌گیرد. نتیجه‌گیری شد که کایرالینگی واحد اسیدآسپارتیک و نوع پیوند آمیدی در PASP به‌ندرت بر تجزیه‌پذیری زیستی پلیمر تأثیر می‌گذارد. ناکاتو و همکاران [۲۹] همچنین گزارش کردند که توانایی کی‌لیت‌کنندگی یون کلسیم PASP تنها تحت تأثیر نوع پیوند آمید قرار می‌گیرد.

۳-۶ پایداری پلی(آسپارات)

داده‌های مربوط به پایداری PASP‌ها تحت شرایط مختلف محیطی/تصفیه آب تنها توسط تولیدکنندگان تجاری منتشر شده است. شرکت Henkel Surface Technologies پایداری ذخیره‌سازی طولانی مدت PASP را در دمای بالای 40°C به مدت ۶ ماه آزمایش کرد [۲۹]. نتایج نشان داد که PASP کارایی خود را در مهار سولفات‌باریم در این شرایط حفظ کرده است. لپورک داده‌هایی را منتشر کرد که نشان می‌دهد PASP‌ها حداقل به اندازه پلی(اکریلات) پایدار هستند [۳۰]. مطالعه میدانی که در آن پایداری و اثربخشی PASP در مدار آب خنک‌کننده نیروگاهی مورد بررسی قرار گرفت، نشان داد که در شرایط عملیاتی معمولی و با روش تزریق هیپوکلریت که معمولاً استفاده می‌شود، پلی(آسپارات) نسبت به کلر حساس نبوده و نیاز شیمیایی آب به کلر را افزایش نمی‌دهد. علاوه بر این، PASP بر آلودگی زیستی مدار یا تشکیل لایه‌ی زیستی تأثیری نداشت.

۲۰۰۰-۱۰۰۰ بود. نویسندگان به این نتیجه رسیدند که حداقل تعداد واحدهای «مر» برای داشتن اتصال موثر به سطح بلور، از ماده معدنی به ماده‌ی معدنی دیگر متفاوت است. با افزایش وزن مولکولی، ممکن است افزایش متناسبی در اثربخشی اتصال برای پلیمر وجود نداشته باشد. علاوه بر این، با افزایش وزن مولکولی، تعداد مولکول‌ها در وزن معین از پلیمر کاهش می‌یابد و در نتیجه فعالیت کاهش می‌یابد. داده‌های مقاله نشان‌دهنده سطح زیست‌تخریب‌پذیری بالا برای همه بازدارنده‌های آزمایش شده است. کوآن و همکاران [۲۶] آزمایش‌های استاتیکی و دینامیکی را برای آزمایش عملکرد بازدارندگی مقیاس بازدارنده PASP انجام دادند. پلی(اسپارتیک اسید) آزمایش شده ممانعت‌کنندگی تشکیل رسوب بسیار مؤثر با بیش از ۹۰٪ در 3 mg/L PASP در محلولی با سختی 600 mg/L در دماهای زیر 60°C ارائه داد. در سختی بالاتر 800 mg/L ، بازده ممانعت‌کننده به ترتیب با ۶ و 12 mg/L PASP در 30°C و 60°C به ۹۰٪ رسید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از بلورهای CaCO_3 نشان داد که ساختار بلوری از شکل فشرده به شکل غیرچسبنده شل تبدیل شده است. اطلاعات در مورد عملکرد بازدارنده PASP‌ها در زمینه‌های میدانی محدود است. شواینسبرگ و همکاران، تأیید نتایج میدانی ذکر شده در بالا تشریح کردند. گزارش شده است که سامانه ضد رسوب بر پایه فسفونات که برای کنترل تشکیل پوسته مدارهای خنک‌کننده باز استفاده می‌شود، با موفقیت با سامانه ضد رسوب بر پایه پلی(آسپارات) جایگزین شده است. گیراسا [۲۷] آزمایش‌هایی را در نصب آزمایشی آب خنک‌کننده برای تعیین کاربرد پلی(آسپارات) برای کنترل مقیاس مدار خنک‌کننده نیروگاهی انجام داد. بازده پلی(آسپارات) آزمایش شده مشابه با پلی(اکریلات) با وزن مولکولی کم گزارش شده است. سپس آزمایشی در مقیاس کامل در محل در مدار خنک‌کننده نیروگاهی انجام شد که در آن ضد رسوب پلی(اکریلات) با وزن مولکولی کم با فرمول پلی(آسپارات) جایگزین شد. گزارش شد که آزمایش موفقیت‌آمیز بود و تجزیه و تحلیل زیست‌محیطی و اقتصادی فرایندهای مختلف منجر به تصمیم برای پیاده‌سازی سامانه کنترل مقیاس پلی(آسپارات) در نیروگاه شد.

۶-۲ زیست‌تخریب‌پذیری پلی(آسپارات)

تجزیه زیستی پلی(آسپارتیک اسید) توسط تامبر و ساروید در سال ۲۰۰۵ مورد بررسی قرار گرفت [۲۸]. تخریب محیطی پلیمرها فرایند پیچیده‌ای است که تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند ریزاندام‌واره‌ها، تابش خورشیدی، دما و چرخه‌های رطوبت

۷ نتیجه‌گیری

بسیاری از بازدارنده‌های رسوب مرسوم به دلیل تأثیرات منفی بر محیط زیست، مورد نقد قرار گرفته‌اند. با افزایش دغدغه‌های زیست‌محیطی و محدودیت‌های تخلیه، شیمی بازدارنده‌های رسوب به سمت ضد رسوب‌های سبز که به آسانی تجزیه می‌شوند، پیش رفته است. در توسعه فرایندها و محصولات کاربردی، پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای حاصل شده است. اکنون، پلیمر قابل تجزیه پذیر با کاربردی‌ترین ویژگی‌ها، پلی- (اسپارتیک اسید) است که دارای طیف وسیعی از کاربردهای ارزشمند فعلی و آتی است. اطلاعات موجود درباره عملکرد بازدارنده‌های

زیستی بیشتر بر پایه مطالعات آزمایشگاهی است و تجربه‌های میدانی محدودی وجود دارد. یکی از حوزه‌هایی که کمتر به آن پرداخته شده، صنعت غذا و نوشیدنی‌ها است که توجه بسیار کمی به آن شده است. ضد رسوب‌های زیستی که با استانداردهای ایمنی غذایی سازگار هستند، می‌توانند در صنایع غذایی و نوشیدنی کاربردهای فراوانی داشته باشند. توسعه بازدارنده‌های زیستی که هم کاربردی و دوستانه باشند و هم هزینه‌های پایینی داشته باشند و بر کیفیت و طعم محصولات تأثیر نگذارند، نیازمند تلاش‌های بیشتری است.

مراجع

- Rashid I., Evaluation of Effectiveness of Phosphate and Zinc as Scale Inhibitor in Delaying Precipitation of CaCO₃, B.SC Thesis, Department of Civil Engineering Bangladesh University of Engineering and Technology Dhaka, Bangladesh, **2020**.
- Reddy M.M., and Hoch A.R., Calcite Crystal Growth Rate inhibition by Polycarboxylic Acids', *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 365-370, **2001**.
- Bott, T.R., Understanding Heat Exchanger Fouling and Its Mitigation, Begell House, New York, **1999**.
- Füredi-Milhofer H., and Sarig S., Interactions Between Polyelectrolytes and Sparingly Soluble Salts, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 32, 45-74, **1996**.
- He Z., Zhang L., Wang L., Zhang Q., and Luan L., Anti-Scale Performance and Mechanism of Valonia Tannin Extract for Calcium Carbonate in Circulating Cooling Water System, *Sustainability*, 15, 8811, **2023**.
- Zhang P., Wang L., Sun W., Yang Z., Gao W., and Liu G., Anti-scale Performance Degradation of Carboxylic Acid Scale Inhibitors Under Corrosion Conditions, *Corrosion Science*, 222, 111423, **2023**.
- Tsiourtis N., Desalination and the Environment, *Desalination*, 138, 1, **2001**.
- Gross R.A., and Kalra B., Biodegradable Polymers for the Environment, *Science*, 297, 803-807, **2002**.
- Ketsetzi A., Stathoulopoulou A., and Demadis K.D. Being green in Chemical Water Treatment Technologies: Issues, Challenges and Developments, *Desalination*, 223, 487-493, **2008**.
- Ansari F.A., and Sharma H.K., Industrially Useful Corrosion Inhibitors: Grafted Biopolymers as Ideal Substitutes, Grafted Biopolymers as Corrosion Inhibitors: Safety, *Sustainability, and Efficiency*, 417-463, **2023**.
- Pervov A.G., Andriano A.P., and Danilycheva M.N. , Preliminary Evaluation of New Green Antiscalants for Reverse Osmosis Water Desalination, *Water Science and Technology: Water Supply*, 18, 167-174, **2018**.
- Demadis K.D., Neofotistou E., Mavredaki, E., Tsiknakis, M., Sarigiannidou, E.-M., and Katarachia S.D. Inorganic Fouling in Membrane Systems: Chemical Control Strategies and the Contribution of Green Chemistry, *Desalination*, 179, 281-295, **2005**.
- Mavredaki E., Stathoulopoulou A., Neofotistou E., and Demadis K.D., Environmentally Benign Chemical Additives in the Treatment and Chemical Cleaning of Process Water Systems: Implications for Green Chemical Technology, *Desalination*, 210, 257-265, **2007**.
- Neofotistou E., and Demadis K.D., Use of Antiscalants for Mitigation of Silica (SiO₂) Fouling and Deposition: Fundamentals and Applications in Desalination Systems, *Desalination*, 167, 257-272, **2004**.
- Demadis K.D., and Stathoulopoulou A., Solubility Enhancement of Silicate with Polyamine/polyammonium Cationic Macromolecules: Elevance to Silica-laden Process Waters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4436-4440, **2006**.
- Stathoulopoulou A., and Demadis K.D., Enhancement of Silicate Solubility by use of Green Additives: Linking Green Chemistry and Chemical Water Treatment, *Desalination*, 224, 223-230, **2008**.
- Zhou D., Yu W., Wu A., Shu W., and Zhang Y., Optimization of Preparation Conditions of Medium and Highly Substituted Carboxymethyl Inulin Through Response Surface Methodology, *Carbohydrate Research*, 536, 109009, **2024**.
- Demadis K.D., and Stathoulopoulou A., Multifunctional, Environmentally Friendly Additives for Control of Inorganic Fouling in Industrial Water and Process Applications, *Materials Performance*, 45, 40-44, **2006**.
- Choi D.-J., You, S.-J. and Kim J.-G., Development of An Environmentally Safe Corrosion, Scale, and Microorganism Inhibitor for Open Recirculating Cooling Systems, *Materials Science and Engineering, A*, 335, 228-235, **2002**.
- Li H.-Y., Ma W., Wang L., Liu R., Wei L.-S., and Wang Q., Inhibition of Calcium and Magnesium-containing Scale by a New Antiscalant Polymer in Laboratory Tests and a Field Trial, *Desalination*, 196, 237-247, **2006**.
- Martinod A., Euvrard M., Foissy A., and Neville A., Progressing the Understanding of Chemical Inhibition of Mineral Scale by Green Inhibitors, *Desalination*, 220, 345-352, **2008**.
- Hasson D., Shemer H., and Sher A., State of the Art of friendly "green" Scale Control Inhibitors: A Review Article, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 7601-7607, **2011**.
- Zhang M.-L., Ruan Z., Han Y., Cao Z.-W., Zhao L., Xu Y.-Q., Cao Z.-Y., Shi W.-Y., and Xu Y., Controllable Synthesis of Polyaspartic Acid: Studying Into the Chain Length Effect for Calcium Scale Inhibition, *Desalination*, 570, 117080, **2024**.

24. Schweinsberg M., Hater W., and Verdes J., New Stable Biodegradable Scale Inhibitor Formulations for Cooling Water: Development and Field Tests, 64th International Water Conference, **2003**.
25. Ross R.J., Low K., and Shannon J.E., Polyaspartate Scale Inhibitors-biodegradable Alternatives to Polyacrylates, CORROSION 96 conference, Denver, Colorado, **1996**.
26. Quan Z., Chen Y., Wang X., Shi C., Liu Y., and Ma C., Experimental Study on Scale Inhibition Performance of a Green Scale Inhibitor Polyaspartic Acid, *Science in China Series B: Chemistry*, 51, 695-699, **2008**.
27. Girasa W., and De Wispelaere M., Polyaspartate, a New Alternative for the Conditioning of Cooling Water', 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, Kyoto, Japan, **2004**.
28. Thombre S.M., and Sarwade B.D., Synthesis and Biodegradability of Polyaspartic Acid: a Critical Review, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42, 1299-1315, **2005**.
29. Hater, W., Environmental Compatible Scale Inhibitor for the Mining Industry, CORROSION 98 conference, San Diego, California, **1998**.
30. Ni L., Chiriac A., Popescu C., and Neam, I., Possibilities for Poly (aspartic acid) Preparation as Biodegradable Compound, *J. Optoelectr. Adv Mater*, 8663-666, **2006**.

