



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال دوم، شماره ۱
شماره پیاپی ۵، بهار ۱۳۹۶، بهای ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

- ۳ ... سخن نخست «»
- ... مقالات علمی «
- ۵ کاربرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی»
سوسا جوان نیکخواه، محمدرضا مقبلی
- ۱۷ کاربرد نانو ساختارهای پلی آنیلین در ابزار تولید»
فرزانه عربی‌گنجه، فرامرز افشارطارمی، لیلا ناجی، زهرا فخران
- ۲۹ کارت‌های هوشمند پلیمری»
سید حمید سلیمی، میثم شعبانین، فضا آریانسب
- ۴۱ غشاهای دریچه هوشمند»
علیرضا شاکری، حسن صالحی، مسعود راستگار
- ۵۱ مروری بر روش‌های بازیافت شیمیایی پلی‌اتیلن»
فرزاد ارجمند، مهدی باریکانی، فهیمه عسکری
- ۶۱ سامانه دارورسانی تشکیل شونده درجا»
سعید بذرایبی، حمید موبدی، آرزو مشاک، احمد جمشیدی
- ۷۱ عوامل مؤثر بر کارایی غشاهای استات سلولز»
الناز شیخ، عباس شیخ
- ... معرفی انجمن‌ها «
- ۸۱ انجمن فراورش پلیمر»
هوری میوه‌چی
- ... تبلیغات «
- ۸۳»

شناسنامه |

صاحب امتیاز:
انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران
مدیر مسئول:
دکتر مهرداد کوبی
سردبیر:
دکتر فاطمه گوهرپی
دبیر اجرایی:
مهندس سیده آرزو میرقاسمی
ویراستار:
دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:
تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵
تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰
پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com
پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:
کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مجید غیاث

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

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

مقاله علمی ابزاری برای آشنایی مخاطب با پیشرفت‌های علمی، پژوهشی و فناوری در زمینه‌ای خاص است. در شرایطی که نتایج پژوهش‌های علمی و فنی با زبان‌های دیگر ارائه می‌شود، مجلات علمی ما نه تنها وسیله‌ای برای انتقال اطلاعات و دانش علمی و تخصصی است، بلکه وظیفه گسترش امکانات و تواناتر ساختن زبان فارسی برای انتقال سریع، آسان، موثر و مطمئن مفاهیم علمی و فنی نو را نیز به عهده دارد. از آنجا که در مجلات علمی کشور مقاله‌های علمی به روش‌های گوناگون منتشر می‌شوند و با توجه به ویژگی‌ها و ظرفیت زبان فارسی و همچنین معیارهای شناخته شده جهانی در ادامه شیوه‌ای برای نگارش مقاله علمی برای این مجله علمی ترویجی ارائه می‌شود.

مقاله علمی ترویجی بررسی جامع موضوعی نو، مروری انتقادی بر نوشتارهای علمی در زمینه‌ای جدید یا گردآوری مطالب با دیدی ویژه برای مخاطبی خاص است. پس از تعیین هدف و موضوع مورد بحث، کار اساسی گردآوری، انتخاب و سامان‌دهی مطالب در قالب و چارچوبی مناسب با سبک نگارشی شیوا و رساست که امکان درک و دریافت سریع اطلاعات را ممکن کند. مثلاً می‌توان به یک مقاله علمی ترویجی اشاره کرد که از مقدمه پایان نامه کارشناسی ارشد یا دکترا استخراج می‌شود. از آنجا که در بحث مقدماتی پایان نامه، برای نشان دادن نوآوری، نتایج کارهای روزآمد دیگران با دیدی انتقادی مرور و مقایسه شده است، با اقتباس و بازآرایی این مطالب در چارچوبی استاندارد شامل چکیده، مقدمه، بحث و نتیجه‌گیری یا خلاصه مقاله‌ای مفید بدست می‌آید.

خلاصه اینکه با درک درست مطالب علمی در زمینه‌ای خاص و سامان‌دهی دقیق آن در چارچوبی مناسب با زبانی علمی شیوا و رسا می‌توان مقاله‌ای خواندنی ارائه داد.

اعظم رحیمی

عضو هیئت تحریریه

واژه‌های کلیدی:

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
پلیمر
مقیاس مولکولی
خواص ساختاری
خواص دینامیکی

کاربرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سامانه‌های پلیمری

سوسا جوان نیکخواه، محمدرضا مقبلی*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و
گاز، آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمرهای هوشمند و نانوکامپوزیت‌ها

چکیده ...

در سال‌های اخیر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به یکی از ابزارهای مهم برای حل مسائل پیچیده پیش روی علوم مختلف از جمله علوم و مهندسی پلیمر، تبدیل شده است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی این امکان را فراهم می‌آورد که رفتار پلیمرها به صورت کیفی در مقیاس مولکولی مورد مطالعه قرار گیرد و تحلیل عمیق‌تری از پدیده‌های مختلف فیزیکی حاصل شود. مطالعه سامانه‌های مختلف پلیمری در مقیاس مولکولی با آشکار کردن رفتار مولکول‌ها و زنجیرهای پلیمری اعم از آرایش‌یافتگی آن‌ها نسبت به یکدیگر، نحوه برقراری برهم‌کنش‌ها و آگاهی از سازوکارهای مولکولی، دانش طراحی سامانه‌ها را در کاربردهای گوناگون فراهم کرده است. تعیین مسیر طبیعی حرکت مولکول‌ها و زنجیرها در طول انجام فرآیندهای مختلف که با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی امکان‌پذیر است، جزئیات ساختاری و دینامیکی مولکول‌ها و به دنبال آن خواص ترمودینامیکی، حرارتی و مکانیکی سامانه را فراهم می‌کند. تلاش‌های صورت گرفته در زمینه شبیه‌سازی به علت کاهش هزینه‌های ساخت مواد و ارائه اطلاعات مفید بدون انجام آزمایش‌های متعدد و پرهزینه، شبیه‌سازی مولکولی را به عنوان روشی کارآمد در گسترش و طراحی سامانه‌های مختلف پلیمری نظیر نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، چسب‌ها، غشاهای پلیمری، حامل‌های دارویی، محلول‌های پلیمری و ازدیاد برداشت نفت معرفی کرده است. در مقاله حاضر به مرور برخی از کاربردهای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در زمینه‌های مختلف علوم و مهندسی پلیمر اشاره شده است. از این رو، اهمیت گسترش استفاده از این ابزار مفید محاسباتی برای درک عمیق پدیده‌های دینامیکی و طراحی سامانه‌های پلیمری قبل از به کارگیری هرگونه روش ساخت آزمایشگاهی مورد تأکید قرار گرفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mr_moghbeli@iust.ac.ir

امقدمه

از آن می‌توان تحولات زمانی سامانه‌ای متشکل از ذرات برهم‌کنش‌کننده (اتم‌ها، مولکول‌ها، گرانول‌ها و...) را پیش‌بینی کرد و از این طریق خواص فیزیکی مرتبط را تخمین زد [۲۳]. هر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از سه مرحله (۱) تعیین مجموعه‌ای از شرایط اولیه (مکان و سرعت اولیه همه ذرات)، (۲) انتخاب تابع پتانسیل مناسب به منظور تعیین برهم‌کنش بین ذرات و (۳) بررسی تحول سامانه با زمان از طریق حل مجموعه‌ای از معادلات حرکت کلاسیک نیوتنی برای کلیه ذرات سامانه تشکیل شده است. معادله حرکت به طور کلی به صورت زیر است [۱ و ۲۳ و ۲۴].

$$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (1)$$

در این رابطه F_i نیروی اعمال شده بر اتم یا ذره i ام در زمان t است که از گرادیان منفی تابع پتانسیل برهم‌کنش به دست می‌آید. m_i جرم اتم و \vec{r}_i مکان اتم است. هر شبیه‌سازی فیزیکی شامل انتخاب مناسب تابع پتانسیل برهم‌کنش‌ها (میدان نیرو)، انتگرال‌گیری عددی، شرایط مرزی تناوبی و کنترل دما و فشار برای نسخه‌برداری فیزیکی از هنگرد (Ensemble) ترمودینامیک بامعنی است [۲۳].

به طور کلی، هدف اصلی از شبیه‌سازی سامانه‌های حاوی تعداد زیادی ذره، دستیابی به خواص توده‌ای است که به طور عمده با مکان هسته اتم‌ها تعریف می‌شود. بنابراین، با تقریب منطقی و بر مبنای فیزیک از میدان نیرو (تابع پتانسیل) می‌توان در خصوص رفتار سامانه، استنتاج مناسبی را به عمل آورد. انرژی پتانسیل (U_{total}) سامانه مولکولی از مجموع مشارکت بخش‌های قسمت قبل به شکل کلی زیر بیان می‌شود [۲۴].

$$U_{total} = U_{valence} + U_{cross-term} + U_{non-bond} \quad (2)$$

$$U_{cross-term} = U_{bond-bond} + U_{angle-angle} + U_{bond-angle} + U_{end-bond-torsion} + U_{middle-bond-torsion} + U_{angle-torsion} + U_{angle-angle-torsion} \quad (3)$$

$$U_{valence} = U_{bond} + U_{angle} + U_{torsion} + U_{oop} + U_{UB} \quad (4)$$

$$U_{non-bond} = U_{vdW} + U_{Columb} + U_{non-bond} \quad (5)$$

که در آن انرژی ظرفیت ($U_{valence}$)، انرژی کشش پیوند (U_{bond})، زاویه دو پیوند (U_{angle})، پیچش دو سطحی پیوند ($U_{torsion}$)، بخش وارونگی (U_{oop}) و بخش اوری-بردلی (U_{UB}) ارائه شده است. بخش‌های تقاطعی ($U_{cross-term}$) نیز

شبیه‌سازی مولکولی ابزاری با اهمیت به منظور تحقیقات در علم پلیمر محسوب می‌شود. روش‌های آزمایشگاهی قادر به نشان دادن دقیق وقوع پدیده‌ها در مقیاس‌های مولکولی و میکروسکوپی در سامانه‌های پلیمری نیستند و سازوکار مورد نظر را به استناد شواهد ماکروسکوپی مورد استنباط قرار می‌دهند. در مقابل، شبیه‌سازی مولکولی می‌تواند برای برپا کردن سامانه پلیمری با پیکربندی معلوم و اندازه‌گیری خواص آن در مقیاس مولکولی و میکروسکوپی به کار برده شود. علاوه بر آن با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی، این امکان به وجود می‌آید تا چگونگی اثر تغییر جزئیات سامانه بر خواص ماکروسکوپی آن مورد بررسی قرار گیرد [۲ و ۱]. در حقیقت مطالعه سامانه‌های پلیمری با روش‌های آزمایشگاهی به علت ناتوانی آن‌ها در آشکار ساختن رفتار مواد در مقیاس اتمی که لازمه رسیدن به درک عمیق از پدیده‌های مختلف است، کافی نیست. از این رو، شبیه‌سازی‌های مولکولی نقش برجسته‌ای در پیش‌بینی و طراحی سامانه‌های پلیمری به منظور تبیین روش‌های کارآمد آزمایشگاهی محسوب می‌شوند. از میان روش‌های شبیه‌سازی، روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، کارایی بیشتری برای مطالعه سامانه‌های پلیمری دارد. این روش در مقیاس مولکولی به صورت عمده مطالعات را در جهت ترمودینامیک و سینتیک ساخت، خواص مولکولی و برهم‌کنش‌های بین اجزا هدایت می‌کند [۲]. محققان زیادی در زمینه ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری [۹-۳]، چسبندگی پلیمرها [۱۶-۱۰]، بررسی رفتار محلول‌های پلیمری [۱۹-۱۷]، ساخت غشاهای پلیمری [۲۰ و ۲۱] و کاربرد پلیمرها در رسانش دارو [۲۲ و ۲۳] انجام داده‌اند. هدف این مقاله، ارائه خلاصه‌ای از برخی تحقیقات انجام شده در زمینه استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در حوزه علوم و مهندسی پلیمر است. از این رو، علاوه بر شرح مختصر روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، چگونگی استفاده از این ابزار محاسباتی در مطالعه خواص ساختاری و دینامیکی زنجیرهای پلیمری در سامانه‌های مختلف و تأثیر برهم‌کنش‌ها در سازوکارهای مولکولی نیز مورد اشاره قرار می‌گیرد.

۲ شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی است که با استفاده

در رابطه (۹) U تابع پتانسیل و m جرم ذره است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌تواند در هنگردهای مختلف مانند گزندکنونیکال ($VT\mu$)، میکروکنونیکال (NVE)، کنونیکال (NVT) و هم‌دما-هم‌فشار (NPT) انجام شود. به منظور کنترل دما و فشار نیز به ترتیب از ترموستات (Berendsen, Nose-) Hoover) و باروستات‌های (Andersen, Hoover, Berendsen) مناسب استفاده می‌شود. در نتیجه در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اطلاعاتی مانند مکان، سرعت و نیرو ذرات قابل حصول است که با استفاده از آن‌ها و با به‌کاربردن مکانیک آماری خواص ماکروسکوپی مانند فشار، انرژي، ظرفیت حرارتی، انرژي آزاد به‌دست می‌آیند [۲۴]. پس از برخی تعاریف مقدماتی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، در ادامه به اختصار به بعضی از کاربردهای این روش در حوزه علوم و مهندسی پلیمر اشاره شده است.

۳ شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نانوکامپوزیت‌های پلیمری

مواد پلیمری تقویت‌شده با نانوذرات (نانولوله، نانو لایه‌های رس، نانوذرات سیلیس و گرافن) به علت بروز خواص شگفت‌آور، در هر دو جنبه صنعتی و علمی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶-۳]. با این وجود از نگاه آزمایشگاهی، چالش‌های بزرگی در بهینه‌کردن تولید و شناسایی ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری وجود دارد. گسترش این مواد به طور عمده از طریق تجربی انجام شده است و بنابراین کنترل کامل و از قبل پیش‌بینی شده‌ای بر خواص آن وجود ندارد. از این رو، شبیه‌سازی‌های مولکولی می‌توانند سهم مهمی را در پیش‌بینی و طراحی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری و تعیین مشخصات آن‌ها ایفا کرده و مسیر روشنی را در زمینه تحقیقات آزمایشگاهی، فراهم کنند. کارهای تحقیقاتی زیادی در زمینه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نانوکامپوزیت‌های پلیمری انجام شده است که در ادامه به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود. الخاطب و همکاران [۳] اثر استحکام فصل مشترک بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت وینیل استر/گرافیت را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار داده‌اند. این محققان به منظور بررسی استحکام فصل مشترک، شبیه‌سازی بیرون کشیدن (Pull Out) گرافن از محمل پلیمری (شکل ۱) را به منظور تعیین تنش برشی در فصل مشترک با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرده‌اند.

$$\tau_i = \frac{E_{pull-out}}{(w+t)L^2} \quad (10)$$

از برهم‌کنش‌های کشش-کشش ($E_{bond-bond}$)، خمش-خمش ($E_{angle-angle}$)، کشش-خمش ($E_{bond-angle}$)، کشش-پیچش ($E_{bond-torsion}$)، خمش-پیچش ($E_{angle-torsion}$) و خمش-خمش-پیچش ($E_{angle-angle-torsion}$) تشکیل شده است. برهم‌کنش‌های غیرپیوندی نیز بین اتم‌های فاقد پیوند همچون واندروالس (E_{vdW})، الکترواستاتیک ($E_{Coulomb}$) و هیدروژنی (E_{H-bond}) تشکیل شده است.

روش محاسباتی عددی تقریبی برای پیشبرد سامانه به اندازه یک گام زمانی، الگوریتم انتگرالی نامیده می‌شود. در دینامیک مولکولی پتانسیل‌های پیوسته، معادلات حرکت کلاسیک با استفاده از الگوریتم اختلاف متناهی، تعیین و به محاسبه مکان‌ها و سرعت‌های مولکولی در توالی‌های زمانی مساوی می‌انجامد. در انتخاب الگوریتم صحت، پایداری، سادگی، سرعت و جنبه‌های اقتصادی حائز اهمیت است. از میان الگوریتم‌های انتگرال‌گیری نوع ورلت (الگوریتم اساسی، الگوریتم سرعت و الگوریتم جهشی) متداول‌تر است. از میان این الگوریتم‌ها، الگوریتم سرعت ورلت به علت نیاز به حافظه رایانه‌ای کمتر ارجح و از کاربرد بیشتری برخوردار است. به عبارت دیگر، برای شبیه‌سازی در هر لحظه فقط می‌توان از مجموعه مقادیر مکان، نیرو و سرعت استفاده کرد. با این وجود، معادلات اولیه ورلت از چنین مزیتی برخوردار نیستند. الگوریتم سرعت ورلت، مکان و سرعت ذرات را در یک لحظه از زمان تولید می‌کند و از این نظر به عنوان کامل‌ترین الگوریتم شناخته شده است [۲۵]. مکان‌ها (r)، سرعت‌ها (v) و شتاب‌ها (a) در زمان $t + \Delta t$ از مقادیر متناظر این کمیت‌ها در زمان t به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (6)$$

در این معادله از بسط تیلور $r_i(t)$ استفاده شده است و $O(\Delta t^3)$ به معنی این است که جمله خطا در سری، متناسب با Δt^3 است.

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (7)$$

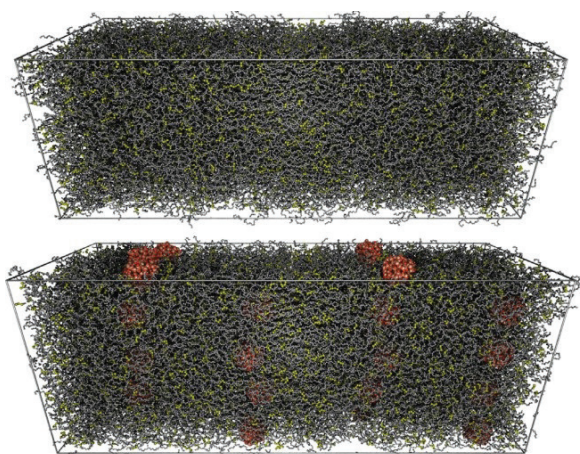
معادله (۷) سرعت را در نیمه گام زمانی با استفاده از نیرو و سرعت در لحظه t محاسبه می‌کند.

$$t + \Delta t = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{a(t+\Delta t)}{2}\Delta t \quad (8)$$

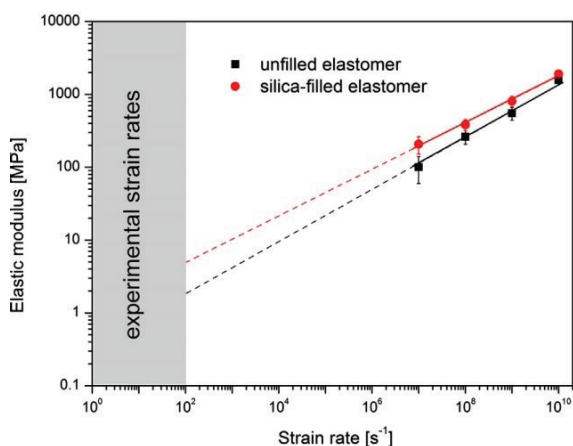
$$a(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla U(r)(t + \Delta t) \quad (9)$$

است. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که دمای انتقال شیشه‌ای و مدول کشسانی پلی‌بوتادی‌ان با ورود ذرات سیلیکا افزایش یافته است. نمودار تغییرات مدول کشسانی به دست آمده از شبیه‌سازی کششی بر حسب سرعت تغییر شکل در شکل (۴) نشان داده شده است.

روسو و همکاران [۶] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن‌گلیکول/گرافن را در محدوده وسیع دمایی برای دو اندازه مختلف پلیمر مورد مطالعه قرار دادند. مدل نانوکامپوزیت ساخته شده در شکل (۵) نشان داده شده است. به منظور محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای سامانه نانوکامپوزیتی تحت شبیه‌سازی سرمایشی (Cooling) از دمای ۷۰۰ K تا ۳۰۰ K به این صورت قرار داده شد که در هر مرحله سرمایش، دمای شبیه‌سازی به میزان ۵۰ K کاهش یافت. کاهش ضریب انبساط حرارتی



شکل ۳ (بالا) مدل لاستیک و (پایین) مدل نانوکامپوزیت [۵].

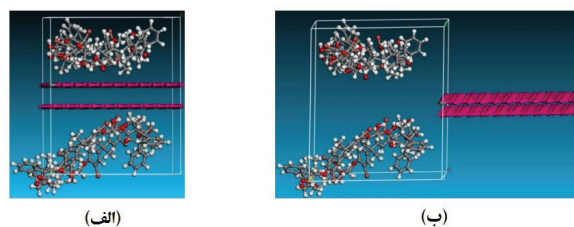


شکل ۴ تغییرات مدول کشسانی بر حسب سرعت تغییر شکل [۵].

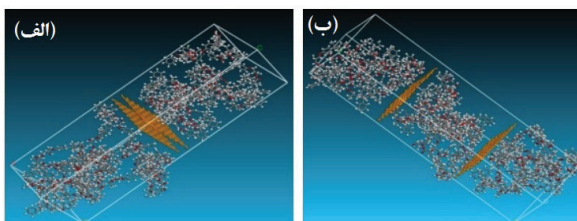
در این رابطه $E_{pull-out}$ تغییر انرژی سامانه پس از فرآیند بیرون کشیدن و w, L و t به ترتیب عرض، طول و ضخامت گرافیت است.

نتایج آن‌ها نشان داد که تنش برشی برای سامانه‌هایی که در آن گرافیت، لایه لایه (Exfoliated) شده است؛ بیشتر از سامانه‌ای است که در آن توده‌های گرافیت وجود دارند. شکل (۲) مدل نانوکامپوزیت‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. شبیه‌سازی کششی اعمال شده به سامانه‌های نانوکامپوزیتی از گرافیت لایه لایه شده و توده‌ای، نشان داد که مدول الاستیک سامانه اول بیشتر است.

نایی و همکاران [۴] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی‌تیوفن/گرافن را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها تأثیر عواملی مانند دما، میزان گرافن در زمینه پلیمری و وجود نقص در ساختار گرافن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل را مورد بررسی قرار دادند. براساس نتایج به دست آمده با افزایش دما و ایجاد نقص در ساختار گرافن مدول کشسانی کاهش یافته و افزایش میزان گرافن سبب افزایش مدول یانگ شده است. پاولف و همکارانش [۵] به مطالعه خواص حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت لاستیک سیس ۱-۴-پلی‌بوتادی‌ان اتصال عرضی شده با گوگرد/نانوسیلیکا با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداختند. مدل لاستیک و نانوکامپوزیت ساخته شده در شکل (۳) نشان داده شده



شکل ۱ ساختار نانوکامپوزیت وینیل استر/گرافیت (الف) قبل و (ب) پس از شبیه‌سازی بیرون کشیدن گرافن [۳].



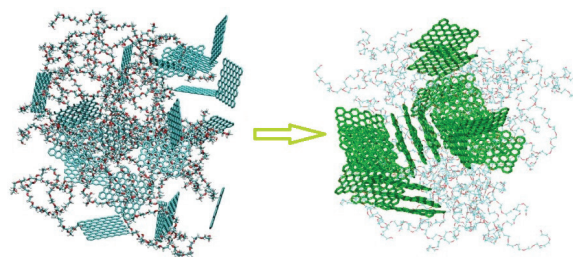
شکل ۲ ساختار نانوکامپوزیت وینیل استر/گرافیت (الف) حاوی گرافیت توده‌ای و (ب) حاوی گرافیت لایه لایه شده [۳].

که بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های مورد نظر تأثیرگذار هستند.

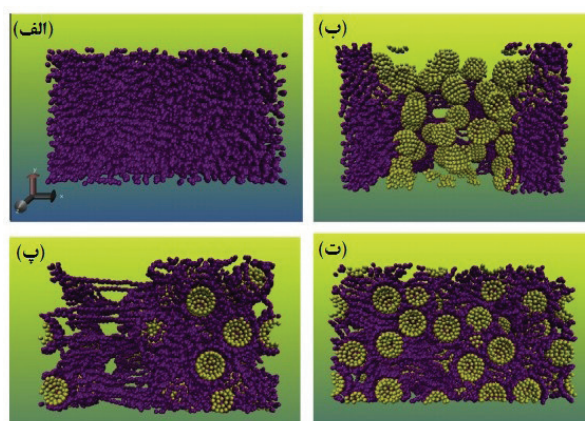
خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی‌متیل متاکریلات توسط لین و همکاران [۸] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در کسرهای حجمی مختلف گرافن و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن‌ها نشان داد که مدول یانگ و مدول برشی با افزایش کسر حجمی گرافن افزایش و با افزایش دما کاهش می‌یابد. در کار تحقیقاتی دیگر جیران‌پور و همکاران [۹] خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت اپوکسی/فلورین را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که ضرایب انبساط حرارتی با افزایش فلورین کاهش و مدول‌های یانگ و برشی و نسبت پواسون بهبود قابل توجهی پیدا می‌کند.

۴ شبیه‌سازی چسبندگی فصل مشترک پلیمرها

اثر اکسایش سطح نانولیف کربنی به وسیله گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن بر توزیع مونومر مایع وینیل استر اطراف نانولیف کربنی در تولید نانوکامپوزیت توسط جنگ و همکاران [۱۰] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت. دو مایع وینیل استر بیس فنل A دی‌متیل‌اکریلات و استایرن، رزین مورد نظر را تشکیل دادند. فصل مشترک پخت‌شده سامانه‌های حاوی نانولیف اکسید شده، نسبت به سامانه حاوی نانولیف خالص، تفاوت چشم‌گیری دارد. نتایج آن‌ها نشان داد که غلظت مونومر وینیل استر در نزدیکی نانولیف اکسید شده سبب افزایش چگالی اتصالات عرضی می‌شود و در نتیجه فصل مشترک از سفتی بیشتری نسبت به سامانه با نانولیف اصلاح نشده برخوردار است. ینگ و همکاران [۱۱] مطالعات نظری بر پایه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه تغییر شکل و رفتار شکست فصل مشترک اپوکسی/مس تحت تنش کششی عمود بر فصل مشترک را انجام دادند. استحکام شکست فصل مشترک سامانه اپوکسی/مس با استفاده از نمودارهای تنش/جاب‌جایی به دست آمده از شبیه‌سازی پیش‌بینی شد. شکل (۷) تصاویر لحظه‌ای فرآیند کشش را نشان داده است. نتایج به دست آمده حاکی از این است که هر چه چگالی اتصالات عرضی اپوکسی بیشتر باشد استحکام شکست نیز بیشتر بوده، شکست فصل مشترک به صورت شکست چسبی (Adhesive Failure) اتفاق می‌افتد.



شکل ۵ مدل نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن‌گلیکول/گرافن ساخته شده (چپ) قبل و (راست) پس از شبیه‌سازی [۶].



شکل ۶ ساختار (الف) پلی‌اتیلن خالص با استحکام برهم‌کنش ۴، (ب) نانوکامپوزیت با استحکام برهم‌کنش ۰/۲ ۴ و کسر حجمی ۱۲/۵ درصد نانوذرات، (پ) نانوکامپوزیت با استحکام برهم‌کنش ۲۵ ۴ و کسر حجمی ۱۲/۵ درصد نانوذرات و (ت) نانوکامپوزیت با استحکام برهم‌کنش ۲۵ ۴ و کسر حجمی ۲۱/۵ درصد نانوذرات [۷].

نانوکامپوزیت تولید شده نسبت به پلیمر خالص، پایداری حرارتی بیشتر نانوکامپوزیت را نشان داد. این مسئله به تشکیل شبکه‌ای از گرافن که به صورت سینتیکی در زمینه پلیمری درگیر شده است مرتبط است.

فو و همکاران [۷] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی دانه درشت، (Coarse Grain) سازوکار تغییر شکل نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن/نانوذره را مورد مطالعه قرار دادند. تأثیر استحکام برهم‌کنش میان پلیمر و نانوذره و کسر حجمی نانوذره با اعمال شبیه‌سازی کششی بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بررسی شد. شکل (۶) ساختار نانوکامپوزیت‌ها با استحکام برهم‌کنش و کسر حجمی مختلف را در تغییر شکل ۴۰ درصد نشان می‌دهد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که استحکام برهم‌کنش بین نانوذرات و پلیمر و کسر حجمی نانوذرات، دو عامل مهم هستند

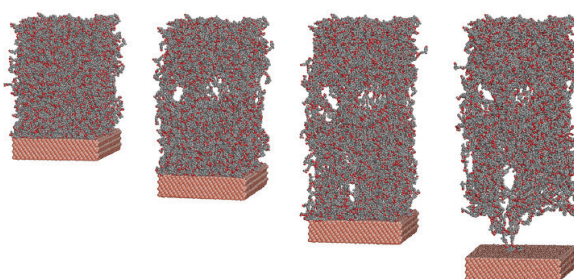
کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که اصلاح شیمیایی گرافن نقش مهمی در بهبود چسبندگی میان پلیمر و گرافن دارد و این یافته‌ها با نتایج آزمایشگاهی نیز سازگار بود. از میان این گروه‌ها آمینو و کربوکسی سبب تقویت بیشتر چسبندگی فصل مشترک شدند.

جوان نیکخواه و همکاران [۱۴] با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از طریق عامل‌دار کردن سطح گرافن به وسیله گروه‌های عاملی مختلف، کار ترمودینامیکی فصل مشترک پلی‌اتیلن/گرافن و رفتار لایه‌ای پلیمر در منطقه فصل مشترک را تقویت کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که گروه آمینو بیشترین بهبود را در برهم‌کنش‌های فصل مشترک ایجاد کرده است. در کار تحقیقاتی دیگری [۱۵] آن‌ها با انجام شبیه‌سازی کشش و با استفاده از نمودارهای تنش‌جاب‌جایی به دست آمده از شبیه‌سازی، استحکام چسبندگی پلی‌اتیلن/گرافن اصلاح شده را محاسبه کردند. نتایج نشان داد که استحکام چسبندگی در سامانه شامل گرافن اصلاح شده با گروه آمینو بیشترین مقدار را داشته است.

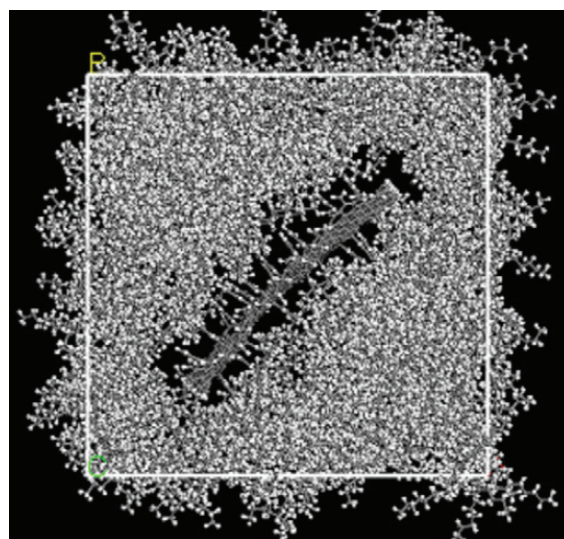
۵ شبیه‌سازی محلول‌های پلیمری

محلول‌های پلیمری در بسیاری از کاربردهای صنعتی از جمله چسب، رنگ، پوشش‌ها، پلیمری شدن، تولید ایاف، ساخت غشاها و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر روش‌های آزمایشگاهی که برای ساختارشناسی زنجیرهای پلیمر از محلول‌ها استفاده می‌شود، استفاده از شبیه‌سازی‌های مولکولی می‌تواند آگاهی عمیقی در مقیاس مولکولی از رفتار زنجیرها در محلول‌های پلیمری حاصل کند. با پیش‌بینی خواص و انتخاب حلال مناسب می‌توان به کاهش هزینه‌ها و انتخاب حلالی کارآمدتر و با صرفه اقتصادی به منظور تهیه محلول پلیمر هدف کمک کرد. از این رو، برخی از محققان به مطالعه محلول‌های پلیمری با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته‌اند. در کار تحقیقاتی که توسط لی و همکاران [۱۶] انجام شد محلول‌های پلی‌اتیلن‌اکسید در آب و پلی‌اتیلن‌گلیکول در آب با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفتند. با توجه به نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی، طول پایداری (Persistence Length) و شعاع هیدرودینامیکی زنجیرهای با وزن مولکولی بالا و پایین از هر دو پلیمر با نتایج آزمایشگاهی هم‌خوانی بسیار خوبی نشان دادند. همچنین در محدوده وزن مولکولی بررسی شده برای پلی‌اتیلن‌اکساید، مقدار ۰/۵۱۵، به عنوان ضریب توان در

در کار تحقیقاتی دیگری، چن و همکاران [۱۲] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به مطالعه رفتار فصل مشترک میان اپوکسی/سیلیکا در نانومواد مرکب پرداختند. الگوهای ساخته شده، تحت تغییر شکل کشش در طول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی قرار گرفتند. این محققان با استفاده از نمودارهای تنش-فاصله جدایی، انرژی شکست، استحکام تسلیم و فاصله نهایی شکست برای هر یک از مدل‌ها را اندازه‌گیری کردند. نتایج به دست آمده نشان داد که استحکام تسلیم و انرژی شکست زمینه در مدل توده زمینه و سیلیکا بیشتر از زمینه در فاصله بین دو لایه سیلیکا است. الوی و همکاران [۱۳] تأثیر عامل‌دار کردن گرافن بر برهم‌کنش‌های فصل مشترک پلی‌متیل‌متاکریلات/گرافن را به وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار دادند. شکل (۸) الگوی نانوکامپوزیت ساخته شده را نشان داده است. در این تحقیق از گروه‌های عاملی هیدروکسی، آمینو، کربوکسیل و متیل برای اصلاح سطح گرافن استفاده



شکل ۷ تصاویر لحظه‌ای از شبیه‌سازی شکست فصل مشترک اپوکسی/مس [۱۱].



شکل ۸ مدل نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن/گرافن اصلاح شده با گروه متیل [۱۳].

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \text{msd}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (12)$$

در رابطه بالا $r(t)$ بردار مکان ذرات در زمان t و علامت $\langle \rangle$ به معنی متوسط‌گیری بر روی هنگرد است.

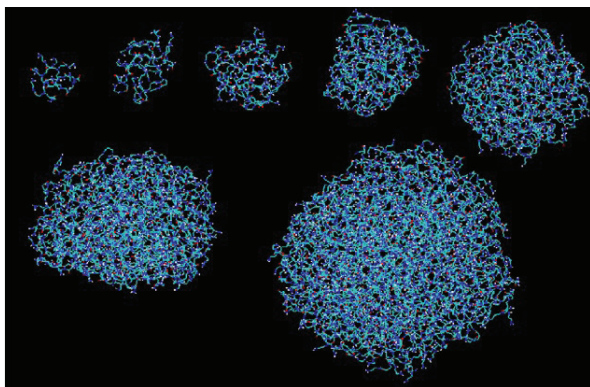
تسنی و همکاران [۱۸] به منظور یافتن تابع پتانسیل مناسب برای توصیف برهم‌کنش‌ها در سامانه محلولی پلی‌وینیل‌الکل، محلول رقیق آن را با استفاده از دو تابع پتانسیل G45A4 GROMOS و G45A4 GROMOS مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی ابعاد زنجیر، خواص پیکربندی و پیوندهای هیدروژنی و مقایسه آن با نتایج دقت بیشتری در تشریح برهم‌کنش‌های موجود در محلول پلی‌وینیل‌الکل دارد. به منظور بررسی پیکربندی زنجیر، انرژی آزاد هلمهوتز نسبی با استفاده از رابطه زیر و نتایج به دست آمده از توزیع زاویه پیچش زنجیر محاسبه شده است.

$$A(\theta) - A(180) = -RT \ln \frac{P(\theta)}{P(180)} \quad (13)$$

در این رابطه $P(\theta)$ فراوانی در توزیع زاویه پیچش در زاویه θ و $P(180)$ فراوانی پیکربندی ترانس است. بر اساس رابطه زیر تغییرات انرژی آزاد و آنتروپی ناشی از تبدیل گاش به ترانس محاسبه شد.

$$\left[\frac{\partial(\Delta A)_{t-g}}{\partial T} \right]_V = -(\Delta S)_{t-g} \quad (14)$$

در این رابطه $(\Delta A)_{t-g}$ و $(\Delta S)_{t-g}$ به ترتیب تفاوت انرژی آزاد و آنتروپی بین پیکربندی ترانس و گاش را نشان می‌دهد. مقدار محاسبه شده تغییرات انرژی آزاد با استفاده از شبیه‌سازی و بر اساس تابع پتانسیل GROMOS G45A3 مقدار کمتری را نسبت به GROMOS G45A4 نتیجه داده



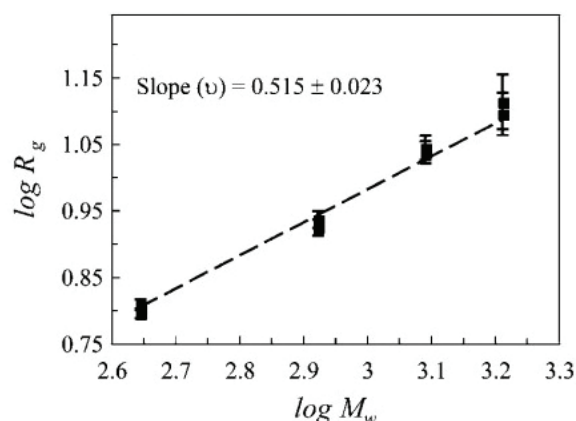
شکل ۱۰ ساختار نسل‌های ۱ تا ۷ دندریمر [۱۷].

رابطه میان شعاع ژیراسیون و وزن مولکولی ($R_g \propto M_w^{\nu}$) به دست آمد (شکل (۹)) که این مقدار با نتایج آزمایشگاهی توافق خوبی دارد. به عبارتی در وزن‌های مولکولی پایین، پلی‌اتیلن‌اکساید، رفتار زنجیر ایده‌آل‌تری را در مقایسه با وزن‌های مولکولی بالا نشان داده است.

در کار تحقیقاتی دیگری که توسط هان و همکاران [۱۷] انجام شد خواص دندریمرهای با توالی یک تا هفت با هسته اتیلن‌دی‌آمین (EDA) و سطح پلی‌آمیدوآمین (PAMAM) در حلال آبی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت. این محققان، ناهمسان‌گردی در شکل دندریمرهای موجود در حلال را با استفاده از رابطه زیر تخمین زدند.

$$k^2 = 1 - \frac{3\langle I_2 \rangle}{\langle I_1^2 \rangle} \quad (11)$$

در این رابطه I_1 و I_2 به ترتیب ثابت (Invariant) اول و دوم تنسور شعاع ژیراسیون است. کمیت k مقداری بین ۰ و ۱ را به خود می‌گیرد که به ترتیب نشان‌دهنده ساختار کروی سه بعدی و ساختار خطی است. نتایج نشان داد که در محیط آبی با افزایش توالی، ساختار دندریمر مورد بررسی به ساختار فشرده کروی نزدیک‌تر شده است. شکل (۱۰) ساختار نسل‌های مختلف دندریمرها را پس از شبیه‌سازی در محیط آبی نشان داده است. بررسی پروفیل چگالی نیز نشان داد که در این محلول‌ها، چگالی مستقل از نسل دندریمر است. همچنین محاسبه ضریب نفوذ (D) با استفاده از رابطه انیشتین، تأثیر قابل توجه افزایش نسل را بر کاهش تحرک مولکول نشان داد.



شکل ۹ نمودار شعاع ژیراسیون بر حسب وزن مولکولی پلی‌اتیلن‌اکساید با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی [۱۶].

در کار تحقیقاتی دیگری، شن و همکاران [۲۰] انتقال آب و ۶ نوع حل شونده (متانول، اتانول، ۲-پروپانول، اوره، Na^+ و Cl^-) در غشای اسمز معکوس پلی‌ایمید را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیر تعادلی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که انتقال آب با افزایش حجم‌های آزاد به هم متصل شده یا فضای قابل دسترس آب، بیشتر شده است. این فضاهای خالی می‌تواند از طریق ساختار دینامیکی غشا در مقیاس مولکولی به علت برخوردهای مولکولی و ایجاد مسیر پیوسته در اثر تورم افزایش یابند. با این وجود، فضای قابل دسترس برای مولکول‌های الکل به علت حجم و اندروالس بالا کمتر بوده، از این رو انتقال کمتری در غشا ایجاد می‌شود. علاوه بر حجم و اندروالس، پیچیدگی مولکول و توانایی برهم‌کنش‌های قوی نیز از عواملی هستند که در انتقال این مواد از طریق غشا، تأثیرگذار بوده، میزان انتقال اوره، Na^+ و Cl^- را به ترتیب به کمترین مقدار در مقایسه با سایر مولکول‌ها رسانده است. به طور کلی این نوع از مطالعات با ایجاد آگاهی از ساختارها و پدیده‌ها در مقیاس مولکولی، توانایی طراحی غشاهایی با خواص ساختاری، نفوذپذیری یا انتخاب‌پذیری مناسب را فراهم می‌کند.

۷ شبیه‌سازی سامانه‌های رهایش کنترل شده دارو

پلیمرها به طور گسترده‌ای در سامانه‌های انتقال دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند. زیرا توانایی پوشینه‌کردن دارو، انتقال هدفمند آن به سلول‌های هدف و سپس رهایش تدریجی دارو در بازه زمانی مشخص را دارند و به این ترتیب نیازی به تزریق مکرر دارو و عوارض جانبی ناشی از رهایش ناخواسته را کاهش می‌دهند [۲۱ و ۲۲]. امروزه پلیمرها به علت افزایش کارایی و هدفمندی انتقال دارو و کاهش ایجاد اثرات جانبی در زمینه انتقال دارو مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. انواع پلیمرها شامل نانوذرات پلیمری، میسل‌ها، هیدروژل‌ها و دندریمرها به عنوان حامل دارو در سامانه‌های انتقال دارو مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با توجه به این که داروهای گران‌قیمت تنها در مقادیر کم قابل دسترس هستند و آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بر محدودیت‌هایی را برای مطالعه و طراحی سامانه‌های انتقال دارو ایجاد می‌کند، شبیه‌سازی‌های مولکولی می‌توانند به عنوان ابزاری در راستای شناسایی ساختار و خواص کلیدی در سامانه‌های انتقال دارو نظیر پایداری و نفوذ برهم‌کنش‌های مولکولی مورد استفاده قرار گیرد. مک‌کوا و همکاران [۲۱]

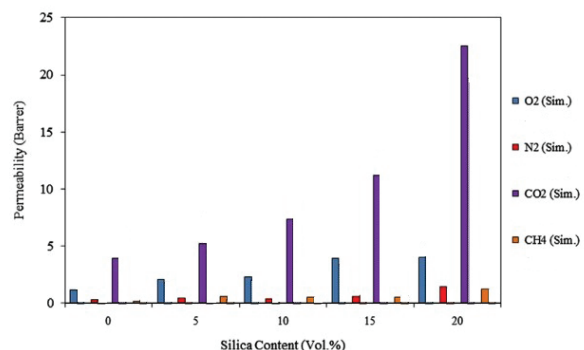
است. از این رو، حالت ترانس با استفاده از میدان نیرو GROMOS G45A3 مطلوب‌تر بوده و در نتیجه تشکیل حالت مارپیچ زنجیرها با استفاده از این تابع پتانسیل ساده‌تر اتفاق می‌افتد. این نوع از مطالعات با استفاده از شبیه‌سازی به منظور آزمایش پروتکل‌های شبیه‌سازی برای سامانه محلول پلی‌وینیل‌الکل است که پتانسیل‌ها و محدودیت‌های شبیه‌سازی این سامانه را مشخص می‌کند.

۶ شبیه‌سازی غشاهای پلیمری

با توجه به کاربردهای وسیع غشاهای پلیمری در صنایع مختلف محققان زیادی مطالعات خود را به بررسی غشاهای پلیمری در مقیاس مولکولی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، گلزار [۱۹] و همکاران خواص ساختاری، فیزیکی و جدایش گروهی از گازها شامل اکسیژن، نیتروژن، دی‌اکسیدکربن و متان در غشای پلی‌سولفون پر شده با سیلیکا را مورد مطالعه قرار دادند. به منظور محاسبه نفوذ و حلالیت گازها در غشا، پس از ساختن مدل غشای مورد نظر مولکول‌های گاز به مقدار مشخص به صورت تصادفی در درون غشا قرار داده شدند. پس از پایان شبیه‌سازی، حلالیت با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

$$S = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{c}{p} \quad (15)$$

در این رابطه c و p به ترتیب غلظت و فشار هستند. پس از محاسبه ضریب نفوذ D با استفاده از معادله انیشتین (رابطه ۱۲)) آن‌ها نفوذپذیری را با استفاده از رابطه $P=D.S$ محاسبه کردند. نتایج نفوذپذیری به دست آمده از شبیه‌سازی در شکل (۱۱) نشان داد شده است.



شکل ۱۱ نتایج شبیه‌سازی به دست آمده نفوذپذیری گازهای مختلف در غشای پلی‌سولفون بر حسب درصد سیلیکا [۱۹].

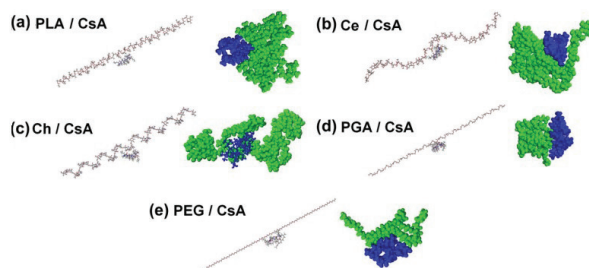
استفاده از رابطه ۱۸ نتایج شبیه‌سازی به دست آمده نشان داد که بیشترین بارگذاری جسمیتابین در سامانه با غلظت اولیه ۴۰ درصد از دارو به وقوع پیوسته است.

$$SLE = \frac{\text{تعداد مولکول های دارو قرار گرفته در فاصله از مشخص زنجیر}}{\text{تعداد کل مولکول ها دارو}} \quad (18)$$

فاصله مشخص مورد نظر در این کار در محدوده ۳ تا ۴ Å در نظر گرفته شده است.

۸ نتیجه گیری

امروزه، استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه رفتار درشت مولکول‌ها مانند پلیمرها در حال گسترش است. دینامیک مولکولی روشی برای شبیه‌سازی رفتار ترمودینامیکی مواد در سه فاز جامد، مایع و گاز با استفاده از سرعت و مکان ذرات است. هدف اصلی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، محاسبه رفتار ماکروسکوپی سامانه به کمک مدلی میکروسکوپی است که شامل کلیه برهم‌کنش‌های بین مولکول‌ها باشد. از آنجایی که رفتار زنجیرهای پلیمر در سامانه‌های مختلف در مقیاس مولکولی به وسیله روش‌های آزمایشگاهی به سختی قابل ارزیابی است، استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌تواند ابزار قدرت‌مندی را برای پیش‌بینی آرایش محتمل زنجیرها و درک بیشتر رفتار آن‌ها در پدیده‌های پلیمری فراهم کند. در سامانه‌های مختلف پلیمری آگاهی از پیکربندی‌های مختلف، رفتار دینامیکی، خواص ساختاری زنجیرها و برهم‌کنش‌های بین مولکول‌ها در مقیاس مولکولی با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی قابل حصول است. به کارگیری این روش به آگاهی عمیق‌تر از سامانه و در کنار آن با کاهش آزمایش‌های پرهزینه، مکملی برای طراحی و بهینه‌سازی سامانه پلیمری مورد نظر است. در این مقاله به کارآمدی روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در حوزه نانوکامپوزیت‌ها، تعیین برهم‌کنش فصل مشترک پلیمر و نانوذره، محلول‌های پلیمری و رهایش کنترل شده دارو به وسیله حامل‌های پلیمری اشاره شده است.



شکل ۱۳ تصاویر نهایی سامانه‌های انتقال پس از تعادل رسانی [۲۱].

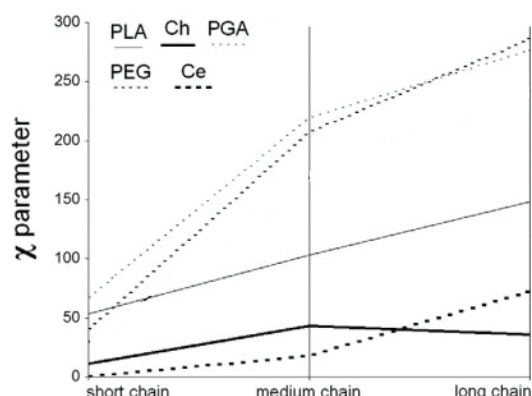
با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توانایی تعدادی از پلیمرها (پلی‌لاکتیک-اسید (PLA)، کیتوسان (Ch)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، پلی‌گلیکولیک اسید (PGA) و سلولوز (Ce)) را به عنوان حامل داروی سیکلوسپرین مورد مطالعه قرار دادند. به منظور بررسی سازگاری دارو با هر کدام از پلیمرهای مورد بررسی آن‌ها عامل برهم‌کنش فلوری‌هاگینز بین دارو و پلیمر را با استفاده از روابط زیر محاسبه کردند.

$$\chi = \frac{E_{mix}}{R.T} \quad (16)$$

$$E_{mix} = \frac{1}{2} Z (E_{bs} + E_{sb} - E_{bb} - E_{ss}) \quad (17)$$

در رابطه (۱۶) T و R به ترتیب ثابت گازها و دما هستند. در رابطه (۱۷) نیز Z عدد کثوردیناسیون، E_{sb} و E_{bs} به ترتیب انرژی پیوندی میان پایه (Base) و زمینه (Screen) و E_{ss} و E_{bb} انرژی‌های پیوندی میان دو مولکول پایه و دو مولکول زمینه هستند. نتایج به دست‌آمده از شبیه‌سازی در شکل (۱۲) نشان داده شده است. دو پلیمر کیتوسان و سلولوز که با توجه به نتایج، عامل برهم‌کنش اختلاط‌پذیری خوبی با دارو داشتند به دلیل انعطاف‌پذیری کم توانایی تشکیل مارپیچ را نداشته، بنابراین سطح تماس و برهم‌کنش‌های قوی‌تری با دارو برقرار کرده‌اند. شکل (۱۳) تصاویر نهایی سامانه‌های انتقال داروی مورد بحث پس از به تعادل رسیدن در شبیه‌سازی را نشان داده است.

در کارتحقیقاتی دیگر رمزی‌منش و همکاران [۲۲] کیتوسان را به عنوان حامل داروی جسمیتابین با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار دادند. با محاسبه کارایی بارگذاری دارو (Drug Simulated Loading Efficiency (Drug SLE) با



شکل ۱۲ عامل برهم‌کنش فلوری‌هاگینز بین پلیمر و دارو با استفاده از پلیمرهای مختلف [۲۱].

مراجع

- Binder K., Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Multiscale Modeling and Simulation of Polymer Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33,191–269, **2008**.
- Alkhateb H., Al-Ostaz A., Cheng A.H-D., Molecular Dynamics Simulations of Graphite-Vinylester Nanocomposites and Their Constituents, *Carbon letters*.11, 316–324, **2010**.
- Nayebi P., Zaminpayma E., A molecular Dynamic Simulation Study of Mechanical Properties of Graphene–Polythiophene Composite with Reax-Force Field, *Phys. Lett. A*, 380, 628–633, **2016**.
- Pavlov A.S., Khalatur P.G., Fully Atomistic Molecular Dynamics Simulation of Nanosilica-Filled Crosslinked Polybutadiene, *Chem. Phys. Lett.* 653, 90–95, **2016**.
- Roussou R.E., Karatasos K., Graphene/poly(ethylene glycol) Nanocomposites as Studied by Molecular Dynamics Simulations, *Mater. Des.* 97, 163–174, **2016**.
- Fu Y., Song J.H., Large Deformation Mechanism of Glassy Polyethylene Polymer Nanocomposites: Coarse Grain Molecular Dynamics Study, *Comput. Mater. Sci.* 96, 485–494, **2015**.
- Lin F., Xiang Y., Shen H. S., Temperature Dependent Mechanical Properties of Graphene Reinforced Polymer Nanocomposites – a Molecular Dynamics Simulation, *Compos. Part B* 111, 261–269, **2017**.
- Jeyranpour F., Alahyarizadeh Gh., Minuchehr A., The Thermo-Mechanical Properties Estimation of Fullerene-Reinforced Resin Epoxy Composites by Molecular Dynamics Simulation-A Comparative Study, *Polymer* 88, 9–18, **2016**.
- Jang C., Nouranian S., Lacy T E., Gwaltney S. R., Toghiani H., Pittman C. U., Molecular Dynamics Simulations of Oxidized Vapor-Grown Carbon Nanofiber Surface Interactions with Vinyl Ester Resin Monomers, *Carbon* 50,748 –760, **2012**.
- S. Yang, F. Gao, J. Qu, A Molecular Dynamics Study of Tensile Strength Between a Highly Cross-linked Epoxy Molding Compound and a Copper Substrate, *Polymer*, 54, 5064–5074, **2013**.
- Chen Y., Chia J.Y.H., Su Z.C., Tay T.E., Tan V.B.C., Mechanical Characterization of Interfaces in Epoxy-Clay Nanocomposites by Molecular Simulations, *Polymer*, 54,766–773, **2013**.
- Lv C., Xue Q., Xue D., Ma M., Xie J., Chen H., Effect of Chemisorption on the Interfacial Bonding Characteristics of Graphene–Polymer Composites , *J. Phys. Chem. C*, 114, 6588–6594, **2010**.
- Nikkhah S. J., Moghbeli M. R., Hashemianzadeh S. M., Investigation of the Interface between Polyethylene and Functionalized Graphene: A Computer Simulation Study, *Curr. Appl. Phys.* 15, 1188–1199, **2015**.
- Nikkhah S. J., Moghbeli M. R., Hashemianzadeh S. M., Dynamic Study of Deformation and Adhesion of an Amorphous Polyethylene/Graphene Interface: A Simulation Study, *Macromol. Theory Simul.* 25, 533–549, **2016**.
- Lee H., Venable R.M., MacKerell Jr A.D., Pastor R.W., Molecular Dynamics Studies of Polyethylene Oxide and Polyethylene Glycol: Hydrodynamic Radius and Shape Anisotropy, *Biophys. J.* 95, 1590–1599, **2008**.
- Han M., Chen P., Yang X., Molecular Dynamics Simulation of PAMAM Dendrimer in Aqueous Solution, *Polymer* 46, 3481–3488, **2005**.
- Giulio Tesei, Gaio Paradossi, and Ester Chiessi, Poly(vinyl alcohol) Oligomer in Dilute Aqueous Solution: A Comparative Molecular Dynamics Simulation Study, *J. Phys. Chem. B* 116, 10008–10019, **2012**.
- Golzar K., Amjad-Iranagh S., Amani M., Modarress H., Molecular Simulation Study of Penetrant Gas Transport Properties into the Pure and Nanosized Silica Particles Filled Polysulfone Membranes, *J. Membr. Sci.* 451, 117–134, **2014**.
- Shen M., Keten S., Lueptow R.M., Dynamics of Water and Solute Transport in Polymeric Reverse

Osmosis Membranes via Molecular Dynamics Simulations, *J. Membr. Sci.* 506, 98–108, **2016**.

21. Machácková M., Tokarsky J., Capková P., A Simple Molecular Modeling Method For the Characterization of Polymeric Drug Carriers, *Eur. J. Phar. Sci.* 48, 316–322, **2013**.

22. Razmimanesh F., Amjad-Iranagh S., Modarress H., Molecular Dynamics Simulation Study of Chitosan and Gemcitabine as a Drug Delivery System,

21,1–14, **2015**.

23. Haile, J.M., Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods, John Wiley & Sons New York, **1992**.

24. Allen, M. P., Tildesley, D. J., Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press Oxford, Oxford, **1987**.

25. Frenkel D., Smit B., Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications Academic Press, San Diego, **2002**.

واژه‌های کلیدی:

پلی آنیلین
سلول خورشیدی پلیمری
ابرخازن
نانو ساختار

کاربرد نانوساختارهای پلی آنیلین در ابزار تولید و ذخیره انرژی

فرزانه عربی گنجه^۱، فرامرز افشارطرمی^۲، لیلاناجی^{۳*}، زهرا فنخاران^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲ استاد، دانشکده‌ی مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳ استادیار، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳ دانشجوی دکترا، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده ...

پلی آنیلین یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا به شمار می‌رود که با داشتن خواص مطلوبی از جمله سنتز آسان، تبدیل از اشکال نارسانا به رسانا توسط واکنش‌های اسید-باز، پایداری در محیط و تبدیل به اشکال اکسایشی مختلف در چند دهه‌ی اخیر کاربرد بسیاری در حسگرها، باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی و ابرخازن‌ها داشته است و اخیراً به دلیل افزایش تقاضا در استفاده از منابع تجدید پذیر، اهمیت زیادی پیدا کرده است. امروزه ساخت و توسعه‌ی سلول‌های خورشیدی کم هزینه بر پایه مواد پلیمری ارزان قیمت، سبک، منعطف و با قابلیت جذب بالای نور خورشید مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. با توجه به نوسان توان تولید در سلول‌های خورشیدی، استفاده از ابزار ذخیره انرژی به منظور استفاده بهینه از منابع تجدید پذیر در لوازم الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و ذخیره سازی در مقیاس شبکه از اهمیت بالایی برخوردار است. ابرخازن‌ها به عنوان ابزار ذخیره انرژی دارای چگالی توان بالا و چرخه‌ی عمر طولانی هستند. در این مقاله مروری پس از معرفی مختصر پلی آنیلین به کاربرد نانوساختارها و نانوکامپوزیت‌های مختلف آن در سلول‌های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه انتقال دهنده حفره و در ابرخازن‌ها به عنوان الکترود اشاره شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

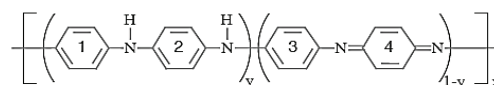
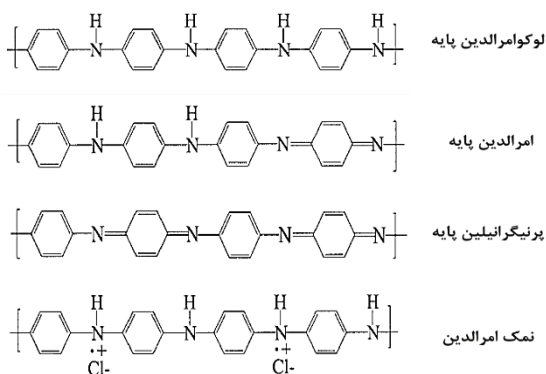
leilanaji@aut.ac.ir

۱ مقدمه

دوپه کننده مناسب پروتونه شود شکل نمک امرالدین (Emeraldine Salt) تشکیل می‌شود. شکل ۲ ساختارهای متفاوت ایجاد شده از حالت‌های اکسایشی متفاوت پلی آنیلین را نشان می‌دهد. هر کدام از حالت‌های اکسایشی رنگ و رسانایی متفاوتی دارند. از میان این حالت‌های اکسایشی فقط اشکال نمک امرالدین رساناست و دیگر شکل نارسانا هستند [۳].

مکان‌های ایمن در شکل امرالدین پایه به راحتی به وسیله دوپه کردن، پروتونه شده و باعث افزایش قابل توجه رسانایی و تولید بارهای مثبت در شبکه‌ی پلیمری می‌شود، این در حالی است که تعداد الکترون‌های π در ساختار پلیمر ثابت باقی می‌ماند. در نتیجه خواص جدید نوری، رسانایی و پارامغناطیسی در حالت امرالدین پروتونه شده که نمک امرالدین نامیده می‌شود ایجاد می‌شود [۱]. نانو ساختارهای پلی آنیلین با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی کارآمد نظیر ایجاد فضاهای بین سطحی و فعالیت الکتروشیمیایی بالا کارایی مناسبی در حسگرهای شیمیایی، زیست‌حسگرها، سلول‌های خورشیدی و ابرخازن‌ها دارند [۴]. امروزه به دلیل افزایش تقاضای انرژی، استفاده از انرژی‌های تجدید پذیر مانند باد، جزر و مد و خورشید به منظور تولید انرژی رشد قابل ملاحظه‌ای یافته است. همچنین ساخت و توسعه سلول‌های خورشیدی کم هزینه بر پایه مواد آلی ارزان قیمت مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. سلول‌های خورشیدی پلیمری از فیلم‌های نازکی از پلیمرهای رسانا تهیه شده‌اند که ضریب جذب بالایی برای نور خورشید دارند. وزن پایین، انعطاف پذیری مکانیکی و استفاده از مواد پلیمری با خواص نوری تنظیم پذیر و شفافیت بالا از جمله مزایای این نوع از سلول‌های خورشیدی است. از میان پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین به علت دارا بودن خواص الکترونیکی و سازوکار

پلیمرهای رسانا از دسته پلیمرهای آلی بوده که می‌تواند به عنوان نیمه‌رسانا نیز عمل کنند. این پلیمرها دارای خواص الکتریکی، الکترونیکی، مغناطیسی و نوری متناسب با فلزات هستند و علاوه بر آن خواص متداول موجود در پلیمرها از جمله خواص مکانیکی و فرایند پذیری را نیز دارند. پلیمرهای رسانا دارای ساختار الکترونی مزدوج (Conjugated) هستند و هدایت الکتریکی آن‌ها ناشی از عدم استقرار الکترون‌های π تولید شده حین همپوشانی اوربیتال‌های pz اتم‌های کربن است. در پلیمرهای رسانا از طریق فرایندهای اکسایش-کاهش و همچنین دوپه کردن با دوپه کننده (Dopant) مناسب سطح بالایی از رسانایی (حدوداً نزدیک به فلزات) حاصل می‌شود دوپه کننده‌ها به منظور افزایش رسانایی در طول سنتز و یا پس از آن به پلیمر اضافه می‌شوند [۱]. پلی آنیلین مهم‌ترین پلیمر در خانواده پلیمرهای رساناست که پایداری محیطی مناسبی دارد، به سادگی سنتز می‌شود و توسط واکنش برگشت پذیر اسید-باز از حالت رسانا به نارسانا و توسط واکنش اکسایش-کاهش ساده به دیگر حالت‌های اکسایشی تبدیل می‌شود. این خواص منحصر به فرد منجر به برتری پلی آنیلین نسبت به پلیمرهای رسانای دیگر شده است. شکل ۱ ساختار شیمیایی پایه از واحد تکراری پلی آنیلین را نشان می‌دهد. در هر واحد تکراری سه حلقه بنزن (اعداد ۱-۳) که از طریق گروه‌های آمین ($NH-$) جدا می‌شوند و یک حلقه کوئینوئیدی (عدد ۴) که با گروه‌های ایمن ($=N-$) احاطه شده است وجود دارد [۲]. پلی آنیلین سه حالت اکسایشی متفاوت دارد. در ساختار شیمیایی ارائه شده در شکل ۱، مقدار y از صفر تا یک متغیر است و در هر مقدار حالت اکسایشی متفاوتی ایجاد می‌شود. در صورتی که y برابر با یک باشد شکل کاملاً کاهش یافته لکومرالدین پایه (Leucoemeraldine Base)، برای مقدار $y=0/5$ شکل نیمه اکسید شده امرالدین پایه (Emeraldine Base) و در صورتی که y صفر شود شکل کاملاً اکسید شده پرنیگرانیلین پایه (Perigraniline Base) ایجاد می‌شود. در صورتی که شکل امرالدین پایه توسط



شکل ۱ ساختار شیمیایی پایه پلی آنیلین [۲].

می‌شوند. اختلاف انرژی بین پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (LUMO) (Orbital) ترکیب دهنده و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (Highest Occupied Molecular Orbital) (HOMO) ترکیب پذیرنده، نیروی محرکه‌ای برای جداسازی اکسایتون‌ها در لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری فراهم می‌کند. نقش اصلی لایه‌های ETL و HTL ایجاد مسیری برای جلوگیری از باز ترکیب زود هنگام الکترون‌های جدا شده از حفره‌ها است. کاتد و آند نیز پایانه‌های الکتریکی سلول برای جمع‌آوری الکترون‌ها و حفره‌ها و عبور جریان به سمت مدار خارجی هستند [7]. پلی‌آنیلین عموماً در سلول‌های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه انتقال دهنده حفره مورد استفاده قرار می‌گیرد. به گونه‌ای که به عنوان رابطی بین لایه‌ی فعال و الکتروود جمع‌کننده حفره عمل می‌کند. این کار باعث افزایش جداسازی اکسایتون‌ها و انتقال بهتر حامل‌های بار آزاد می‌شود. این ترکیب همچنین می‌تواند به عنوان مانعی برای نفوذ اکسیژن عمل کند، با مهار اتصالات کوتاه الکتریکی طول عمر دستگاه را بهبود بخشد [8]. در ادامه به کاربرد پلی‌آنیلین در لایه‌ی HTL سلول‌های خورشیدی پلیمری اشاره شده است.

۳ سلول‌های خورشیدی پلیمری بر پایه پلی‌آنیلین به عنوان HTL

لایه انتقال دهنده حفره (HTL) که به لایه‌ی بافر نیز مشهور است نقشی حیاتی در دستیابی به بازده تبدیل انرژی مناسب در سلول‌های خورشیدی پلیمری ایفا می‌کند. این لایه معمولاً بین الکتروود آند و لایه فعال قرار می‌گیرد. تنظیم تابع کار الکتروود، جبران خلأ موجود بین لایه فعال و الکتروود، محافظت از لایه فعال در طول فرایند حرارت دهی، کاهش میزان بازترکیب الکترون و حفره و افزایش میدان الکتریکی داخلی از طریق تشکیل اتصال تونلی از فواید لایه بافر به شمار می‌رود [9]. پلی (PEDOT:PSS) به دلیل دارا بودن خواص انتقال حفره مطلوب، شفافیت بالا و سطح یکنواخت به طور گسترده‌ای به عنوان HTL در سلول‌های خورشیدی پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. با وجود داشتن این خصوصیات مطلوب، مشکلاتی در رابطه با استفاده از این پلیمر به عنوان لایه بافر وجود دارد. ماهیت اسیدی PEDOT:PSS منجر به واکنش شیمیایی این پلیمر با لایه‌های متصل به آن شده و پایداری دستگاه را کاهش می‌دهد. میزان اسیدی بودن این ترکیب منجر به آسیب آند

هدایت الکتریکی منحصر به فرد و همچنین پایداری محیطی بالا گزینه مناسبی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی پلیمری محسوب می‌شود [5]. با توجه به اینکه توان تولیدی توسط سلول‌های خورشیدی در نوسان است؛ بنابراین ابزار ذخیره انرژی به منظور استفاده بهینه از منابع تجدیدپذیر در لوازم الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه‌ی الکتریکی و ذخیره سازی در مقیاس شبکه به طور فزاینده به ابزاری با اهمیت فراوان تبدیل شده‌اند که بدون رها ساختن هر گونه آلاینده زیست محیطی انرژی مورد نیاز را ذخیره می‌کنند. ابرخازن‌ها خازن‌های الکتروشیمیایی و از مهم‌ترین ابزارهای ذخیره انرژی با ظرفیت خازنی مخصوص و چگالی توان بالا و چرخه عمر طولانی هستند. پلیمرهای رسانا یکی از مواد الکتروودی امیدوارکننده برای استفاده در ابرخازن‌ها به شمار می‌روند که با ساختار فیزیکی خاصی که از فرایند دوپه شدن نشأت می‌گیرد، قادرند ابرخازن‌هایی پایدار با تعداد چرخه‌های پر شدن/ خالی شدن و ظرفیت خازنی مخصوص بالا ایجاد کنند. پلی‌آنیلین، پلی‌تیوفن و پلی‌پیرول از جمله پلیمرهای رسانای اصلی برای استفاده در ابرخازن‌ها به شمار می‌روند که از میان آن‌ها پلی‌آنیلین به دلیل سنتز آسان، هزینه پایین و ظرفیت خازنی بالا گزینه مناسبی برای ساخت الکتروود ابرخازن‌ها به شمار می‌رود [6]. در این مقاله، کاربرد نانوساختارها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین در ابزار تولید و ذخیره انرژی یعنی در سلول‌های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه انتقال دهنده حفره و در ابرخازن‌ها به عنوان الکتروود به تفصیل بیان شده است.

۲ کاربرد پلی‌آنیلین در سلول‌های خورشیدی پلیمری

سلول‌های خورشیدی پلیمری از چند لایه‌ی مختلف شامل لایه فعال، لایه انتقال دهنده الکترون (Electron Transporting Layer) (ETL) و لایه انتقال دهنده حفره (Hole Transporting Layer) (HTL)، الکتروود کاتد (معمولاً آلومینیوم) و آند (معمولاً اکسید ایندیوم قلع) تشکیل شده‌اند. در لایه فعال، جذب فوتون‌های نور به ایجاد زوج الکترون-حفره (اکسایتون) منجر می‌شود. برای ایجاد اثر فوتولتایی، اکسایتون‌ها می‌بایست به الکترون‌ها و حفره‌های آزاد تفکیک شوند. به منظور کارآمدی این جداسازی، بایستی از دو نیم رسانای آلی با اختلاف مناسب الکترون دوستی در لایه فعال استفاده کرد. بنابراین در ساختار لایه فعال از دو ترکیب دهنده و پذیرنده الکترون استفاده می‌شود که وظیفه تفکیک اکسایتون‌ها و انتقال الکترون‌ها به پذیرنده و انتقال حفره‌ها به دهنده الکترون را دارند [7]. پلیمرهای رسانا دارای الکترون‌های π نامستقر هستند که می‌توانند نور خورشید را جذب کرده، حامل‌های بار تولید کنند. این مواد به دو دسته دهنده و پذیرنده الکترون تقسیم

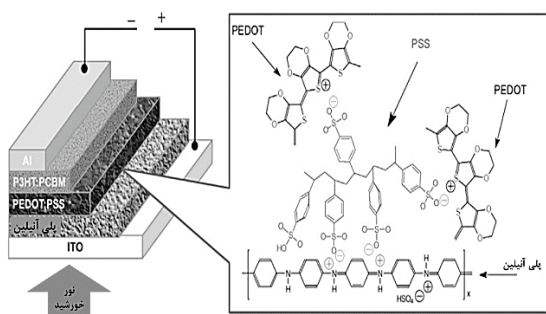
واکنش بین اتم‌های نیتروژن پلی‌انیلین و گروه‌های عاملی PSS حین تشکیل کامپوزیت پلی‌انیلین / PEDOT:PSS منجر به دوپه شدن اضافی پلی‌انیلین شده، در نتیجه رسانایی افزایش می‌یابد. فرایند دوپه شدن اولیه پلی‌انیلین توسط PSS، مقاومت لایه بافر PEDOT:PSS و پلی‌انیلین را کاهش می‌دهد، بنابراین بازده سلول خورشیدی افزایش پیدا می‌کند. شکل ۳ ساختار سلول خورشیدی ساخته شده با PEDOT:PSS پوشیده شده با پلی‌انیلین به عنوان HTL را نشان می‌دهد و دوپه شدن مولکول‌های پلی‌انیلین توسط PSS مشاهده می‌شود [۱۲].

ریخت‌شناسی موادی که به عنوان HTL مورد استفاده قرار می‌گیرند نقشی کلیدی و تأثیرگذار در عملکرد سلول خورشیدی پلیمری ایفا می‌کند. مطالعات نشان داده‌اند پلی‌انیلین نانوساختار با ریخت‌شناسی لوله مانند، زمانی که به عنوان HTL میان لایه‌های PEDOT:PSS و لایه فعال قرار می‌گیرد عملکرد و بازده سلول خورشیدی را بهبود می‌بخشد [۱۳]. پلی‌انیلین سولفون‌ده شده به دلیل حلالیت بالا در بسیاری از حلال‌های آلی و آبی، فرایندپذیری بهتری را در سلول‌های خورشیدی پلیمری نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای که توسط سای آناند (Sai-Anand) و همکارانش در سال ۲۰۱۵ انجام شد پلی‌انیلین سولفون‌ده شده که با یون دوپه کننده خارجی (X^-) اصلاح شده است، به عنوان HTL در سلول خورشیدی مورد استفاده قرار گرفت. در این روش انواع مختلف X^- شامل: آنیون تولوئن سولفونیک اسید (TSA)، آنیون کامفورسولفونیک اسید (CSA) و نفتالن سولفونیک اسید (NSA) به زنجیر پلیمری پلی‌انیلین سولفون‌ده شده متصل شد. بازده سلول بر پایه پلی‌انیلین سولفون‌ده شده با اتصال TSA نسبت به سلول بر پایه پلی‌انیلین سولفون‌ده شده بدون اتصال X^- به میزان ۳/۲ برابر بهبود یافت و

که از جنس اکسید ایندیوم-قلع (ITO) است، می‌شود و بر پایداری بلند مدت آن تأثیر منفی می‌گذارد. در سال‌های اخیر پلی‌انیلین به عنوان جایگزینی برای PEDOT:PSS معرفی شده است. بنابر تحقیقات انجام شده، پلی‌انیلین عملکرد بهتری در مقایسه با PEDOT:PSS به عنوان لایه بافر نشان داده است [۱۰]. اخیراً پلیمری شدن الکتروشیمیایی به عنوان روشی معمول به منظور رسوب‌دهی پلیمرهای رسانا بر روی سطح ITO به کار می‌رود. با رسوب الکتروشیمیایی PEDOT:PSS روی سطح ITO و تشکیل سلول خورشیدی پلیمری با پیکربندی ITO/PEDOT:PSS/ZnO:MDMO-PPV/Al تحت تابش نور، بازده ۰/۳۳ درصد گزارش شد در حالی که رسوب الکتروشیمیایی پلی‌انیلین بر روی ITO برای ساخت سلول خورشیدی با پیکربندی ITO/MDMO-PPV:PCBM/ZnO/Al پلی‌انیلین ITO/بازدهی برابر ۰/۶۵ درصد را نشان داد [۱۱]. یوکای (Yu-Kai) و همکارانش، ویژگی‌های مربوط به سلول‌های خورشیدی پلیمری با پیکربندی ITO/HTL/P3HT:PCBM/Al را با جایگزینی مواد مختلف به عنوان HTL از جمله پلی‌انیلین ۰/۱ مولار، پلی‌انیلین ۰/۳ مولار، PEDOT:PSS، کامپوزیت پلی‌انیلین ۰/۳ مولار و PEDOT:PSS و همچنین بدون استفاده از لایه HTL مورد ارزیابی و مقایسه قرار دادند. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به نتایج حاصل سلول خورشیدی تهیه شده با کامپوزیت پلی‌انیلین ۰/۳ مولار / PEDOT:PSS به عنوان لایه HTL، با مقدار بارده ۲/۷۶ درصد، ولتاژ مدار باز ۰/۶۴ و جریان اتصال کوتاه ۷/۰۳ کارایی مطلوب‌تری نسبت به نمونه‌های دیگر نشان داد.

جدول ۱ مشخصه‌های فتوولتایی سلول خورشیدی پلیمری با استفاده از لایه‌های HTL مختلف [۱۲].

لایه بافر (HTL)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm ²)	ولتاژ مدار باز (V)	بازده (%)
بدون لایه بافر	۴/۳۱	۰/۴۲	۰/۷۵
پلی‌انیلین ۰/۱ M	۵/۱۱	۰/۵۱	۱/۳۳
پلی‌انیلین ۰/۳ M	۵/۶۷	۰/۵۶	۱/۷۸
PEDOT:PSS	۶/۴۱	۰/۶۴	۲/۳۱
/PEDOT:PSS پلی‌انیلین ۰/۳ M	۷/۰۳	۰/۶۴	۲/۷۶

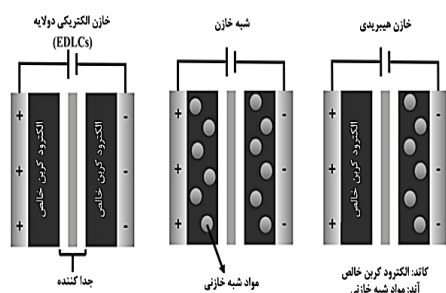


شکل ۳ تصویر سلول خورشیدی بر پایه کامپوزیت PEDOT:PSS و پلی‌انیلین به عنوان HTL [۱۲].

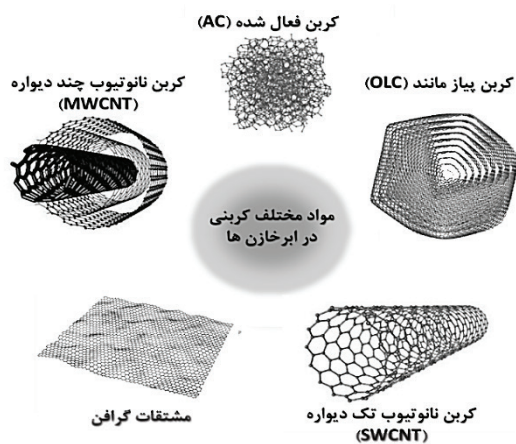
پلی آنیلین و کاربرد آن‌ها در الکتروود ابرخازن‌ها اشاره شده است [۱۵].

۴-۱ ابرخازن‌ها بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و کربن

در سال‌های اخیر کامپوزیت‌های کربنی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ویژگی اصلی نانومواد کربنی برای استفاده در خازن‌های دولایه‌ای الکتریکی دارا بودن سطح مخصوص بالاست. با به کارگیری این ویژگی در نانوکامپوزیت‌های کربن / پلیمر مساحت سطح پلیمرافزایش یافته و شبه خازن‌های قویتری حاصل می‌شود. شکل ۵ انواع مختلف مواد کربنی در ساخت ابرخازن را نشان می‌دهد. اگرچه پلیمرهای رسانا به طور ذاتی دارای خاصیت رسانایی هستند، اما مقاومت سطحی در آن‌ها مسئله مهمی به شمار می‌رود و حمایت عامل رسانا مانند کربن برای دستیابی به رسانایی الکتریکی قابل پذیرش در الکتروود بسیار سودمند است. بنابراین نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین و کربن گزینه متداولی برای ساخت ابرخازن‌ها به شمار می‌روند که



شکل ۴ انواع مختلف ابرخازن‌ها [۱۵].



شکل ۵ مواد کربنی مختلف مورد استفاده در ساخت ابرخازن [۱۵].

نسبت به پلی آنیلین سولفونه با اتصال NSA و CSA مقدار بالاتری را نشان داد. سلول خورشیدی پلیمری بر پایه پلی-آنیلین سولفونه با اتصال TSA، ۹۷/۵ درصد از ولتاژ مدار باز (V_{oc}) را پس از ۶۵ ساعت حفظ می‌کند در حالی که در سلول خورشیدی بر پایه PEDOT:PSS حدود ۸۵ درصد از V_{oc} حفظ می‌شود. میزان جذب در ناحیه مرئی، بلورینگی مولکولی و رسانایی الکتریکی از طریق اتصال یون دوپه کننده TSA⁻ به زنجیر پلیمر به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد [۹].

۴ کاربرد پلی آنیلین در ابرخازن‌ها

ابرخازن‌ها بسته به حالت ذخیره‌ای انرژی به دو گروه لایه دوگانه الکتریکی (EDLC) (Electrical Double Layer Capacitors) و شبه خازن (Pseudocapacitors) یا خازن‌های اکسایش / کاهش طبقه‌بندی می‌شوند (شکل ۳). خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی از الکتروودهای کربنی که توسط عایق از یکدیگر جدا شده‌اند تشکیل شده‌اند. در این نوع از ابزارها ذخیره انرژی به علت جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها و تشکیل لایه دوگانه الکتریکی در مرز اتصال الکتروود و الکتروولیت انجام می‌شود. بار به صورت فیزیکی و بدون انجام واکنش شیمیایی و تغییر فاز و به صورت غیر فارادیک بر سطح الکتروود ذخیره می‌شود. این فرایند بازگشت پذیر است و چرخه پر شدن/خالی شدن می‌تواند بدون محدودیت تکرار شود. در شبه خازن‌ها بار الکتریکی از طریق فرایند فارادیک شامل واکنش‌های اکسایش-کاهش بازگشت پذیر میان الکتروولیت و مواد الکترواکتیو روی سطح الکتروود، ذخیره می‌شود. شبه خازن‌ها ظرفیت خازنی ویژه بالا و چگالی انرژی بالاتری نسبت به خازن‌های الکتریکی دولایه دارند [۱۴]. به طور کلی مواد الکتروودی در ابرخازن‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: موادی بر پایه کربن مانند گرافن، نانولوله‌های کربن، و الیاف کربن که خواص مکانیکی مناسب و پایداری چرخه‌ای مطلوبی دارند اما ظرفیت خازنی پایینی را ارائه می‌دهند. دسته دوم شامل پلیمرهای رسانا و اکسید فلزات است که به عنوان مواد شبه خازنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این دسته ظرفیت خازنی بالاتر اما پایداری چرخه‌ای ضعیف‌تری نسبت به مواد کربنی دارند. مطالعات اخیر در زمینه‌ی بهبود عملکرد ابرخازن‌ها، بر روی بهره‌مندی از ظرفیت خازنی بالا و ثبات چرخه‌ای مناسب با استفاده از مواد الکتروودی کامپوزیتی متمرکز شده‌است. در ادامه به معرفی انواع کامپوزیت‌های

برخی از مهم‌ترین آن‌ها در ادامه معرفی شده اند [۱۶].

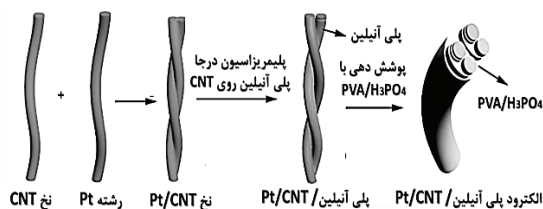
۴-۲ الکتروود بر پایه نانوکامپوزیت پلی آنیلین و نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای ساختاری منحصر به فرد و خواص الکتریکی و مکانیکی برجسته‌ای هستند و به طور گسترده به منظور به کارگیری در ابزار الکترونیکی انعطاف پذیر و ذخیره کننده انرژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی در حالت تک دیواره (SWCNT) (Single Wall Carbon Nanotube) یا چند دیواره‌ای (MWCNT) (Multi Wall Carbon Nanotube) از اولین نانو مواد کربنی با مساحت سطح بالا هستند که به منظور توسعه عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن‌های ساخته شده با پلی آنیلین استفاده شده‌اند. الکترودهای ساخته شده از کامپوزیت پلی آنیلین و SWCNT خصوصیات خازنی بهتری نسبت به الکتروود بر پایه پلی آنیلین خالص و یا SWCNT خالص نشان می‌دهد. در بررسی انجام شده توسط وینای گوپتا (Vinay Gupta) ظرفیت خازنی 885 Fg^{-1} برای الکتروود بر پایه کامپوزیت SWCNT و ۷۳ درصد وزنی پلی آنیلین گزارش شده است [۱۷]. نسبت ابعاد و مساحت سطح بالای MWCNT نیز آن را به ماده ای کارآمد برای پر کردن پلیمرهای رسانا تبدیل کرده‌است. مطالعات نشان داده است که حضور مقدار کمی از MWCNT در پلی آنیلین و حفظ ریخت‌شناسی لوله‌ای نانوکامپوزیت، موجب بهبود عملکرد و انتقال بار سریع‌تر می‌شود. با افزودن مستقیم MWCNT به آنیلین خالص، آنیلین به راحتی روی دیواره آن جذب می‌شود و مجموعه پایداری برای انتقال بار تشکیل می‌دهد. مقدار ظرفیت خازنی اندازه‌گیری شده برای پلی آنیلین خالص و کامپوزیت‌های پلی آنیلین همراه با ۵ و ۱۰ درصد وزنی MWCNT به ترتیب برابر با $411/52$ ، $460/56$ و $552/11 \text{ Fg}^{-1}$ است و الکتروود تهیه شده با کامپوزیت پلی آنیلین و MWCNT با درصد وزنی بالاتر، مقدار ظرفیت خازنی بیشتری را نشان می‌دهد [۱۸]. یکی از ویژگی‌های CNT قابلیت تاب دادن آن به دور نخ است. ساخت ابرخازن‌های منعطف با نخ CNT، به دلیل داشتن ظرفیت خازنی و چگالی انرژی نسبتاً پایین به طور محدود انجام پذیر است. برای بهبود ظرفیت خازنی، مواد شبه خازنی با عملکرد بالا مانند اکسید فلزات و پلیمرهای رسانا همچون پلی آنیلین در الکتروود نخ CNT گنجانده می‌شوند. ابرخازن‌های منعطف حالت جامد، چگالی انرژی بالاتری نسبت به خازن‌های مرسوم دارند و در تهیه منسوجات

الکتریکی به کار می‌روند. اخیراً ابرخازن منعطف حالت جامد توسط نخ دولایه نانوکامپوزیت متقارن بر پایه نخ CNT و رشته‌ی پلاتین ساخته شده است. رشته پلاتین رسانایی الکتریکی سودمندی را ارائه می‌دهد. ترکیب رشته پلاتین و نخ CNT رسانایی الکتریکی، دسترسی الکتروولیت، انتقال بار و بازده ذخیره بار را بهبود می‌بخشد. با توجه به ساختار متخلخل نخ CNT، پلی آنیلین با روش پلیمری شدن درجا بر روی سطح آن پلیمری می‌شود. نانوسیم‌های پلی آنیلین پلیمری شده بر روی نخ CNT و پلاتین به عنوان ماده فعال اصلی الکتروشیمیایی در نظر گرفته می‌شود. در مرحله‌ی آخر الکتروود نخ نانوکامپوزیت پلی آنیلین/CNT/پلاتین با الکتروولیت ژل $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ پوشش داده شده، دو الکتروود تهیه شده با این روش، ابرخازن منعطف حالت جامد با نخ نانوکامپوزیت دولایه تشکیل می‌دهند. شکل ۶ تصویر ساخت این الکتروود را نشان می‌دهد. ابرخازن ساخته شده با این روش با داشتن ویژگی‌های مطلوبی از جمله ظرفیت خازنی بالا ($91/67 \text{ mF}/\text{cm}^2$)، چگالی انرژی مطلوب ($12/68 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$) و ثبات چرخه‌ای مناسب (حفظ ۸۰ درصد ظرفیت خازن پس از ۵۰۰۰ چرخه) عملکرد و انعطاف پذیری بالایی را نشان می‌دهد [۱۹].

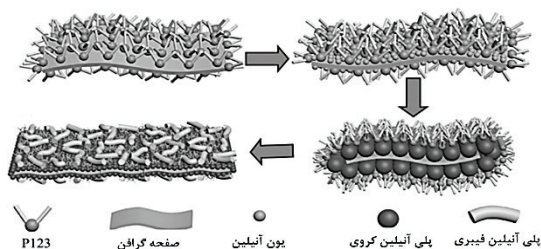
۴-۳ الکتروود بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن

الیاف کربن در مقایسه با دیگر مواد کربنی با داشتن مشخصات ویژه‌ای همچون قیمت پایین، عدم تجمع و توده‌ای شدن، استحکام بالا و انعطاف پذیری مناسب مواد مناسبی برای به کارگیری در ابرخازن‌های منعطف به شمار می‌روند. چنگ و همکارانش (Cheng et al.) الکتروودی از کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن با استفاده از پوشش‌دهی نانو سیم‌های پلی آنیلین بر روی پارچه الکترو-اتچ شده (Electro-Etch) با ظرفیت خازنی کل 673 Fg^{-1} و ظرفیت خازن سطحی $3/5 \text{ Fcm}^{-2}$ ساختند [۲۰]. به دلیل سطح بی



شکل ۶ تصویر از ساخت الکتروود ابرخازن توسط نخ CNT، رشته پلاتین و پلی آنیلین [۱۹].

شمار می‌رود. مقدار مساحت سطح گرافن به دلیل انباشتگی نانو صفحات آن کمتر از مقدار محاسبه شده است که منجر به محدود شدن عملکرد ابرخازن می‌شود. امروزه تلاش‌های بسیاری در زمینه ترکیب گرافن با پلیمرهای رسانا به منظور استفاده در ابرخازن‌ها و افزایش ظرفیت خازنی صورت گرفته است. ونگ و همکارانش (Wang et al) ابرخازنی با الکتروود بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و گرافن تهیه کردند که ظرفیت خازنی آن 233 Fg^{-1} را نشان داد. علت پایین بودن ظرفیت خازنی به مساحت سطح محدود ناشی از انباشتگی صفحات گرافن و کاهش حجم منافذ، مربوط می‌شود. در بررسی دیگر الکترودهایی با استفاده از کامپوزیت گرافن سه بعدی (با امکان انباشتگی کمتر) و پلی آنیلین تهیه شد که ظرفیت خازنی آن 63 Fg^{-1} به دست آمد. افزایش در مقدار ظرفیت خازن ناشی از مساحت سطح بالاتر و حجم منافذ بزرگ‌تر در گرافن سه بعدی است [۲۲]. برخی از روش‌های جدید، به کار بردن ماده واسطه را برای کنترل رشد پلی آنیلین بر روی سطح اکسیدگرافن پیشنهاد می‌کنند. مواد فعال سطحی واسطه‌هایی با دو سر فعال هستند که می‌توانند بر روی سطح جامد جذب شوند. بنابر نتایج این تحقیقات، مواد فعال سطحی می‌توانند بر ریخت‌شناسی، ساختار و عملکرد الکتروشیمیایی نانو مواد موثر باشند. به عنوان نمونه ماده فعال سطحی $\text{P123-Block-Poly(Ethylene Glycol)}$ می‌تواند به آسانی بر روی سطح اکسید گرافن جذب شده و با ترشوندگی سطح، آمادگی آن را برای پلیمری شدن در جای پلی آنیلین توسعه بخشد. زمانی که آنیلین به محلول افزوده می‌شود، در میان اکسیدگرافن و P123 به دام افتاده، هسته‌گذاری برای شروع پلیمری شدن آغاز می‌شود. مراحل انجام واکنش در شکل ۸ نشان داده شده است. راهبرد به کار گرفته شده در این روش استفاده از درشت مولکول‌های

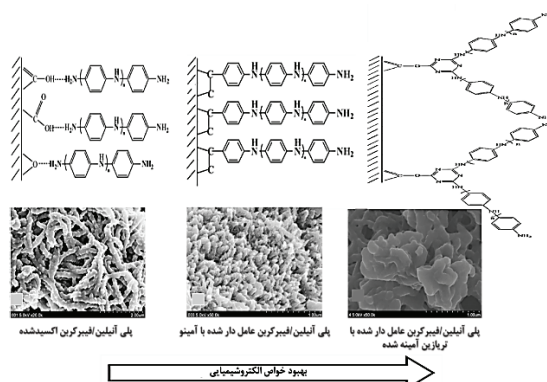


شکل ۸ مراحل کنترل رشد پلی آنیلین بر روی سطح گرافن پوشیده شده با ماده فعال سطحی P123 [۲۳].

اثر مواد کربنی، واکنش آن‌ها با دیگر ترکیبات از جمله پلیمرها خیلی ضعیف است که این ویژگی عملکرد مواد کامپوزیتی را تضعیف می‌کند. از این رو عامل دار کردن سطح، منجر به افزایش واکنش بین الیاف کربن و پلی-آنیلین می‌شود. فویوکه و همکارانش (Fuyou ke et al.) سه نوع لیف کربنی عامل‌دار با عناوین الیاف کربن اکسید شده، الیاف کربن عامل‌دار شده با آمینو و الیاف کربن عامل‌دار شده با تریازین آمینه شده را فراهم کردند. سپس سه نوع کامپوزیت پلی آنیلین با الیاف کربن عامل دار شده تهیه کردند. شکل ۷ ساختار مولکولی و تصاویر SEM کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده را نشان می‌دهد. هر سه کامپوزیت ظرفیت خازنی بالا و ثابت چرخه‌ای مطلوبی را نشان دادند. به گونه‌ای که پس از ۱۵۰۰ چرخه پر و خالی شدن، حفظ ظرفیت خازنی برای پلی آنیلین خالص، کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن، کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن اکسید شده، کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده با آمینو و کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده با تریازین آمینه شده، به ترتیب مقادیر ۷۲/۵۹٪، ۷۶/۳۴٪، ۸۲/۱۹٪ و ۸۴/۱۹٪ گزارش شد [۲۱].

۴-۵ الکتروود بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و گرافن

گرافنیک لایه‌ای از اتم‌های کربن پیوند شده با هیبرید sp^2 است که در یک شبکه بلوری شش گوشه آرایش یافته‌اند. گرافن با داشتن ویژگی‌هایی از جمله پایداری شیمیایی مناسب، رسانایی گرمایی و الکتریکی بالا، خواص مکانیکی بسیار مطلوب و مساحت سطح بالا (مقدار محاسبه شده $26030 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) گزینه مناسبی برای استفاده در ابرخازن‌ها به



شکل ۷ ساختار مولکولی و تصاویر SEM کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده [۲۱].

جریان ثابت تهیه کردند. کامپوزیت حاصل ظرفیت خازنی بالایی در حدود $60 \times 10^4 \text{ Fg}^{-1}$ نشان داد که $1/69$ مرتبه بالاتر از زمانی است که از پلی آنیلین خالص به عنوان الکتروود استفاده شده بود [۲۴]. نتایج تحقیقات نشان داده است که MnO_2 با منافذ و تخلخل منظم ظرفیت خازنی بالاتری را نشان می دهد. بنابراین ریخت شناسی MnO_2 عامل مهمی به شمار می رود و توسعه روش سنتز کامپوزیت بر پایه MnO_2 با منافذ منظم به عنوان چالشی در حال بررسی است. از این رو در یکی از تحقیقات اخیر کامپوزیتی با استفاده از پلی آنیلین و MnO_2 با منافذ منظم با استفاده از روش پلیمری شدن بین سطحی (Interfacial Polymerization) سنتز شد. این روش، فرایندی تک مرحله ای بدون نیاز به الگو یا ماده فعال سطحی است. محاسبات الکتروشیمیایی، ظرفیت خازنی 262 Fg^{-1} و 93 درصد حفظ ظرفیت خازن پس از 800 چرخه را برای این الکتروود نشان داد [۲۵].

۴-۸ الکتروود بر پایه پلی آنیلین و اکسید تیتانیوم (TiO_2)

پایداری حرارتی، غیرقابل اشتعال بودن و فراوانی طبیعی از جمله ویژگی هایی است که TiO_2 را به محصولی جهانی تبدیل نموده که در بسیاری از کاربردهای مهم مورد استفاده قرار می گیرد. نوار هدایت TiO_2 با پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده پلی آنیلین به خوبی هماهنگ است و کامپوزیت حاصل، انتقالات الکتریکی مناسبی دارد. گوتام (Gottam) و سرینیواسان (Srinivasan) کامپوزیت پلی-آنیلین و TiO_2 را از طریق اکسایش آنیلین با استفاده از اکسند پراکسی تیتانیوم اکسید و در حضور اسید سولفوریک در یک مرحله تهیه کردند. در این واکنش پراکسی تیتانیوم اکسید به عنوان عامل اکسید کننده و منبع TiO_2 مورد استفاده قرار می گیرد. پس از تشکیل کامپوزیت و استفاده از آن به عنوان الکتروود در ابرخازن، ظرفیت خازنی 266 Fg^{-1} و حفظ 83 درصد ظرفیت خازن پس از 30000 چرخه به دست آمد [۲۶]. نانولوله های اکسید تیتانیوم (NTA TiO_2) در سلول های خورشیدی، فوتوکاتالیست ها و حسگرها به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرند و به دلیل مساحت سطح قابل دسترس بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب، دارا بودن ساختاری با منافذ قابل کنترل و منظم و همچنین هزینه نسبتاً پایین به عنوان پشتیبان عالی برای مواد فعال الکتریکی به شمار می روند. ترکیب NTA TiO_2 و پلیمرهای رسانا، پایداری الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا و رسانایی الکتریکی NTA TiO_2 را افزایش می دهد و در نتیجه

عامل دار شده برای کنترل رشد پلی آنیلین بر روی صفحات گرافن و در نتیجه عملکرد بهتر ابرخازن است. با کنترل رشد پلی آنیلین به صورت عمودی بر روی صفحات گرافن که به صورت هم تراز مرتب شده اند ظرفیت خازن بالایی در حد 1665 Fg^{-1} حاصل می شود [۲۳].

۴-۶ ابرخازن ها بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و اکسید فلزات

اکسید فلزات واسطه، مواد شبه خازنی با ظرفیت خازنی بالا هستند که در طیف گسترده ای از پتانسیل ها به عنوان گزینه مناسبی برای استفاده در ابرخازن ها به کار گرفته می شوند. اکسید فلزات واسطه، جایگزین هایی مناسب برای الکترودهای کربنی به شمار می روند. رسانایی الکتریکی پایین از معایب این مواد به شمار می رود. از این رو با ترکیب آن ها با موادی مانند پلیمرهای رسانا که خاصیت رسانایی را تقویت می کنند می توان بر این مشکل غلبه کرد. اکسیدهای فلزی مختلف از جمله اکسید روتنیوم (RuO_2)، اکسید منگنز (MnO_2)، اکسید نیکل (NiO_2)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید قلع (SnO_2)، اکسید مس (CuO_2) و اکسید آهن (Fe_2O_3) برای تهیه الکتروود ابرخازن ها مورد استفاده قرار گرفته اند که در ادامه به برخی از مهم ترین آن ها اشاره شده است [۱۶].

۴-۷ الکتروود بر پایه پلی آنیلین و اکسید منگنز (MnO_2)

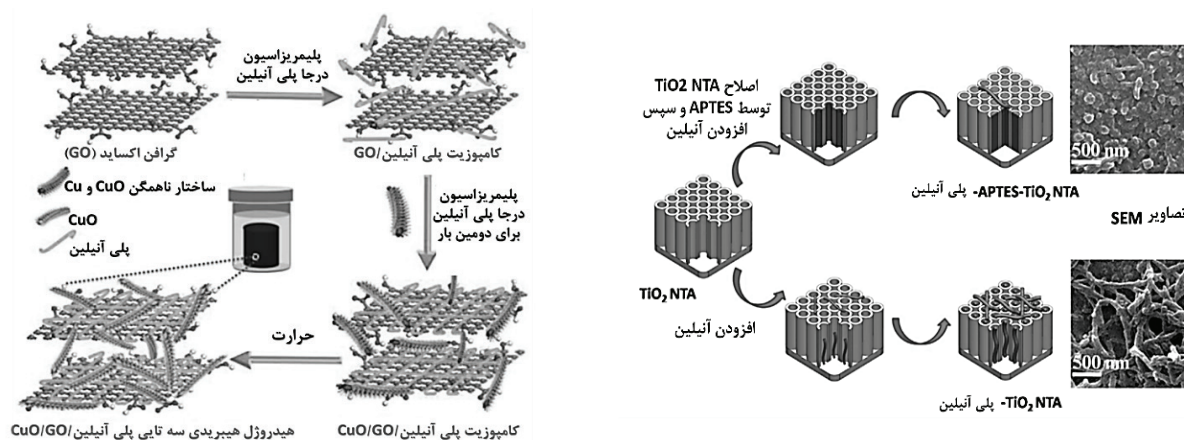
دی اکسید منگنز با داشتن مزایایی از جمله هزینه پایین، فراوانی طبیعی، امنیت محیطی و ظرفیت خازنی بالا (1370 Fg^{-1}) به طور گسترده در ابرخازن ها مورد استفاده قرار می گیرد، اگرچه رسانایی الکتریکی ضعیف (10^{-4} - 10^{-6} Scm^{-1}) پاسخ خازنی آن را محدود می کند. پلیمرهای رسانا از جمله پلی آنیلین گزینه مناسبی برای ترکیب با MnO_2 و تشکیل کامپوزیت به شمار می روند و از این طریق می توان بر معایب استفاده از هر کدام به تنهایی غلبه کرد و رسانایی مطلوب پلی آنیلین و چرخه پذیری عالی MnO_2 را با یکدیگر ترکیب کرد. روش های متفاوتی برای سنتز کامپوزیت پلی آنیلین و MnO_2 وجود دارد که روش های الکتروشیمیایی، روش های شیمیایی بر پایه الگو و روش های شیمیایی مرحله ای نمونه هایی از آن ها است. در مقایسه با روش های شیمیایی، روش الکتروشیمیایی به دلیل امکان کنترل ضخامت فیلم کامپوزیت حاصل و سهولت در ساخت الکترودهای اصلاح شده محبوبیت بیشتری دارد. ژانگ و همکارانش (Zhang et al.) کامپوزیت پلی آنیلین و MnO_2 را بر روی بستر Ti/SnO_2 با روش الکتروشیمیایی

مساحت سطح بالا و در نتیجه طول انتشار کوتاه‌تر بارهای الکتریکی در CuO منجر به بهبود عملکرد الکتروود ساخته شده می‌شود. با وجود این مزایا، رسانایی الکتریکی پایین و پایداری کم، مانع بزرگی در مقابل افزایش کاربردهای اکسید مس است. از این رو نانوساختارهای متفاوتی از آن مانند نانوصفحه، نانوسیم، نانوساختارهای گل مانند و همچنین نانوکامپوزیت‌های آن با پلیمرهای رسانا به منظور افزایش عملکرد شیمیایی در الکتروود ابرخازن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است. ظرفیت خازنی نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین / CuO به طور معمول در حدود 280 Fg^{-1} گزارش شده است [29]. شنگ زو (Sheng Zhu) و همکارانش، کامپوزیت پلی‌آنیلین / اکسیدگرافن کاهش یافته (rGO) / اکسید مس را به عنوان ماده الکتروودی سنتز و مورد بررسی قرار دادند. در این روش CuO با اکسایش خود به خودی نانوسیم‌های Cu در دمای محیط به دست می‌آید که با کمک پلی‌آنیلین بر روی سطح اکسید گرافن متصل می‌شود. شکل ۱۰ مراحل تهیه آن را نشان می‌دهد. پلی‌آنیلین سه نقش در تهیه این کامپوزیت ایفا می‌کند. اول با ثابت نگه داشتن و محکم کردن اتصال CuO بر روی سطح اکسید گرافن کاهش یافته، امکان تماس بین سطحی همگن و یکنواخت را فراهم می‌کند. دوم منجر به افزایش مکان‌های فعال برای انتقال الکترون و انتشار یون و در نتیجه افزایش رسانایی کامپوزیت سه جزئی حاصل می‌شود و سوم با ایجاد ظرفیت خازنی بالا در کامپوزیت، عملکرد الکتروشیمیایی آن را بهبود می‌بخشد. ظرفیت خازنی $634/4 \text{ Fg}^{-1}$ در ابرخازن ساخته شده با الکتروود بر پایه پلی‌آنیلین / rCuO/GO به دست آمد. همچنین آزمون‌های مربوط به اندازه گیری پایداری، $97/4$

کامپوزیتی با ظرفیت خازنی بالاتر فراهم می‌کند [27]. کامپوزیت پلی‌آنیلین و TiO_2 NTA در موارد بسیاری با استفاده از رسوب دهی به روش الکتریکی سنتز شده‌است. در یکی از روش‌ها برای نخستین بار از ۷-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به عنوان عامل نگهدارنده ترکیب پلی‌آنیلین و TiO_2 NTA توسط پیوندهای کوالانسی مورد استفاده قرار گرفت. سازوکار آن به صورتی است که نانوسیم‌های پلی‌آنیلین به طور عمودی درون TiO_2 NTA رشد کرده و نانوکامپوزیت از طریق پلیمری شدن پیوندی پلی‌آنیلین پس از اصلاح TiO_2 NTA با استفاده از APTES سنتز می‌شود. تصویری از سازوکار واکنش در شکل ۹ نشان داده شده‌است. عملکرد الکتروود کامپوزیتی حاصل در ابرخازن با حضور و عدم حضور APTES مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کامپوزیت پلی‌آنیلین، APTES و TiO_2 NTA با ظرفیت خازنی 380 و 90 درصد حفظ ظرفیت خازن پس از ۱۰۰۰ چرخه پر و خالی شدن، رفتار الکتروشیمیایی بهتری نسبت به کامپوزیت پلی‌آنیلین و TiO_2 و همچنین کامپوزیت پلی‌آنیلین و TiO_2 دارد [28].

۴-۹ الکتروود بر پایه پلی‌آنیلین و اکسید مس (CuO)

در میان اکسیدهای فلزات واسطه، CuO گاف انرژی پایینی (۱/۲ eV) دارد و به دلیل فراوانی، عدم آلودگی محیط زیست، هزینه پایین و خواص شبه خازنی مطلوب، یکی از گزینه‌های مناسب برای ساخت الکتروود در ابرخازن‌ها به شمار می‌رود. انجام واکنش‌های اکسایش/کاهش در ابرخازن‌ها که شامل فرایندهای پر شدن/خالی شدن هستند به عنوان تبدیلی برای تبدیل گونه‌های Cu(I) و Cu(II) است.



شکل ۱۰ فرایند خودتراکمی کامپوزیت سه تایی پلی‌آنیلین / rCuO/GO [30].

شکل ۹ مراحل تولید کامپوزیت پلی‌آنیلین / TiO_2 NTA / APTES و کامپوزیت پلی‌آنیلین / TiO_2 NTA [28].

درصد حفظ ظرفیت خازن پس از ۱۰۰۰۰ چرخه پر و خالی شدن را نشان داد [۳۰].

۵ نتیجه گیری

پلی آنیلین به دلیل دارا بودن خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی مشابه با فلزات، قیمت پایین و رسانایی الکتریکی بالا مفیدترین پلیمر در میان خانواده پلیمرهای رسانا است. تغییر شرایط سنتز منجر به تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی پلی آنیلین متناسب با کاربرد آن می شود. در دهه های اخیر، نانو ساختارهای پلی آنیلین با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی بهینه نسبت به پلی آنیلین در حالت توده و کلوییدی در زمینه های گوناگون از جمله ابرخازن ها، حسگرها، باتری های قابل پر شدن، سلول های خورشیدی مورد توجه بوده است. امروزه ساخت و توسعه سلول های خورشیدی کم هزینه بر پایه ی مواد پلیمری ارزان قیمت، سبک، منعطف و با قابلیت جذب بالای نور خورشید مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. پلی آنیلین به علت دارا بودن خواص الکترونیکی و سازوکار هدایت منحصر به فرد و همچنین پایداری محیطی بالا گزینه مناسبی برای استفاده در سلول های خورشیدی پلیمری به شمار می رود. پلی آنیلین

عموماً به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول های خورشیدی پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد. به کارگیری پلی آنیلین به جای PEDOT:PSS که معمولاً به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول های خورشیدی به کار می رود بازده و پایداری بالاتری حاصل می کند. با توجه به نوسان توان تولیدی در سلول های خورشیدی، استفاده از ابزار ذخیره انرژی به منظور استفاده بهینه از منابع تجدید پذیر در لوازم الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و ذخیره سازی در مقیاس شبکه از اهمیت بالایی برخوردار است. ابرخازن ها، خازن های الکتروشیمیایی و ابزار ذخیره انرژی هستند که چگالی توان بالا و چرخه عمر طولانی دارند. مواد کربنی، پلیمرهای رسانا و اکسید فلزات در الکتروود ابرخازن ها به کار می روند. مطالعات اخیر به منظور بهبود عملکرد ابرخازن ها بر روی مواد کامپوزیتی برای استفاده در الکتروود متمرکز شده است. پلی آنیلین یکی از مواد الکتروودی امیدوار کننده برای ساخت کامپوزیت بر پایه کربن و یا اکسید فلزات در ابرخازن ها به شمار می رود. به کارگیری این کامپوزیت ها نقش موثری در افزایش ظرفیت خازنی و پایداری (حفظ ظرفیت با دفعات متوالی پر شدن/ خالی شدن) دارد.

مراجع

1. Unsworth J., Lunn B. A., Innis P. C., Jin Z., Kaynak A., and Booth N. G., Conducting Polymer Electronics, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 3, 380-395, **1992**.
2. Hobaica S. C., Stability of Polyaniline in Air and Acidic Water, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 807-822, **2003**.
3. Bogdanović U., Vodnik V. V., Ahrenkiel S. P., Stoiljković M., Ćirić-Marjanović G., and Nedeljković J. M., Interfacial Synthesis and Characterization of Gold/Polyaniline Nanocomposites, *Synthetic Metals*, 195, 122-131, **2014**.
4. Huang J. and Kaner R. B., The Intrinsic Nanofibrillar Morphology of Polyaniline, *Chemical Communications*, 4, 367-376, **2006**.
5. Li G., Zhu R., and Yang Y., Polymer Solar Cells, *Nature photonics*, 6, 153-161, **2012**.
6. Chen S. M., Ramachandran R., Mani V., and Saraswathi R., Recent Advancements in Electrode Materials for the High Performance Electrochemical Supercapacitors: A Review, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 4072-4085, **2014**.
7. Cai W., Gong X., and Cao Y., Polymer Solar Cells: Recent Development and Possible Routes for Improvement in the Performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 114-127, **2010**.
8. Adebajo O., Vaagensmith B., and Qiao Q., Double Junction Polymer Solar Cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 10331-10349, **2014**.
9. Sai-Anand G., Gopalan A. I., Lee K. P., Venkatesan S., Kang B. H., Lee S. W., and Kang S. W., A Futuristic Strategy to Influence the Solar Cell Performance Using Fixed and Mobile Dopants Incorporated Sulfonated Polyaniline Based Buffer Layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 275-290, **2015**.
10. Tan Z. A., Li L., Wang F., Xu Q., Li S., Sun G., and Li Y., Solution-Processed Rhenium Oxide: A Versatile Anode Buffer Layer for High Performance Polymer Solar Cells with Enhanced Light Harvest, *Advanced Energy Materials*, 4, **2014**.
11. Valaski R., Muchenski F., Mello R. M., Micaroni L., Roman L. S., and Hümmelgen I. A., Sulfonated Polyaniline/Poly (3-Methylthiophene)-Based Photovoltaic Devices, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 24-27, **2006**.
12. Han Y. K., Chang M. Y., Ho K. S., Hsieh T. H., Tsai J. L., and Huang, P. C., Electrochemically Deposited Nano Polyaniline Films as Hole Transporting Layers in Organic Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 198-203, **2014**.
13. Chang M. Y., Wu C. S., Chen Y. F., Hsieh B. Z., Huang W. Y., Ho K. S., and Han Y. K., Polymer Solar Cells Incorporating One-Dimensional Polyaniline Nanotubes, *Organic Electronics*, 9, 1136-1139, **2008**.
14. Fan W., Zhang C., Tjiu W. W., Pramoda K. P., He C., and Liu T., Graphene-Wrapped Polyaniline Hollow Spheres as Novel Hybrid Electrode Materials for Supercapacitor Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 3382-3391, **2013**.
15. Yoon Y., Lee K., and Lee H., Low-Dimensional Carbon and MXene-Based Electrochemical Capacitor Electrodes, *Nanotechnology*, 27, 172001, **2016**.
16. Eftekhari A., Li L., and Yang Y., Polyaniline Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 347, 86-107, **2017**.
17. Gupta V., and Miura N., Polyaniline/Single-Wall Carbon Nanotube (PANI/SWCNT) Composites for High Performance Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 52, 1721-1726, **2006**.
18. Imani A., and Farzi G., Facile Route for Multi-Walled Carbon Nanotube Coating with Polyaniline: Tubular Morphology Nanocomposites for Supercapacitor Applications, *Journal of Materials Science*:

Materials in Electronics, 26, 7438-7444, **2015**.

19. Wang Q., Wu Y., Li T., Zhang D., Miao M., and Zhang A., High Performance Two-Ply Carbon Nanocomposite Yarn Supercapacitors Enhanced with a Platinum Filament and in Situ Polymerized Polyaniline Nanowires, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 3828-3834, **2016**.

20. Cheng Q., Tang J., Ma J., Zhang H., Shinya N., & Qin L. C., Polyaniline-Coated Electro-Etched Carbon Fiber Cloth Electrodes For Supercapacitors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 23584-23590, **2011**.

21. Ke F., Tang J., Guang S., and Xu H., Controlling the Morphology and Property of Carbon Fiber/Polyaniline Composites for Supercapacitor Electrode Materials by Surface Functionalization, *RSC Advances*, 6, 14712-14719, **2016**.

22. Liu H., Wang Y., Gou X., Qi T., Yang J., and Ding Y., Three-Dimensional Graphene/Polyaniline Composite Material for High-Performance Supercapacitor Applications, *Materials Science and Engineering: B*, 178, 293-298, **2013**.

23. Tong J., Zhang H., Gu J., Li L., Ma C., Zhao J., and Wang C., Poly (Ethylene Glycol)-Block-Poly (Propylene Glycol)-Block-Poly (Ethylene Glycol)-Assisted Synthesis of Graphene/Polyaniline Composites as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *Journal of Materials Science*, 51, 1966-1977, **2016**.

24. Zhang J., Shu D., Zhang T., Chen H., Zhao H., Wang Y., and Cao X., Capacitive Properties of

PANI/MnO₂ Synthesized via Simultaneous-Oxidation Route, *Journal of Alloys and Compounds*, 532, 1-9, **2012**.

25. Wang J. G., Yang Y., Huang Z. H., and Kang F., Interfacial Synthesis of Mesoporous MnO₂/Polyaniline Hollow Spheres and Their Application in Electrochemical Capacitors, *Journal of Power Sources*, 204, 236-243, **2012**.

26. Gottam R., and Srinivasan P., One-Step Oxidation of Aniline by Peroxotitanium Acid to Polyaniline-Titanium Dioxide: A Highly Stable Electrode for a Supercapacitor, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, **2015**.

27. Gopal F., and Faraji M., Electrodeposited Polyaniline on Pd-Loaded TiO₂ Nanotubes as Active Material for Electrochemical Supercapacitor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 691, 51-56, **2013**.

28. Xie S., Gan M., Ma L., Li Z., Yan J., Yin H., and Hu J., Synthesis of Polyaniline-Titania Nanotube Arrays Hybrid Composite via Self-Assembling and Graft Polymerization for Supercapacitor Application, *Electrochimica Acta*, 120, 408-415, **2014**.

29. Ates M., Serin M. A., Ekmen I., and Ertas Y. N., Supercapacitor Behaviors of Polyaniline/CuO, Polypyrrole/CuO and PEDOT/CuO Nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 72, 2573-2589, **2015**.

30. Zhu S., Wu M., Ge M. H., Zhang H., Li S. K., and Li C. H., Design and Construction of Three-Dimensional CuO/Polyaniline/rGO Ternary Hierarchical Architectures for High Performance Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 306, 593-601, **2016**.

واژه‌های کلیدی:

کارت هوشمند
کارت غیر تماسی
کارت با دو رابط
بدنه پلاستیکی کارت

کارت‌های هوشمند پلیمری

سید حمید سلیمی*، میثم شعبانیان، فضا آریانسب

کرج، پژوهشگاه استاندارد، گروه پژوهشی پتروشیمی

چکیده ...

امروزه، اکثر افراد همیشه با خود چندین نوع کارت مختلف از جمله کارت‌های اعتباری، کارت‌های شناسایی، کارت‌های مخصوص پرداخت پول بلیت درسامانه حمل و نقل عمومی (مترو) و غیره به همراه دارند. اگرچه تاکنون تنها از انواع مختلف پلاستیک‌ها برای تولید بدنه کارت استفاده شده است، ولی فرایندهای تولید بسیار متنوع است. عموماً تصور می‌شود که تولید بدنه کارت، فرایندی غیر پیچیده با یک فناوری ساده است که اساساً شامل چسباندن چند تکه فویل پلاستیکی به یکدیگر است هرچند، این تصور اشتباه است و تولید کارت شامل مراحل پیچیده و نیازمند تسلط کامل بر فرایندهای شیمیایی به ویژه در زمینه مواد پلاستیکی و جوهر است. در این مقاله، پس از ذکر مقدمه تاریخی کوتاه در زمینه چگونگی اختراع و گسترش کارت‌های هوشمند، فرایندهای مختلف در زمینه تولید بدنه کارت به اختصار تشریح خواهد شد. افزون بر آن، فرایندهای مختلف چاپ بر روی بدنه کارت مورد بررسی قرار خواهد گرفت و در این میان دو فرایند مهم تر یعنی چاپ افسست و اسکرین با جزئیات بیشتری بررسی خواهد شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

hamidsalimi@gmail.com

امقدمه

که پیش از این مورد استفاده قرار می‌گرفتند و در برابر تنش‌های مکانیکی و اثرات آب و هوایی به میزان کافی مقاومت نمی‌کردند، بسیار مناسب‌تر بودند.

در سال ۱۹۵۰ میلادی، Diners Club اولین کارت تمام پلاستیکی را برای مصارف عمومی صادر کرد. این کارت برای طبقه خاصی از افراد در نظر گرفته شده بود و دارنده آن می‌توانست به جای پول نقد، به اعتبار نام نیکش پرداخت انجام دهد. در آغاز تنها رستوران‌ها و هتل‌های ممتازتر، چنین کارت‌هایی را قبول می‌کردند. از این رو، این نوع کارت‌ها به عنوان کارت‌های سرگرمی و مسافرتی (Travel and Entertainment Card) شهرت یافتند.

ورود Visa و MasterCard به این حوزه، گسترش بسیار سریع پول پلاستیکی را در قالب کارت‌های اعتباری در پی داشت. این امر، ابتدا در ایالات متحده آمریکا و پس از چند سال در اروپا و سایر نقاط جهان اتفاق افتاد.

امروزه کارت‌های اعتباری، خرید بدون پول نقد را برای مسافران در سراسر جهان امکان‌پذیر ساخته است. دارنده کارت هیچگاه در زمینه شیوه پرداخت دچار مشکل نشده، در عین حال از خطر دزدی و سایر حوادث پیش‌بینی نشده به ویژه در هنگام سفر، مصون است. ویژگی‌های منحصر به فرد کارت‌های اعتباری، گسترش سریع آن‌ها را در سراسر جهان به دنبال داشته است. هر ساله میلیاردها کارت در کشورهای مختلف تولید می‌شود.

عملکرد این کارت‌ها در آغاز بسیار ساده بود و از آن‌ها به عنوان محیطی ایمن برای ذخیره‌سازی اطلاعات، که از جعل و دستکاری در امان بود، استفاده می‌شد. مشخصات عمومی، همچون نام صادر کننده کارت بر روی سطح کارت چاپ می‌شد، در حالی که مشخصات فردی، مثل نام دارنده کارت و شماره کارت به صورت برجسته بر روی کارت حک می‌شد. در برخی کارت‌ها محلی برای امضای دارنده کارت وجود داشت. در این نسل اولیه از کارت‌ها، محافظت در برابر جعل از طریق ویژگی‌های بصری مانند چاپ امنیتی و محل امضا فراهم می‌شد. در نتیجه، ایمنی سامانه به شدت به تجربه و وجدان کارمندان سازمان پذیرنده کارت بستگی داشت. با افزایش استفاده از کارت‌ها و رشد فزاینده تهدیدات ناشی از جنایت‌های سازمان یافته، این فناوری امنیتی و عملکرد نسبتاً ابتدایی، دیگر کارساز نبود.

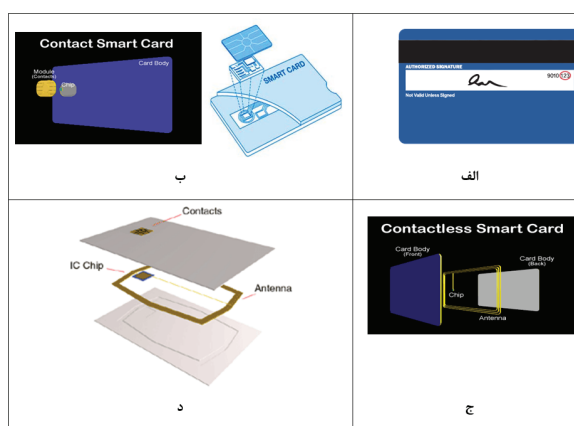
ضرر و زیان‌های وارد شده به بانک‌ها در نتیجه ورشکستگی مشتریان و تقلب که سال به سال افزایش می‌یافت، تولید کارت‌های قابل خواندن توسط ماشین را امری ضروری

به عبارت ساده، هر کارتی را که برای انتقال اطلاعات به منظور کاربردی خاص مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌توان تحت عنوان کارت‌های هوشمند طبقه‌بندی کرد. با این دیدگاه حتی کارت‌های اعتباری بانکی موجود با یک نوار مغناطیسی در پشت (شکل ۱ - الف) آن می‌تواند در این رده بندی جای گیرد. هرچند، در برخی از منابع، تنها از کارت‌های حاوی تراشه همچون کارت سوخت یا کارت هوشمند ملی جدید به این عنوان یاد می‌شود.

اگرچه تصور عمومی بر این است که تولید بدنه کارت فرایندی غیر پیچیده با یک فناوری ساده است و اساساً شامل چسباندن چند تکه فویل پلاستیکی به یکدیگر است، ولی کارت شامل مراحل پیچیده و نیازمند تسلط کافی بر فرایندهای شیمیایی به ویژه در زمینه مواد پلاستیکی و جوهر است [۱-۲]. در این مقاله، پس از ذکر مقدمه‌ای کوتاه در زمینه پیشینه تاریخی تولید کارت، به معرفی مواد مورد استفاده در بدنه کارت خواهیم پرداخت. در ادامه، فرایندهای مختلف در زمینه تولید کارت به اختصار تشریح خواهد شد.

۱-۱ پیشینه تاریخی

تکثیر کارت‌های پلاستیکی به اوایل دهه ۵۰ میلادی در آمریکا باز می‌گردد. قیمت پایین PVC، تولید کارت‌های پلاستیکی بادوام و مستحکم را امکان‌پذیر ساخت. این کارت‌ها برای کاربردهای روزمره در مقایسه با کارت‌های کاغذی و مقوایی



شکل ۱ انواع کارت‌های هوشمند، الف) کارت بدون تراشه با نوار مغناطیسی (کارت‌های اعتباری بانکی)، ب) کارت هوشمند تماسی، ج) کارت هوشمند غیر تماسی (مثلاً کارت مترو)، د) کارت‌های با دو رابط (کارت هوشمند ملی جدید).

کارت‌های هوشمند بدون تماس (شکل ۱-ج) که در آن‌ها انتقال داده از طریق میدان مغناطیسی و بدون هیچگونه تماس الکتریکی صورت می‌گیرد، بعد از تأخیری ده ساله نسبت به کارت‌های هوشمند تماسی معمول، وارد بازار شدند [۲].

۱-۲ انواع کارت‌ها و کاربردها

بر اساس مطالب بخش قبل، روشن است که کاربردهای بالقوه کارت‌های هوشمند بسیار متنوع است. با رشد پیوسته ظرفیت‌های ذخیره‌سازی و پردازش در دسترس مدارهای مجتمع، گستره کاربردهای این محصول به طور مداوم در حال افزایش است. هرچند، بیان همه این کاربردها در این مختصر امکان پذیر نیست. از این رو، به ذکر چند مثال اکتفا می‌شود.

کارت‌های هوشمند را به طور ساده می‌توان به سه دسته کارت‌های حافظه (Memory Card)، پردازشگر (Processor Card) و بدون تماس (Contactless Card) (شکل ۱) تقسیم‌بندی کرد. اولین نوع از کارت‌های هوشمند که در مقیاس گسترده مورد استفاده قرار گرفتند، کارت‌های حافظه برای پرداخت حق مکالمه تلفن بودند. در این کارت‌ها مقدار موجودی پول کارت، که به صورت الکترونیکی بر روی یک تراشه ذخیره شده است، به هنگام خرید کارت، پرداخت می‌شود. با هر مکالمه، هزینه مربوط از این عدد کم می‌شود. کارت‌های حافظه از نظر عملکردی دارای محدودیت هستند. این کارت‌ها علاوه بر پرداخت حق مکالمه تلفنی، در همه مواردی که کالا یا خدمات به صورت پیش پرداخت فروخته می‌شوند، همچون سامانه حمل و نقل عمومی، دستگاه‌های فروش خودکار از هر نوع، پارک خودرو و غیره مناسب هستند. مهم‌ترین مزیت کارت‌های حافظه، فناوری ساده و بنابراین قیمت پایین آن‌ها است و مهم‌ترین عیب این کارت‌ها، یکبار مصرف بودن آن‌هاست و به محض خالی شدن وجه کارت، دیگر قابل استفاده نخواهد بود.

نوع دیگری از کارت‌های هوشمند، کارت‌های پردازشگر هستند. این نوع از کارت‌ها اولین بار به عنوان کارت‌های بانکی در فرانسه استفاده شدند. از آنجا که پردازنده گنجانده شده در کارت، قابل برنامه‌نویسی است، عملکرد کارت‌های پردازشگر، تنها از طریق مشخصات فنی پردازنده آن محدود می‌شود. مهم‌ترین مزیت‌های کارت‌های پردازشگر، ظرفیت ذخیره بالا، ذخیره ایمن داده‌های محرمانه و توانایی اجرای الگوریتم‌های رمزنگاری است. این مزیت‌ها گستره وسیعی از کاربردهای جدید را علاوه بر کاربردهای مرسوم بانکی

ساخت. اولین پیشرفت، استفاده از یک نوار مغناطیسی در پشت کارت بود که ذخیره‌سازی داده‌های دیجیتال را روی کارت به صورت قابل خواندن توسط ماشین، به عنوان مکملی برای داده‌های بصری، امکان‌پذیر می‌کرد (شکل ۱-الف). به این ترتیب مصرف رسیدهای کاغذی به حداقل رسید. هرچند، لازم بود تا روش‌هایی برای حذف کامل کاغذ توسعه یابد. روشی که به طور گسترده کاربرد یافت استفاده از یک شماره شناسایی شخصی رمزی یا (Personal Identification Number (PIN)) بود که با شماره مرجع در سامانه اصلی مقایسه می‌شد. بسیاری از افراد با این روش، به دلیل استفاده از کارت‌های بانکی در دستگاه‌های خودپرداز، آشنا هستند. کارت‌های نقش برجسته با یک نوار مغناطیسی و یک کد PIN، هنوز هم متداول‌ترین نوع کارت پرداخت به شمار می‌روند.

هرچند فناوری نوار مغناطیسی دارای ضعفی بسیار اساسی است. در واقع، هر شخصی که دسترسی به ابزار مناسب داشته باشد، می‌تواند آزادانه داده‌های ذخیره‌سازی شده روی نوار مغناطیسی را خوانده، حذف یا بازنویسی کند. به این ترتیب، این روش برای ذخیره‌سازی اطلاعات محرمانه مناسب نیست. بنابراین لازم است تا روش‌های جدیدی به کار گرفته شوند. از این رو، اکثر سامانه‌هایی که از کارت‌های دارای نوار مغناطیسی استفاده می‌کنند، به دلایل امنیتی با رایانه میزبان (Host) دارای ارتباط برخط (Online) هستند. هرچند، این موضوع موجب بالا رفتن هزینه‌هاست. بنابراین، به منظور به حداقل رساندن هزینه‌ها، لازم است تا راه‌حلی یافت شود تا امکان تراکنش‌های کارت را به صورت برون خط (Offline) و بدون در خطر انداختن امنیت سامانه، فراهم سازد.

پیشرفت سریع میکروالکترونیک در دهه هفتاد میلادی، امکان تولید کارت‌های دارای تراشه سیلیکونی را فراهم ساخت. ایده وارد کردن تراشه در کارت، اولین بار در سال ۱۹۶۸ میلادی توسط دو مخترع آلمانی به نام‌های Dethloff و Grötrupp در یک سند ثبت اختراع (Patent) مطرح شد. هرچند، پیشرفت اصلی در توسعه کارت‌های هوشمند، به هنگامی مربوط می‌شود که Moreno در سال ۱۹۷۴ در فرانسه، اختراع خود را در این زمینه به ثبت رساند. اختراعات اصلی در زمینه فناوری کارت‌های هوشمند به کشورهای فرانسه و آلمان باز می‌گردد، از این رو، تعجب‌آور نخواهد بود که این کشورها نقشی پیشرو را در توسعه و بازاریابی این محصول ایفا می‌کنند.

نظر و همچنین تنشی که باید در طول استفاده تحمل کند، وابسته است. حداقل الزامات مربوط به استحکام کارت در استانداردهای ISO به شماره‌های ۷۸۱۰ [۳]، ۷۸۱۳ [۴] و ۷۸۱۶ قسمت اول [۵] مشخص شده است (شایان گفتن است که استاندارد ایران- ایزو- آی ای سی ۷۸۱۰ [۶] ترجمه ISO به شماره ۷۸۱۰ منتشر شده در سال ۲۰۰۳، استاندارد ملی ایران ۸۴۵۴ [۷] ترجمه ISO به شماره ۷۸۱۳ منتشر شده در سال ۲۰۰۶ و استاندارد ملی ایران شماره ۸۲۳۲-۱ [۸] ترجمه ISO به شماره ۷۸۱۶ قسمت اول منتشر شده در سال ۲۰۱۱ است. استانداردهای ملی ایران از درگاه سازمان ملی استاندارد ایران به رایگان در دسترس است). این الزامات به حوزه‌های زیر مرتبط است:

- استحکام مکانیکی کارت و محل تماس
- مقاومت در برابر دما
- پروفیل سطح کارت
- تخلیه الکتریکی
- حساسیت الکترومغناطیسی
- تابش فرا بنفش
- تابش اشعه ایکس

روش‌های آزمون برای بسیاری از این الزامات در استاندارد ISO/IEC به شماره ۱۰۳۷۳ [۹] مشخص شده است (شایان گفتن است که سازمان ISO این استاندارد را در ۹ بخش منتشر کرده که تقریباً تمامی این بخش‌ها ذیل شماره کلی ۸۴۵۳ [۱۰] توسط سازمان ملی استاندارد ایران ترجمه شده و به رایگان در دسترس است).

از آنجا که تراشه‌ای ترد و شکننده همچون شیشه، به عنوان یک جسم خارجی ظریف، در میان کارت الاستیکی جای



شکل ۲ دستگاهی برای انجام آزمون‌های خمشی دینامیک روی کارت‌های هوشمند [۲].

امکان‌پذیر می‌سازد. بدون وجود این نوع از کارت‌ها، تلفن‌های همراه قطعاً به این سرعت در سراسر اروپا و جهان توسعه نمی‌یافتند. قابلیت‌های این نوع از کارت‌ها با هیچ وسیله‌ای محدود نشده و با گسترش فناوری، گسترش می‌یابد.

پیشرفت سریع فناوری، کاهش چشمگیر مصرف تراشه کارت‌های هوشمند را به دنبال داشته است. در نتیجه، کارت‌های بدون تماس (شکل ۱-ج)، که در آن‌ها انرژی و داده بدون هیچگونه تماس الکتریکی میان کارت و پایانه منتقل می‌شود، در قالب کارت‌های حافظه یا پردازشگر به طور انبوه و با قیمتی ارزان به بازار عرضه شدند. این نوع از کارت‌ها به ویژه برای کاربردهایی که به شناسایی سریع نیاز است، همچون مترو، مناسب‌اند.

در صورتی که پرداخت غیر تماسی در فواصل نسبتاً دور امکان‌پذیر باشد، برداشت پول از کیف پول الکترونیکی بدون اطلاع دارنده کارت، برای مثال توسط کلاه‌برداران امکان‌پذیر می‌شود. از این رو، کارت‌هایی با دو رابط (Dual Interface Card) به بازار عرضه شدند. در این نوع از کارت‌ها انتقال اطلاعات با پایانه هم به صورت تماسی و هم غیر تماسی (شکل ۱-د) به صورت دلخواه امکان‌پذیر است [۲].

۲ بدنه کارت

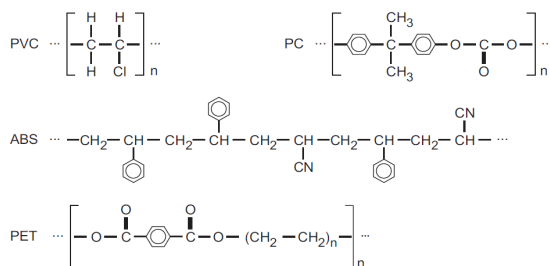
هر کارت بسته به نوع آن شامل تعداد زیادی از اجزای عملکردی مختلف است [۲-۱]. شماری از اجزای عملکردی نوعی عبارتند از:

- نوار مغناطیسی
 - جای امضا
 - محل چاپ برجسته
 - محل چاپ اطلاعات شخصی به وسیله پرتو لیزر (متن، عکس، اثر انگشت)
 - هالوگرام
 - چاپ امنیتی
 - ویژگی‌های صحنه‌گذاری نامرئی (برای مثال، فلورسانس)
 - تراشه تماسی یا تراشه با آنتن
- بعضی مواقع، حتی در کارتی نسبتاً کوچک با ضخامت تنها ۰/۷۶ میلیمتر، وجود تعداد زیادی از اجزای عملکردی مختلف ضروری است. هر یک از این اجزا به شدت نیازمند کیفیت مناسب مواد مورد استفاده و فرایند تولید هستند. مواد بدنه کارت و همچنین تولید آن به کاربرد جزء مورد

نیاز است.

۳ مواد مورد استفاده در بدنه کارت

از مواد گوناگونی برای تولید بدنه کارت استفاده شده است [۱-۲]. فرمول ساختاری مهمترین مواد در شکل ۳ نشان داده شده و مشخصه‌های اصلی آنها در جدول ۱ گردآوری شده است. اولین ماده‌ای که برای تولید کارت‌های هویتی به کار گرفته شد و هنوز نیز به طور گسترده از آن استفاده می‌شود، پلی‌وینیل کلراید (PVC) بود که پلیمری گرمانرم و آمورف است. این پلیمر در مقایسه با سایر مواد در دسترس برای کارت، دارای پایین‌ترین قیمت بوده، فراورش آن آسان است و برای گستره وسیعی از کاربردها مناسب است. از این پلیمر در سراسر جهان برای تولید کارت‌های اعتباری



شکل ۳ فرمول‌های ساختاری مهم‌ترین پلاستیک‌های مورد استفاده به عنوان بدنه کارت [۲].

گرفته است، آزمون خمش (شکل ۲) و پیچ خوردگی به ویژه برای کارت‌های هوشمند مهم است. برای محافظت تراشه در برابر تنش‌های مکانیکی حاصل از خمش و پیچ خوردگی کارت، ویژگی‌های ساختاری ویژه‌ای مورد

جدول ۱- مشخصه‌های مواد متداول مورد مصرف برای تولید بدنه کارت. قیمت نسبی بر پایه قیمت PVC است [۲].

PET	PC	ABS	PVC	خواص
کارت‌های بیمه درمانی	کارت‌های شناسایی	کارت‌های تلفن همراه	کارت‌های اعتباری	استفاده اولیه
دوستار محیط زیست	بادوام	پایدار از لحاظ گرمایی	ارزان قیمت	ویژگی اصلی
ورقه و قالب‌گیری تزریقی	ورقه و قالب‌گیری تزریقی	ورقه و قالب‌گیری تزریقی	فقط ورقه	تولید کارت
تا حدود ۸۰ °C	۱۶۰ °C	۷۵-۱۰۰ °C	۶۵-۹۰ °C	تحمل گرمایی (Heat tolerance)
در حد متوسط	در حد متوسط	بالا	در حد متوسط	تحمل سرمایی
خیلی خوب	خوب	خوب	خوب	پایداری مکانیکی
خوب	خوب	ضعیف	خوب	برجسته نویسی
خوب	در حد متوسط	در حد متوسط	خوب	چاپ
خوب	مشکل	خوب	خوب	مهر داغ (مثلا برای اعمال هالوگرام)
خوب	خوب	ضعیف	بلی	حکاکی بالیزر
۳ سال	۵ سال	۳ سال	۲ سال	طول عمر نوعی
۲/۵	۷	۲	۱	هزینه
در حال حاضر، این پلیمر زیست سازگارترین ماده برای تولید بدنه کارت است. هنگام سوختن مواد سمی آزاد نمی‌شود.	به هنگام سوختن مواد سمی آزاد نمی‌شود.		به هنگام سوختن ممکن است، دیوکسین‌ها آزاد شوند. پایدارکننده‌ها حاوی فلزات سنگین هستند.	جنبه‌های زیست-محیطی
	مقاومت پایین در برابر خش		ذهنیت منفی عمومی پایداری گرمایی پایین	جنبه‌های ویژه

پلی اتیلن ترفتالات (PET)، پلیمر دوستار محیط زیستی است، که به طور عمده به جای PVC برای تولید کارت های هوشمند به کار می رود. این پلی استر، پلیمری گرمانرم است که هم به صورت آمورف (A-PET) و هم به صورت بلوری (PETP) در تهیه کارت های هوشمند مورد استفاده قرار گرفته است. هر دو نوع PET برای فراورش به صورت ورق یا به وسیله قالب گیری تزریقی مناسب هستند. هرچند چندلایه کردن PETP مشکل بوده، نیازمند مراحل اضافی، در فرایند تولید کارت است.

تلاش های بسیاری برای استفاده از مواد دیگری غیر از این چهار پلیمر صورت گرفته است. هرچند، کارت های تولیدی نتوانسته اند الزامات مورد نظر در استانداردهای مربوط را فراهم آورند. الزامات مورد نیاز برای کارت، در زمینه هزینه، ماندگاری و کیفیت بسیار بالاست و در حال حاضر تنها از طریق پلاستیک ها تأمین می شود.

۴ تولید بدنه کارت

در اصل، بدنه کارت های هوشمند را می توان به سه روش مختلف تولید کرد (شکل ۴). این سه روش، از نظر ماندگاری کارت، کیفیت سطح و تعداد و نوع اجزای عملکردی که می توان در کارت جای داد، با یکدیگر تفاوت دارند. در ادامه هریک از این روش ها به اختصار تشریح خواهد شد.

۴-۱ کارت های تک لایه

ساختار تک لایه ای، که شامل تک فویلی به ضخامت ۸۰۰ میکرومتر است، را می توان نوع ساده شده ای از ساختار چند لایه در نظر گرفت. تولید کارت های تک لایه ای کم هزینه تر بوده، اما کارت های تولیدی دارای دوام کمتری در مقایسه با کارت های چند لایه هستند و به علاوه امکان اضافه کردن اجزای عملکردی کمتری به کارت وجود دارد. برای مثال، کارت های تک لایه را نمی توان برای محافظت موارد چاپ شده روی سطح کارت در برابر خش، با استفاده از پوشش های شفاف مناسب چندلایه کرد [۲].

۴-۲ کارت های چند لایه

در این روش برای تولید بدنه کارت، چندین فویل پلاستیکی به صورت حرارتی به یکدیگر متصل می شوند. به فرایند اتصال فویل ها از طریق گرما و فشار بالا، چندلایه کردن گفته می شود. ضخامت فویل های مرکزی مورد استفاده

استفاده می شود. از جمله عیوب PVC می توان به طول عمر محدود به واسطه زوال فیزیکی و مقاومت محدود در برابر گرما و سرما اشاره کرد. از آنجا که استفاده از قالب گیری تزریقی در مورد PVC امکان پذیر نیست، از آن به صورت ورق برای تولید بدنه کارت استفاده می شود. این پلیمر همچنین از نظر زیست محیطی، پلیمری خطرناک به شمار می آید، زیرا برای تهیه آن به ماده سرطان زای وینیل کلرید نیاز است. به علاوه، هیدروکلریک اسید و (در شرایط نامطلوب) احتمالاً دیوکسین به هنگام سوختن آن آزاد می شود. از سویی دیگر، در مورد PVC اغلب از ترکیبات حاوی فلزات سنگین به عنوان پایدار کننده، استفاده می شود. با این وجود، PVC تاکنون پرمصرف ترین ماده برای تولید کارت است، که به دلیل قیمت پایین و مشخصه های فراورش خوب آن است، اما به واسطه خواص زیست محیطی نامطلوب PVC، مصرف آن سال به سال کاهش یافته است و بسیاری از تولیدکنندگان کارت به دلایل زیست محیطی استفاده از PVC را کنار گذاشته اند.

برای اجتناب از معایب PVC، گاهی اوقات از پلیمر آکریلونیتریل بوتادی ان استیرن (ABS) استفاده می شود. ABS نیز پلیمری آمورف و گرمانرم است که بارزترین مشخصه های آن استحکام بالا و مقاومت در برابر دمای بالاست. از این رو، از این پلیمر به طور معمول برای سیم کارت های تلفن همراه، که آشکارا ممکن است در معرض دماهای نسبتاً بالا قرار گیرند، استفاده می شود. قابلیت فراورش ABS به صورت ورق یا بوسیله قالب گیری تزریقی وجود دارد. این پلیمر دارای هیچگونه مشکلات زیست محیطی شناخته شده نیست. پلی کربنات (PC)، که ماده مصرفی در تولید CDها و DVDها نیز است، در مواردی که به ماندگاری و استحکام بالا نیاز است، به کار گرفته می شود. به دلیل پایداری گرمایی بالای این پلیمر، برای اعمال هالوگرام یا نوار مغناطیسی با استفاده از فرایند مهر داغ، به دمای نسبتاً بالایی نیاز است. از آنجا که پایداری گرمایی موادی که باید اعمال شوند، نسبتاً پایین است، ممکن است مشکلاتی بروز کند. مهم ترین عیب های پلی کربنات، مقاومت پایین در برابر خش، و هزینه بالا نسبت به سایر مواد مورد استفاده در کارت است. یکی دیگر از معایب پلی کربنات، استفاده از دو ماده سمی کلر و فسژن در تهیه آن است.

فویل‌هاست. فویل‌های کواکستروید شده از دو یا سه نوع مختلف از پلاستیک تشکیل شده‌اند که در طی اکستروژن در حالی که در حالت پلاستیکی یا مایع بوده‌اند، به هم اتصال یافته‌اند. ضخامت کلی این نوع از فویل‌ها در گستره ۲۰ تا ۲۰۰ میکرومتر است. فویل‌هایی با خواص مختلف را می‌توان از طریق به کارگیری ترکیب‌های مناسب از پلاستیک‌ها به دست آورد. روش کواکستروژن، امکان کاهش تعداد لایه‌های کارت‌های چند لایه‌ای را با حفظ خواص کلی تقریباً در حد کارت‌های چند لایه‌ای تهیه شده به روش‌های مرسوم، فراهم می‌آورد [۲].

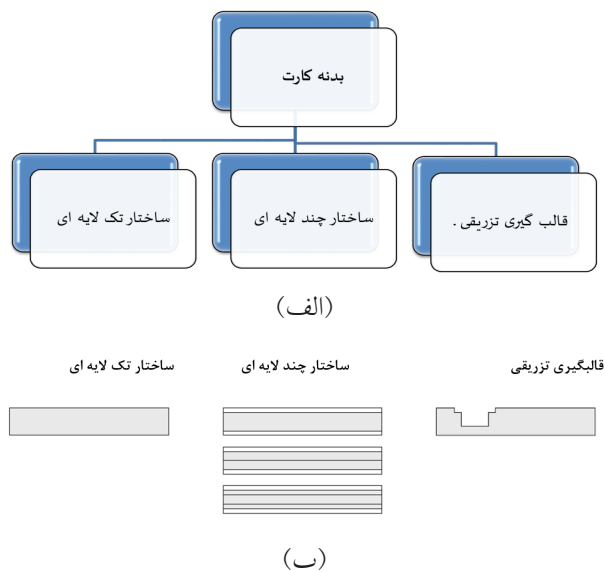
۳-۴ کارت‌های تولید شده به روش قالب‌گیری تزریقی

سومین روش برای تولید بدنه کارت‌های پلاستیکی، روش قالب‌گیری تزریقی است. این روش به تهیه کارت‌های تک لایه با همه مزایا و معایب آن منجر می‌شود. هرچند، تفاوت‌های کوچک، ولی مهمی در این زمینه وجود دارد. اکثر کارت‌های تولید شده به روش قالب‌گیری تزریقی از جنس ABS هستند، زیرا این پلیمر برای این فرایند کاملاً مناسب است.

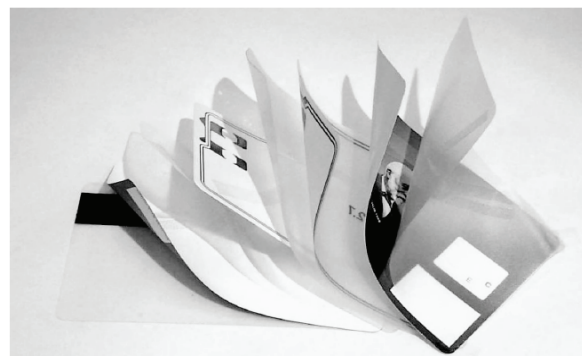
با قرار دادن یک فویل نازک چاپ شده (با ضخامت تقریباً ۸۰ میکرومتر) در قالب، می‌توان مستقیماً در طی فرایند قالب‌گیری، عمل چاپ را روی سطح کارت انجام داد. اگر چه این روش، که به برجسب‌گذاری درون قالبی (In-Mold Labeling) معروف است، در مقایسه با چاپ افست یا اسکرین، در زمینه طراحی و جوهرهای چاپ، دارای محدودیت‌های خاصی است، اما از این نظر که می‌توان یک مرحله از فرایند تولید، یعنی انجام عمل چاپ با استفاده از دستگاه جداگانه، را حذف کرد، ارزشمند است. ویژگی دیگر این روش آن است که می‌توان حفره مربوط به قرارگیری تراشه را در همان فرایند قالب‌گیری ایجاد کرد. بنابراین، نیازی به فرایند سوراخ‌کاری بعد از تولید کارت نیست. دستگاه‌های قالب‌گیری تزریقی نوعی توانایی تولید حدوداً ۳۰۰۰ کارت در ساعت را با استفاده از قالب چهار حفره‌ای یا در حدود ۵۲۰۰ کارت در ساعت را با استفاده از قالب هشت حفره‌ای دارند [۲].

۴-۴ ایجاد حفره برای قرارگیری تراشه

پس از تولید بدنه کارت، تورفتگی لازم برای ماژول باید در کارت کنده‌کاری شود. البته فرایندهایی نیز وجود دارد که در آن‌ها فویل‌ها از قبل سوراخ می‌شوند، تا پس از



شکل ۴ الف) روش‌های تولید مختلف بدنه کارت‌های پلاستیکی، ب) ساختارهای متداول مورد استفاده برای بدنه کارت [۲].



شکل ۵ مثالی از کارت اعتباری غیر تماسی با هشت لایه [۲].

برای شکل دادن بخش درونی کارت در گستره ۱۰۰ تا ۶۰۰ میکرومتر است، در حالی که ضخامت فویل‌های پوششی در گستره ۲۵ تا ۳۰۰ میکرومتر است. در این نوع از کارت‌ها آزادی عمل در طراحی بیشتر است. افزون بر آن، این نوع از کارت‌ها بسیار بادوام بوده، همچنین امکان داخل‌سازی ویژگی‌های امنیتی در میان فویل‌ها وجود دارد. در این نوع کارت‌ها تعداد لایه‌ها بسیار متغیر است و به الزامات مورد نیاز بستگی دارد. تاکنون، کارت‌هایی تا ۹ لایه نیز تولید شده‌اند (شکل ۵). یکی از مهم‌ترین الزامات طراحی در مورد این نوع از کارت‌ها این است که این کارت‌ها می‌بایست نسبت به لایه مرکزی متقارن باشند. در غیر این صورت، امکان تاب برداشتن کارت، وجود دارد. روش دیگری برای تولید کارت‌های چند لایه، استفاده از فیلم‌های کواکستروید شده به جای چندلایه کردن

می‌شود. یک دستگاه نوعی توانایی عملیات بر روی ۶۰۰۰ کارت در ساعت را دارد [۲].

۴-۵ نصب آنتن در کارت‌های غیر تماسی

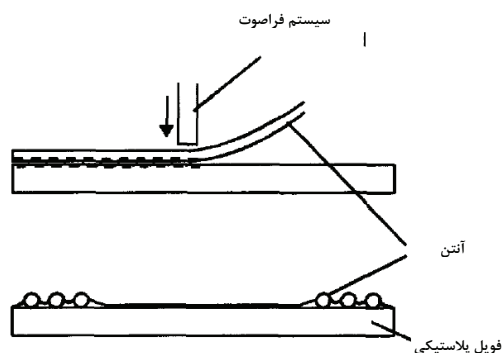
کارت‌های هوشمند غیر تماسی نیازمند سیم پیچ‌های آنتن برای انتقال قدرت و داده هستند. این سیم پیچ‌ها معمولاً مستطیلی شکل با گوشه‌های گرد و اندازه تقریباً برابر ۴۵ × ۷۵ میلی‌متر بوده، معمولاً دارای ۴ دور هستند. تولید بدنه کارت با سیم پیچ، نیازمند تغییرات خاص در فرایند استاندارد تولید است.

روش‌های مختلفی برای قرار دادن آنتن در داخل کارت وجود دارد. برای مثال در یکی از روش‌ها از سیم مسی با لاک عایق و قطر ۱۵۰ میکرومتر استفاده می‌شود که به صورت دوکی شکل پیچیده شده است. این سیم پس از باز شدن از قرقره، روی فویل پلاستیکی قرار گرفته، در نهایت، به صورت گرمایی با فویل پیوند می‌خورد. این روش بسیار پیچیده بوده و به ندرت از آن استفاده می‌شود.

در روش دیگر، که بسیار کارآمدتر است، سیم منفردی از طریق گرمایش با فراصوت، مستقیماً روی فویل پلاستیکی اعمال می‌شود. سیم مسی به آسانی با استفاده از انرژی فراصوت روی فویل پلاستیکی ذوب می‌شود. این روش، امکان تولید بسیار سریع آنتن را فراهم می‌سازد (شکل ۷) [۲-۱].

۴-۶ قرارگیری تراشه در محل حفره

صرف نظر از اینکه از چه روشی برای تولید بدنه کارت و ایجاد حفره استفاده می‌شود، ماژول باید در مرحله بعدی از فرایند تولید کارت در داخل بدنه کارت جای گیرد. معمولاً

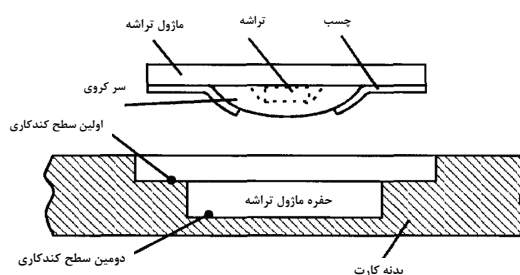


شکل ۷ اساس روش قرار دادن سیم آنتن در کارت‌های هوشمند غیر تماسی [۱].

فرایند چندلایه کردن، محل قرارگیری ماژول آماده باشد. هرچند، از این روش‌ها به ندرت استفاده می‌شود. همچنین، در مورد بدنه کارت‌های تولید شده از طریق قالب‌گیری تزریقی، حفره طی فرایند قالب‌گیری ایجاد می‌شود [۲]. سطح پشت ماژول دارای برآمدگی است. از این رو، باید تورفتگی مناسب در بدنه کارت ایجاد شود (شکل ۶). همان طور که در شکل نشان داده شده است، بخش‌های مهم کارت هوشمند عبارتند از: حفره برای قرارگیری ماژول تراشه، ماژول تراشه (Chip Module)، چسب برای اتصال ماژول تراشه با بدنه کارت و خود بدنه کارت [۱].

مسئله اصلی در مورد کارت‌های هوشمند این است که تراشه سفت و شکننده است. از سوی دیگر، کارت هوشمند، که تراشه در آن جای گرفته است، باید بسیار انعطاف‌پذیر بوده تا کارایی لازم را برای استفاده روزمره داشته باشد. یکی از راه‌حل‌های این مشکل، این است که ماژول تراشه به صورت انعطاف‌پذیری در حفره معلق باشد. با توجه به شکل ۶ مشخص است، حفره مربوط به ماژول تراشه در دو سطح کنده شده است. به این ترتیب، سطح تماس بزرگتری میان بدنه کارت و ماژول ایجاد می‌شود، به طوری که ماژول می‌تواند به صورتی بادوام به بدنه کارت متصل شود. از نظر مکانیکی نیز بهتر است که اتصال با بدنه کارت تنها از طریق لبه‌های ماژول برقرار شده، هیچ تماس فیزیکی میان برآمدگی موجود در پشت ماژول و بدنه کارت ایجاد نشود [۱].

عملیات کنده‌کاری باید با دقت بسیار زیادی انجام شود، زیرا، ضخامت باقیمانده ماده کارت در زیر عمیق‌ترین قسمت حفره در حدود تنها ۰/۱۵ میلی‌متر است. نوسان دستگاه کنده‌کاری منجر به کوچک یا بزرگ شدن اندازه حفره و بنابراین از بین رفتن کارت می‌شود. این بخش بسیار حساس از فرایند با دستگاه‌های تمام خودکار انجام



شکل ۶ قرارگیری ماژول تراشه در حفره ایجاد شده در کارت [۱].

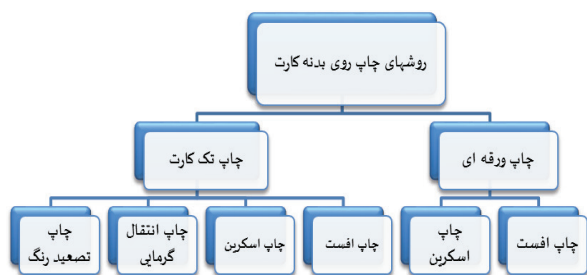
نیست. برخی دستگاه‌ها قادرند تا ۶۰۰۰ ماژول در ساعت را در کارت جای دهند [۲].

اساس این روش بر پایه چسب به کار رفته استوار است. چسب‌های مورد استفاده در این روش جریان الکتریکی را فقط در راستای محور Z از خود عبور می‌دهند. به منظور ایجاد اتصال الکتریکی میان ماژول تراشه و آنتن، چسب، با گوی‌های اندود شده با نقره پر شده است. این گوی‌ها می‌توانند انعطاف‌پذیر (از جنس پلاستیک) و یا سخت (از جنس شیشه) باشند. برای آنکه عبور جریان الکتریکی در راستای محورهای X یا Y اتفاق نیافتد، باید فاصله d میان این گوی‌های هادی به اندازه کافی زیاد باشد، تا از تماس میان آن‌ها جلوگیری شود (شکل ۹).

تنها محدودیت این نوع از اتصال آن است که محل اتصال آنتن می‌بایست در عمق مشخصی (Z) از سطح کارت باشد. مثلاً برای ماژول تراشه با ضخامت نوار حامل در حدود ۲۰۰ میکرومتر، محل اتصال آنتن باید در عمق ۲۳۰ تا ۲۵۰ میکرومتری از سطح کارت باشد. مقدار دقیق به ضخامت چسب مورد استفاده وابسته است [۱].

۴-۷ روش‌های چاپ بر روی سطح کارت

سطح چاپ شده بر روی کارت، مستقیماً توسط کاربر مشاهده می‌شود. از این رو، چاپ با کیفیت بالا روی کارت‌های هوشمند، یکی از جنبه‌های مهم تولید است. روش‌های مختلفی برای چاپ روی بدنه کارت موجود است (شکل ۱۰). از یک منظر، روش‌های چاپ را می‌توان به دو دسته کلی چاپ ورقه‌ای (Sheet Printing of Card Bodies) و چاپ تک کارت (Single-Card Printing) تقسیم‌بندی کرد. در روش چاپ ورقه‌ای، عملیات چاپ بر روی ورقه‌های بزرگی از جنس پلاستیک صورت می‌گیرد. بزرگی هر صفحه



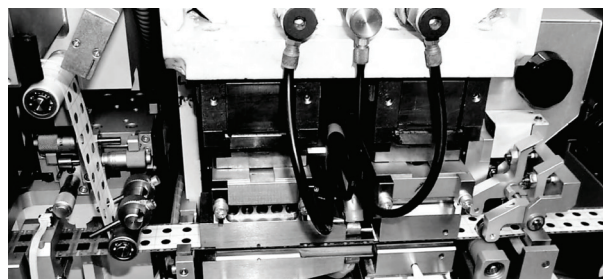
شکل ۱۰ روش‌های متداول برای چاپ روی بدنه کارت [۲].

(چاپ انتقال گرمایی: Thermal Transfer Printing؛ چاپ تصعید رنگ: Dye Sublimation Printing)

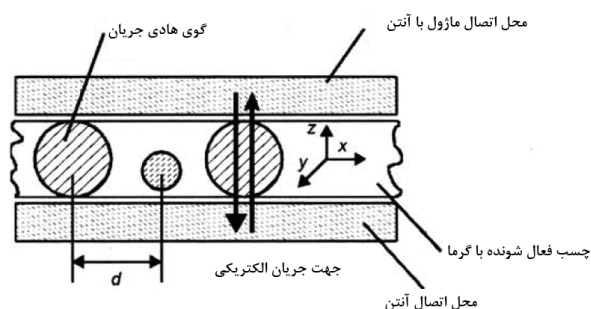
برای اتصال ماژول به بدنه کارت از نوار چسب خاصی از نوع ذوب شونده در گرما، که از دو طرف با چسب اندود شده، استفاده می‌شود. تنها سطح تکیه‌گاه در لبه ماژول، به بدنه کارت چسبانده می‌شود و برآمدگی پشت ماژول به صورت آزاد باقی می‌ماند. به عبارتی دیگر، ماژول در بدنه کارت شناور است.

مراحل قرارگیری تراشه در بدنه کارت، به اختصار به این ترتیب است که در ابتدا نوار چسب به شکل مناسب سوراخ شده، سپس بر روی ماژول که خود نیز روی نوار ۳۵ میلیمتری حامل قرار گرفته، اعمال می‌شود، به طوری که تنها لبه‌های ماژول از چسب پوشانده می‌شود (شکل ۸). ماژول‌های مجزا در ادامه از نوار حامل جدا شده، به بدنه کارت چسبانده می‌شوند. دوام این اتصال چسبی به تنظیم مناسب سه مولفه گرما، فشار و زمان بستگی دارد.

یکی از مشکلات فرایند چسب زنی این است که ماژول باید برای چند ثانیه تا درجه حرارت حدوداً ۱۸۰°C گرم شود. اگر این فرایند بیش از اندازه طول بکشد، ممکن است ماژول در اثر گرمای اضافی از بین برود. در هر صورت، این گرمای مختصر به طور مصنوعی منجر به پیر شدن تراشه‌ها می‌شود. هرچند، این موضوع معمولاً دارای هیچ پیامد منفی



شکل ۸ دستگاهی برای اعمال نوار چسب روی ماژول‌های قرار گرفته بر روی یک نوار ۳۵ میلیمتری. نوار ماژول از سمت چپ و نوار چسب از سمت چپ بالا وارد دستگاه می‌شود [۲].



شکل ۹ اساس یک چسب هادی آنیزوتروپی فعال شونده با گرما [۱].

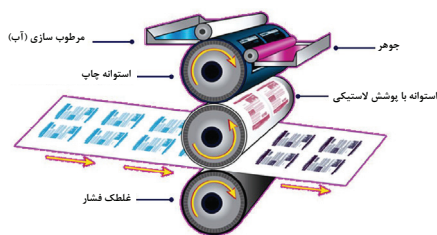
سریال با یک روش، تصویر زمینه با روشی دیگر و ... چاپ می‌شود.

۴-۷-۱ روش چاپ افست

در این روش، ابتدا فیلمی از تصویر تهیه می‌شود. در مرحله بعد، به نگاتیوها روی صفحه‌ای فلزی (آلومینیم یا روی)، که دارای پوششی حساس به نور است، نور داده می‌شود. نور از لامپ پرقدرت و از میان نگاتیو روی صفحه تابانده می‌شود و به این ترتیب تصویر روی صفحه نقش می‌بندد. این صفحه سپس تحت تأثیر مواد شیمیایی قرار می‌گیرد. در دستگاه چاپ افست، این صفحه از یک طرف به وسیله استوانه مرطوب‌کننده مرطوب می‌شود. هنگامی که این صفحه از طرف دیگر تحت تماس با جوهر قرار می‌گیرد، بعضی از مناطق جوهر را جذب و برخی دیگر دفع می‌کنند. این صفحه فلزی که روی یک استوانه چرخان بسته شده، سپس تصویر جوهری را به استوانه‌ای با پوشش لاستیکی انتقال می‌دهد. این استوانه چرخان لاستیکی به نوبه خود، تصویر را به فویل پلاستیکی منتقل می‌کند (شکل ۱۳).

با این روش می‌توان جزئیات ظریف‌تری را در مقایسه با چاپ اسکرین، بر روی کارت چاپ کرد. به علاوه، جوهرهای مورد استفاده در چاپ افست، تحت نور ماورای بنفش خشک می‌شوند. این عمل بلافاصله پس از عملیات چاپ اتفاق می‌افتد. این موضوع از آنجا حائز اهمیت است که می‌توان کارت‌های چاپ شده را مستقیماً بعد از چاپ روی هم انباشت. هرچند، اضافه کردن هالوگرام یا نوار مغناطیسی روی پوشش پخت شده با UV با استفاده از روش مهر داغ (Hot-Stamp Method) امکان‌پذیر نیست، زیرا این پوشش‌ها گرمانرم نبوده و روش مهر داغ نیازمند چنین بستری است.

این روش برای تصاویر رنگی با وضوح بالا و حجم بالای تولید مناسب است. هرچند در صورتی که افزودن عناصر عملکردی دیگری همچون هالوگرام ضروری باشد، می‌بایست عملیات چاپ روی کل کارت یا بستری



شکل ۱۳ اساس روش چاپ افست [۱۳].

پلاستیکی به حدی است که می‌توان بر روی آن تصاویر ۲۱ تا ۴۸ کارت را چاپ کرد (شکل ۱۱). این صفحات در ادامه، برای تولید تک کارت برش خواهند خورد. پشت و روی ورقه‌ها می‌بایست به طور جداگانه چاپ شوند.

نقطه مقابل روش چاپ ورقه‌ای، چاپ کارت‌ها به صورت مجزاست (شکل ۱۲)، که در این صورت، این عمل می‌بایست قبل از عملیات سوراخ‌کاری کارت برای ایجاد حفره انجام شود. خروجی دستگاه‌های چاپ از این نوع، ۱۲۰۰۰ کارت در ساعت است [۲].

در ادامه از میان چهار روش متداول برای تولید کارت (شکل ۱۰)، دو روش چاپ اسکرین (Screen Printing) و افست (Offset Printing) که از اهمیت بیشتری برخوردارند، به اختصار تشریح خواهند شد. شایان گفتن است که این دو روش برای چاپ تصویر ثابتی روی کارت به کار گرفته می‌شوند. برای چاپ مواردی همچون شماره سریال و یا اطلاعات هویتی شخص از روش‌های دیگر چاپ روی کارت‌ها استفاده می‌شود، که نیازمند به تشریح و توضیح بیشتری است که در این مقال نمی‌گنجد. در عمل عملیات چاپ، ترکیبی از چند روش چاپ است، یعنی مثلاً شماره



شکل ۱۱ ورقه‌های بزرگ پلاستیک هر یک حاوی ۴۸ تصویر از کارت [۲].



شکل ۱۲ دستگاه چاپ اسکرین به روش تک کارت [۲].

لاستیکی با دسته فلزی یا چوبی که اسکویی جی (Squeegee) نامیده می‌شود، روی اسکرین کشیده می‌شود. بنابراین، جوهر از بخش‌های نفوذپذیر توری به سطح دیگر، روی فویل می‌رسد. بدین ترتیب، می‌توان نقش مورد نظر را با رنگ‌های مختلف روی سطح چاپ کرد (شکل ۱۴).

در روش چاپ اسکرین، جوهر با روش تبخیر حلال خشک شده و گرمانرم باقی می‌ماند. در نتیجه، می‌توان اجزای عملکردی اضافی را به آسانی روی سطح چاپ شده به طریق اسکرین، چندلایه کرد.

در عمل، روش‌های چاپ افست و اسکرین باهم به کار برده می‌شوند. برای مثال، سطوح تک رنگ بزرگ و بستر نوار مغناطیسی و هالوگرام، ابتدا با روش اسکرین چاپ می‌شوند و سپس، جزئیات در مرحله دوم با استفاده از چاپ افست اعمال می‌شود، زیرا، چاپ اسکرین توانایی رسیدن به چنان سطحی از جزئیات را ندارد [۱۴، ۱-۲].

۵ نتیجه‌گیری

تولید کارت‌های هوشمند، بسیار پیچیده و نیازمند فناوری بسیار بالایی در رشته‌های مختلف از جمله شیمی، مهندسی پلیمر و رنگ و مهندسی کامپیوتر و میکروالکترونیک است. روش‌های اشاره شده در این مقاله تنها نمونه‌ای از میان‌ده‌ها فناوری موجود برای تولید کارت است.

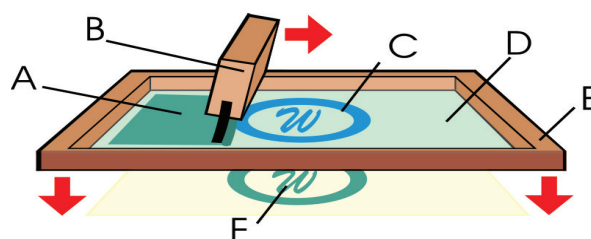
با گسترش روز افزون تجارت الکترونیک، مصرف کارت‌های پلاستیکی در قالب کارت‌های اعتباری روز به روز بیشتر می‌شود. افزون بر آن نیاز دستگاه‌های امنیتی در سازمان‌های مختلف به روش‌های شناسایی سریع، گسترش بیش از پیش کارت‌های هوشمند را در دهه‌های اخیر در پی داشته است. با توجه به مطالب فوق هیچ حدی را نمی‌توان برای بازار روبه رشد این صنعت در آینده تصور کرد.

که این عناصر روی آن قرار می‌گیرد، با استفاده از جوهرهای ترموپلاستیک و روش چاپ اسکرین، انجام شود [۱۲-۱۱، ۲-۱].

۴-۷-۲ روش چاپ اسکرین

اسکرین، در واقع چارچوبی آلومینیومی یا چوبی است که یک توری ظریف نایلونی روی آن کشیده شده است. توری با فیلم یا امولسیون حساس به نور اندود شده است، که به هنگام خشک شدن، سوراخ‌های موجود در توری را مسدود می‌کند. با استفاده از دوربین، تصویری که باید چاپ شود، به صورت فیلم تهیه می‌شود. این فیلم پازتیو (مثبت) و توری، روی چارچوب با هم جفت شده و در معرض نور فرابنفش قرار می‌گیرند. اسکرین، سپس با جریان شدیدی از آب شسته می‌شود. این جریان آب، امولسیون حساس به نوری را که در اثر نور فرابنفش سخت نشده است، با خود می‌شوید. بدین ترتیب، شابلون (Stencil) بازی حاصل می‌شود که دقیقاً مطابق تصویر روی فیلم است.

فویلی که باید چاپ روی آن صورت گیرد، در محلی زیر اسکرین و جوهر در بالای اسکرین قرار می‌گیرد. تیغه



شکل ۱۴ اساس روش چاپ اسکرین [۱۴]. A: جوهر، B: تیغه لاستیکی با دسته فلزی یا چوبی (اسکویی جی)، C: تصویر، D: امولسیون حساس به نور، E: اسکرین، F: تصویر چاپ شده.

مراجع

1. Haghiri Y. and Tarantino T., Smart Card Manufacturing: a Practical Guide, *John Wiley & Sons*, **2002**.
2. Rankl W. and Effing W., Smart Card Handbook, Translated by Cox K., Third Edition., *John Wiley & Sons*, **2010**.
3. ISO/IEC 7810, Identification Cards, Physical Characteristics.
4. ISO/IEC 7813, Information Technology, Identification cards , Financial Transaction Cards.
5. ISO/IEC 7816-1, Identification Cards, Integrated Circuit Cards, Part 1: Cards with Contacts -- Physical Characteristics.
- 6- استاندارد ایران - ایزو - آی ای سی ۷۸۱۰، کارت‌های شناسایی - ویژگی‌های فیزیکی
- 7- استاندارد ملی ایران ۸۴۵۴، فناوری اطلاعات - کارت‌های شناسایی - کارت‌های تراکنش مالی
- ۸- استاندارد ملی ایران ۸۲۳۲-۱، کارت‌های شناسایی- کارت‌های مدار مجتمع- قسمت ۱: کارت‌های دارای کنتاکت‌ها - مشخصات فیزیکی
9. ISO/IEC 10373, Identification Cards, Test methods.
- ۱۰- استاندارد ملی ایران ۸۴۵۳، کارت‌های شناسایی - روش‌های آزمون
11. https://en.Wikipedia.org/wiki/Offset_Printing.
12. <http://www.OffsetprintingTechnology.com/sub-categories/Offset-Lithography>.
13. <http://www.EmpirePackagingAnddisplays.com/litho-vs-Direct-Print>.
14. https://en.Wikipedia.org/wiki/Screen_Printing.

غشاهای دریچه هوشمند

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

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

چکیده ...

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

واژه‌های کلیدی:

غشا
هوشمند
دریچه
محرک

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Salehi.h@ut.ac.ir

۱ مقدمه

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

۲ رهیافت‌های تهیه غشاهای دریچه هوشمند

۱-۲ رهیافت‌های طراحی

غشای سلولی، الهام بخش فوق‌العاده‌ای برای دانشمندان به منظور توسعه غشاهای هوشمند است. غشای سلولی شامل دریچه‌های پاسخگو به تحریک‌های خارجی (دریچه هوشمند) است که می‌تواند به صورت انتخابی برای مواد خاص به منظور انتقال در سراسر سلول، باز یا بسته شود، به طوری که غلظت داخل سلولی و خارج سلولی ماده خاص برای حفظ فعالیت سلول تنظیم شود [۵]. این مدل‌های طبیعی، الهام بخش تلاش‌های بسیار در ایجاد غشاهای مصنوعی با دریچه هوشمند، برای دستیابی به عملکردهای پیشرفته هستند. غشاهای مصنوعی دریچه هوشمند را می‌توان با روش‌های مختلفی تهیه کرد. به طور معمول، شکل این غشاها می‌تواند به صورت صفحه (شکل ۱-۱ A1)، الیاف (شکل ۱-۲ A2) یا کپسول (شکل ۱-۳ A3) باشد و می‌تواند برای برنامه‌های کاربردی متنوع مانند جداسازی، تصفیه آب و داروسازی به کار رود [۶-۸]. منافذ غشا معمولاً می‌توانند با پلیمر خطی (شکل ۱-۴ B1)، هیدروژل شبکه‌ای (شکل ۱-۵ B2) یا ریزکره‌ها (شکل ۱-۶ B3)، عامل‌دار شوند که دریچه را قادر می‌سازد با انبساط یا انقباض، اندازه منافذ و خواص سطح غشا را تغییر دهد. گروه‌های عاملی منافذ می‌توانند به شکل منافذ پر شده (شکل ۱-۷ C1) برای عملکرد قوی دریچه‌ها یا به صورت منافذ پوشش داده شده

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

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

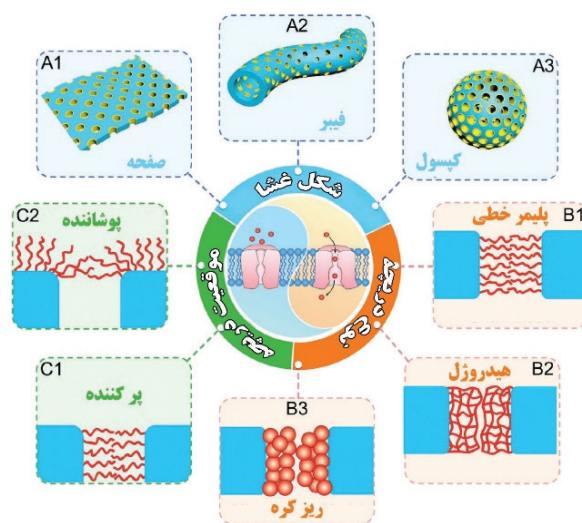
در روش "پیوند زدن به" دریچه غشا توسط ترکیب شیمیایی یا فیزیکی دریچه از پیش شکل گرفته، معمولاً به شکل زنجیرهای پلیمری یا ریزکره با محلول پلیمری غشا تشکیل می‌شود (شکل 2B,C). در مقایسه با پیوند بین دریچه‌ها و منافذ سطح غشا از طریق فعل و انفعالات فیزیکی مانند نیروهای واندروالس، اتصال بر اساس پیوند شیمیایی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

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

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

۳ دریچه‌های هوشمند

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



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

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

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

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

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

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

۳-۱-۲ درجه های حساس به pH

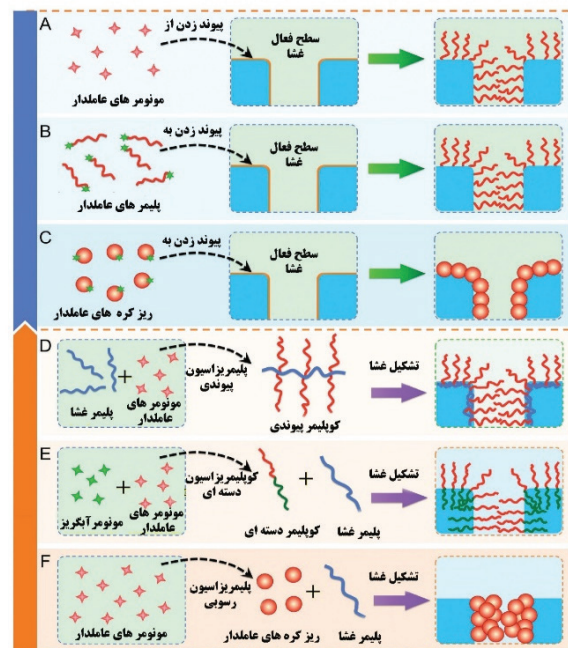
معمولاً پلیمرهای شامل گروه قلیایی ضعیف که برای تغییر ساختار می توانند پروتون دار شده یا پروتون از دست بدهند، می توانند در تهیه درجه های حساس به pH مورد استفاده قرار گیرند. برای مثال پلی N,N-دی متیل آمینو اتیل متاکریلات (PDMAEMA) در محیط های اسیدی به دلیل دافعه بین گروه های آمین نوع 3° منبسط و در محیط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

۳-۱-۳ درجه های حساس به یون

کوپلیمرهای بر پایه PNIPAM و اترهای حلقوی متداول ترین مثال از پلیمرهای حساس به یون هستند که در آن ها اتر حلقوی به عنوان گیرنده و پلیمر به عنوان فعال کننده عمل می کند. معمولاً برای درجه های پاسخ مثبت به یون پتاسیم بر پایه PNIPAM و ۱۵-crown-5، زمانی که یون های پتاسیم حضور داشته باشند، گونه اتر، یون های پتاسیم را جذب و شکل ساندریجی پایدار را تشکیل می دهد. چنین کمپلکس های میزبان-میهمان می توانند پیوند هیدروژنی بین پلیمر و آب را بشکنند که باعث می شود پلیمر آب گریز شده، منقبض شود. همین امر سبب می شود تا منافذ غشا از حالت بسته به باز تغییر حالت دهند (شکل 3D) [۲۰].

۳-۱-۴ درجه های حساس به مولکول

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



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

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

۳-۱-۱ درجه های پاسخ مثبت

۳-۱-۱-۱ درجه های حساس به گرما

پلیمرهای حساس به گرما از قبیل مشتقات N-پلی آکریل آمید، پلی ۲-اکسازولین ها، پلی اترها، پلی وینیل کاپرولاکتون و پلی متیل وینیل اتر که معمولاً دارای دمای محلول بحرانی پایین (LCST) هستند برای عملکرد درجه های پاسخ مثبت به کار می روند [۱۸]. برای مثال پلی N-ایزوپروپیل آکریل آمید (PNIPAM) با LCST حدود ۳۲ و نزدیک به درجه حرارت بدن، به طور گسترده ای در تهیه درجه های حساس به گرما استفاده می شود. در دماهای پایین تر از LCST، زنجیرهای PNIPAM منبسط شده، به دلیل پیوند هیدروژنی

را سرعت می‌بخشد [۲۱].

۳-۱-۵ دریچه‌های حساس به نور-UV

دریچه‌های حساس به نور-UV پاسخ مثبت معمولاً از ترکیبات بر پایه آزو بنزن استفاده می‌کنند، این ترکیبات می‌توانند بین حالت‌های ایزومری سیس و ترانس در پاسخ به نور UV تغییر حالت داشته باشند (شکل 3F). با تابش نور UV گروه‌های آزو بنزن از حالت صورت‌بندی صفحه‌ای به حالت غیرصفحه‌ای تغییر می‌کنند که این امر باعث کاهش فاصله بین اتم‌های کربن پارا از ۹ به $5/5^{\circ}A$ می‌شود. چنین تغییر صورت‌بندی گروه‌های آزو بنزن می‌تواند به طور موثری اندازه حفرات در غشا را کنترل کند [۲۲].

۳-۱-۶ دریچه‌های حساس به گلوکز

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

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

۳-۱-۷ دریچه‌های حساس به میدان مغناطیسی

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

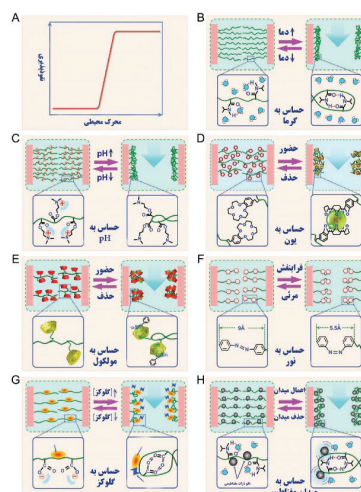
۳-۲ دریچه‌های پاسخ منفی

۳-۲-۱ دریچه‌های حساس به گرما

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

۳-۲-۲ دریچه‌های حساس به pH

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



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

۳-۲-۳ درجه‌های حساس به یون

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

۳-۲-۴ درجه‌های حساس به اکسایش-کاهش

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

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

۳-۲-۴ درجه‌های حساس به مولکول

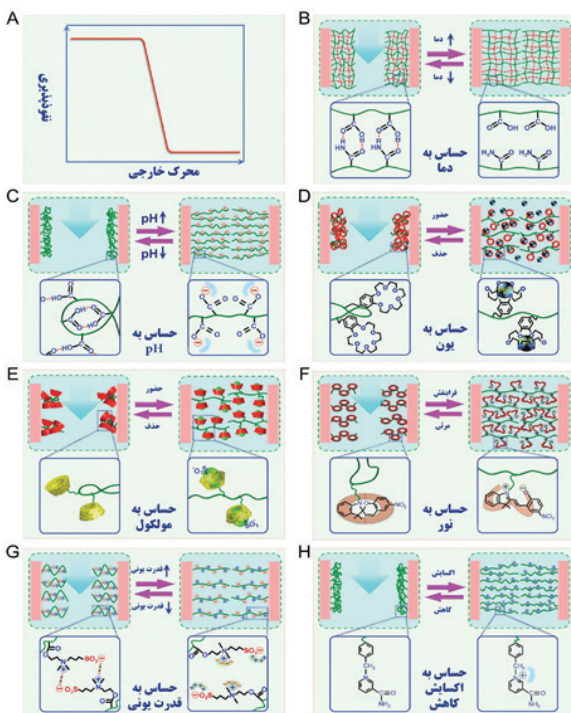
کوپلیمر سیکلودکسترین و PNIPAM می‌تواند به عنوان درجه‌های پاسخ منفی حساس به مولکول مورد استفاده قرار گیرند. به دلیل اینکه آن‌ها می‌توانند به صورت هم‌دمای از حالت منقبض به حالت منبسط، به دلیل شناسایی مولکول‌های میهمان (با گروه‌های آب‌دوست جانبی مانند ۲-نفتالین و سولفونیک اسید)، در دمای خاص تغییر حالت دهند.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

۳-۲-۵ درجه‌های حساس به نور-UV

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

۳-۲-۶ درجه‌های حساس به قدرت یونی

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

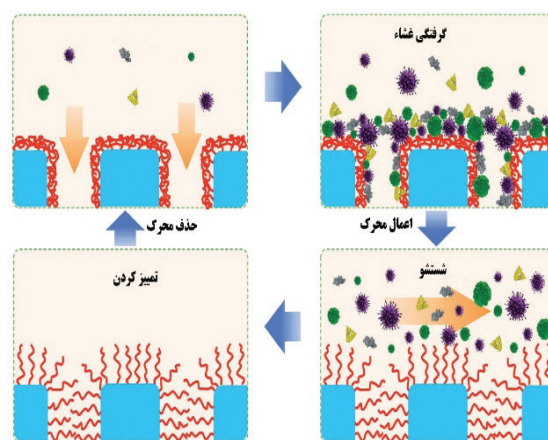


شکل ۴ غشاهای درجه هوشمند با پاسخ منفی. نفوذپذیری غشا با باز شدن منافذ غشا در پاسخ به تحریک خارجی (A) مانند دما (C) pH، (B)، یون (D) یا مولکول خاص (E)، نور-UV (F)، قدرت یونی (G) یا اکسایش-کاهش (H) کاهش می‌یابد [۱۱].

۴ کاربردهای غشاهای دریچه هوشمند

۴-۱ خود تمیز شوندهی غشا

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



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

خارجی [۱۱].

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

۵ نتیجه‌گیری

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

مراجع

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

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

مروری بر روش‌های بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (PET)

فرزاد ارجمند، مهدی باریکانی، فهیمه عسکری*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

تصور دنیای پیشرفته فعلی بدون وجود پلاستیک‌ها مشکل است. امروزه آن‌ها جزئی از زندگی ما شده‌اند و در ساخت اشیای مختلف از وسایل خانگی و مورد مصرف تا ابزار دقیق و پیچیده پزشکی و ساخت اعضای مصنوعی به کار می‌روند. پلاستیک‌ها به دلیل وجود ترکیبی از خواص متنوع در مقایسه با سایر مواد مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. این خواص عبارتند از: سبکی، ارزان بودن، سختی و انعطاف‌پذیری، مقاومت در مقابل خوردگی، رنگ‌پذیری، شفافیت، سهولت شکل‌پذیری. یکی از انواع این پلاستیک‌ها PET است. از این ماده در ساخت بطری‌های نوشابه، آب و بطری‌های روغن در حجم گسترده استفاده می‌شود. بنابراین بازیافت این پلیمر از لحاظ زیست‌محیطی و اقتصادی ضروری به نظر می‌رسد. در مقاله پیش رو روش‌های مختلف بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (PET) بررسی می‌شود. به طور کلی روش‌های بازیافت شیمیایی PET به ۵ دسته متانولیز، گلیکولیز، آبکافت، آمینولیز و آمونولیز تقسیم‌بندی می‌شود. در این مقاله ابتدا خلاصه‌ای از سنتز پلی اتیلن ترفتالات بکر و سپس روش‌های مختلف بازیافت شیمیایی ارائه می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن ترفتالات
بازیافت شیمیایی
آبکافت
آمینولیز
گلیکولیز

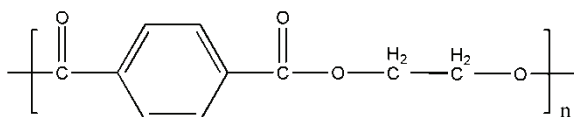
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

F.Askari@ippi.ac.ir

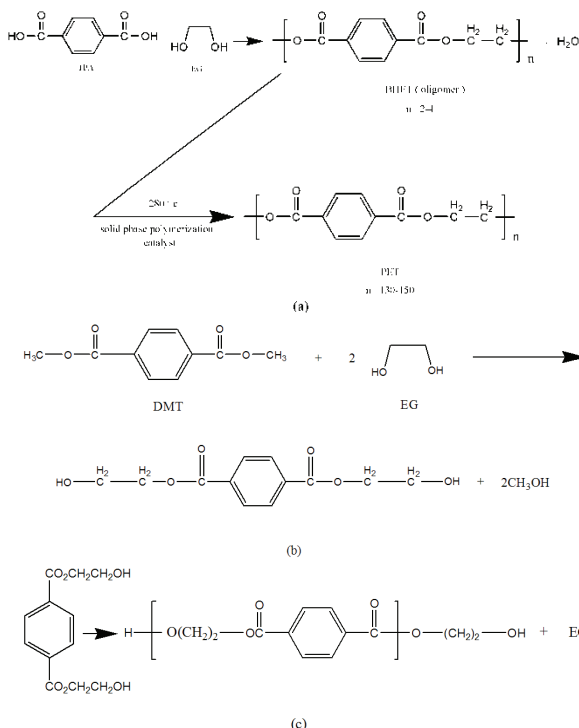
۱ مقدمه

۲ سنتز پلی اتیلن ترفتالات (PET)

فرآیند تولید پلی اتیلن ترفتالات از طریق دو واکنش مختلف انجام می‌شود. واکنش اول، که استری شدن است، ترفتالیک اسید (TPA) با اتیلن گلیکول (EG) در دمای ۲۴۰ تا ۲۶۰ °C و در فشار ۳۰۰ تا ۵۰۰ kPa واکنش می‌دهد. واکنش دوم استری شدن تبادلی که در آن دی متیل ترفتالات (DMT) با اتیلن گلیکول (EG) در دمای ۱۵۰ °C و فشار ۱۰۰ kPa واکنش می‌دهد، (شکل ۲) خروجی هر دوی این واکنش‌ها بیس (هیدروکسی اتیل) ترفتالات یا همان BHET است. در مرحله پیش پلیمری شدن، BHET تا درجه پلیمری شدن (DP) ۳۰ پلیمر می‌شود. شرایط دمایی واکنش پیش پلیمری شدن، دما ۲۵۰ تا ۲۸۰ °C و فشار ۲ تا ۳ kPa است [۲]. مرحله بعدی، فرایند تراکمی است که DP افزایش بیشتری



شکل ۱ واحدهای تکراری پلی اتیلن ترفتالات (PET)



شکل ۲ واکنش سنتز PET (a)، واکنش TPA با EG (b)، واکنش استری شدن تبادلی، (c) واکنش تراکمی [۷].

PET بکر (Virgin PET) به عنوان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای مهندسی مطرح است. در سه دهه پیش مصرف PET به سرعت رشد کرده است و در بسیاری از مصارف به ویژه بطری‌های مایعات از آن‌ها استفاده می‌شود. PET استحکام ضربه، استحکام کششی، مقاومت شیمیایی و همچنین پایداری حرارتی قابل قبولی دارد. گر انرژی ذاتی PET تجاری در محدوده وسیع ۰/۴۵ تا ۱/۲dl/g و PDI آن معمولاً ۲ است [۱]. واحدهای تکراری ساختار پلی اتیلن ترفتالات در شکل ۱ نشان داده شده است.

زنجیره‌های PET در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای سفت هستند. انعطاف‌پذیری کم زنجیره‌های PET در نتیجه ماهیت گروه کوچک اتیلن و همچنین به دلیل وجود گروه پارافینیل است. بنابراین سختی زنجیره‌های پلی اتیلن ترفتالات به طور قابل توجه به دلیل ساختار PET است [۲ و ۳]. خواص فیزیکی و شیمیایی PET تجاری در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ خواص فیزیکی و شیمیایی PET [۲ و ۴ و ۵].

مقدار (واحد)	خاصیت
۱۹۲(g/mol)	وزن مولکولی
$K=3/72 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ $a=0/73$	عامل Mark-Howink
$30 \times 10^3 - 80 \times 10^3 \text{ (g/mol)}$	وزن مولکولی متوسط
۱/۴۱ (g/cm ³)	چگالی
۶۹-۱۱۵ (°C)	دمای انتقال شیشه‌ای (T _g)
۲۶۵ (°C)	دمای ذوب (T _m)
۱۷۰۰ (MPa)	استحکام کششی (مدول یانگ)
۴ (%)	کرنش تسلیم (Yield Strain)
۹۰ (J/m)	استحکام ضربه
۰/۵ (%)	جذب آب (بعد از ۲۴ ساعت)

از رنگ بطری‌ها و نیز از چسب‌های روی آن‌ها به وجود می‌آید. آلودگی‌های استالدهید (Acetaldehyde) نیز از جمله آلودگی‌های دیگر بازیافت PET است که به عنوان محصول فرعی در هنگام واکنش تخریب PET به وجود می‌آید [۱۰]. از جمله پایدارکننده‌هایی (Stabilizers) که برای کاهش تولید استالدهید به کار می‌روند، عبارتند از پارا آمینو بنزوئیک اسید و N-فنیل آنیلین [۱۱].

مشکلات دیگری که در هنگام بازیافت PET با آن برخورد می‌شود، استفاده از این بطری‌ها برای مصارف شویندگی یا سوخت است که حتی مقدار کمی از این مواد می‌تواند در هنگام استفاده مجدد از محصولات بازیافتی، سلامتی انسان را تحت تأثیر قرار دهد.

PET را با استفاده از روش‌های فیزیکی هم می‌توان بازیافت کرد. در این روش ابتدا باید بطری‌های PET از سایر بطری‌ها مانند PE، PVC و پلاستیک‌های دیگر جدا شود [۱۲]. پس از جدا کردن، باید آن را به پرک‌های کوچک تبدیل کرد تا فرایندپذیری راحت‌تر صورت گیرد [۱۰].

برای تمیز کردن زباله‌های الیاف پلی استر (PET Fiber Waste) آن‌ها را به مدت ۱ ساعت در محلول ۲ g/l Lentol FBOL جوشانده تا رنگ‌ها و آلودگی‌های روی آن پاک شود. سپس به ترتیب با محلول پاک‌کننده و آب گرم شسته و کاملاً خشک می‌شود [۱۳]. باید توجه کرد در صورتی که پرک‌ها کاملاً خشک نباشند امکان واکنش آبکافت وجود خواهد داشت که منجر به کاهش وزن مولکولی و افت خواص محصول خواهد شد.

از جمله مزیت‌های روش‌های بازیافت فیزیکی نسبت به بازیافت شیمیایی، ساده‌تر بودن بازیافت فیزیکی است. همچنین راه‌اندازی آن نیاز به سرمایه کمتری داشته و از لحاظ زیست محیطی نیز بهتر است.

از جمله مهم‌ترین معایب روش بازیافت فیزیکی، کاهش گرانی و حالت مذاب است که دلیل آن هم تخریب آبکافتی و گرمایی PET است. همچنان که اشاره شد به دنبال تخریب، افت خواص نیز به همراه خواهد بود. از جمله موادی که ممکن است در فرایند تخریب، اسید تولید کنند عبارتند از پلی وینیل کلرید (PVC)، پلی (۱-دی کلو اتن)، اتیلن وینیل استات (EVA)، کاغذ و چسب‌ها که اسید تولید شده به وسیله این مواد می‌توانند واکنش آبکافت را کاتالیست کنند [۱۴].

از معایب مهم دیگر روش بازیافت فیزیکی PET، می‌توان به تغییر رنگ ماده بازیافتی اشاره کرد که به اصطلاح به آن

یافته، به حدود ۱۰۰ می‌رسد. شرایط دمایی پلیمری شدن تراکمی ۲۸۰ تا ۲۹۰ °C است [۶].

در هنگام تهیه پلی اتیلن ترفتالات برای رسیدن به وزن‌های مولکولی بالا، باید ناخالصی‌هایی مانند استالدهید و اتیلن گلیکول آزاد و همچنین آبی که در هنگام واکنش تولید می‌شود، از محیط واکنش حذف شود. برای رسیدن به استحکام مکانیکی قابل قبول، وزن مولکولی باید بالا باشد. خلوص و وزن مولکولی بالا برای تولید محصولات بسته‌بندی مواد غذایی امری ضروری است.

از جمله کاتالیزگرهای معروف برای تهیه پلی اتیلن ترفتالات می‌توان به نمک‌های تیتانیم، ژرمانیم، کبالت، منگنز، روی و منیزیم اشاره کرد. برای تهیه پلی اتیلن ترفتالات از روش‌های دیگر هم استفاده کرد. برای مثال از واکنش ترفتالویل دی کلراید (Terephthaloyl Dichloride) با اتیلن گلیکول، پلی اتیلن ترفتالات تهیه می‌شود. این واکنش نسبت به واکنش ترفتالیک اسید با اتیلن گلیکول، آسان‌تر است ولی مشکل گرانی ترفتالویل دی کلراید نسبت به ترفتالیک و همچنین خطر کار با آن وجود دارد [۷].

تولید جهانی پلی استر در سال ۲۰۱۲ به ۵۵ میلیون تن رسید که این تولید بیشتر شامل پلی اتیلن ترفتالات بود [۸]. دو نوع محصول PET بیشترین استفاده را در بازار جهانی دارند که عبارتند از Fiber Grade PET و Bottle Grade PET. تفاوت اصلی این دو نوع، وزن مولکولی آن‌هاست، که ناشی از نوع کومونومرها، پایدارکننده‌ها و کاتالیزگرهای فلزی. از جمله آلودگی‌هایی که در هنگام بازیافت PET وجود دارد استیک اسید است که به وسیله پلی (وینیل استات) حاصل از تخریب در بطری‌های PET به وجود می‌آید و همچنین اسیدهایی که به واسطه چسب‌ها تولید می‌شوند مانند Rosin Acid و Abietic Acid و همچنین HCl که به واسطه PVC تولید می‌شود نیز از جمله آلودگی‌هایی هستند که در هنگام بازیافت پلی اتیلن ترفتالات مشکل‌ساز خواهند بود. اسیدهای تولید شده در هنگام بازیافت PET واکنش‌های قطع زنجیرهای پلیمری (Chain Scission) را انجام می‌دهند و روند انجام کار بازیافت را با مشکل مواجه خواهند کرد [۹].

همچنین آب باقی‌مانده در اثر شستن پرک‌ها (Flakes) ممکن است به دلیل واکنش آبکافت (Hydrolysis) موجب کاهش وزن مولکولی PET بازیافتی شود، که این هم به نوبه خود روی سایر خواص تأثیر می‌گذارد. از جمله مشکلات دیگر در مورد بازیافت PET آلودگی‌های رنگی است که

شد [۱۷]. واکنش آبکافت قلیایی PET در شکل ۴ نشان داده شده است.

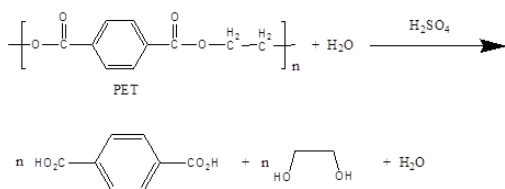
واکنش محلول‌هایی همچون سدیم ۲-متیل پروپان-۲-اولئات و اکشن محلول‌هایی همچون سدیم ۲-متیل پروپان-۲-اول (Sodium 2-Methyl Propan-2-Olate) در متیل پروپان-۲-ال (Methylpropan-2-ol)، سدیم ۱-متیل اتوکسید (Sodium 1-Methylethoxide) در پروپان-۲-ال (Propan-2-ol)، سدیم متیلات (Sodium Methylate) در متیل هیدرات (Methyl Hydrate) و سدیم اتانولات (Sodium Ethanolate) در اتانول (EtOH) را با PET در مقایسه با واکنش‌پذیری محلول سدیم هیدروکسید با PET بررسی کردند و نتیجه گرفتند که سدیم اتانولات در اتانول بیشترین واکنش‌پذیری را با PET دارد، این در حالی است که سدیم هیدروکسید کمترین واکنش‌پذیری را دارد [۱۸].

برای اینکه واکنش PET با NaOH سریع‌تر انجام شود می‌توان اتری مانند دی اتیل اتر یا تترا هیدرو فوران (THF) با الکلی مانند متانول یا اتانول را به مخلوط واکنش اضافه کرد. واکنش پلی اتیلن ترفتالات با سدیم هیدروکسید در حضور متانول در دمای °C ۶۰ با دی اتیلن اتر در ۴۰ دقیقه کامل می‌شود این در حالی است که در غیاب دی اتیلن اتر، واکنش حدود ۷ ساعت طول می‌کشد [۱۸].

در صورتی که از کاتالیزگر انتقال فاز (Phase Transfer Catalyst) برای واکنش آبکافت قلیایی PET استفاده شود در شرایط ساده‌تری مانند فشار ۱ atm و دمای زیر °C ۱۰۰ انجام می‌شود. هنگامی که از کاتالیزگر انتقال فاز برای واکنش آبکافت PET استفاده شود، بازده تولید ترفتالیک اسید قابل قبول (بیشتر از ۹۳٪) است [۲۰].

(ب) آبکافت اسیدی (Acidic Hydrolysis)

آبکافت اسیدی PET در شکل ۵ نشان داده شده است. آبکافت اسیدی نیز یکی دیگر از روش‌های آبکافت PET است که در این روش PET در حضور H_2SO_4 غلیظ (۱۴/۵ M) به ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول تبدیل می‌شود. این روش نیز به دلیل استفاده زیاد از H_2SO_4 غلیظ از لحاظ



شکل ۵. آبکافت اسیدی PET

زرد شدگی (Yellowing) می‌گویند که به دلیل واکنش‌های اکسایشی و شبکه‌ای شدن درون مولکولی (Intramolecular Cross-Linking) است.

۳ انواع روش‌های بازیافت شیمیایی PET

۳-۱ آبکافت (Hydrolysis)

این روش بازیافت شامل بازیافت زباله‌های PET به ترفتالیک اسید (TPA) و اتیلن گلیکول (EG) است [۱۵]. از جمله معایب روش آبکافت می‌توان به استفاده از فشار و دمای بالا اشاره کرد $P=1/7 \text{ MPa}$ و $T=225^\circ \text{C}$. همچنین برای اپلیمری شدن (Depolymerization) کامل مدت زمان زیادی لازم است. بنابراین این روش از لحاظ اقتصادی، مقرون به صرفه نیست.

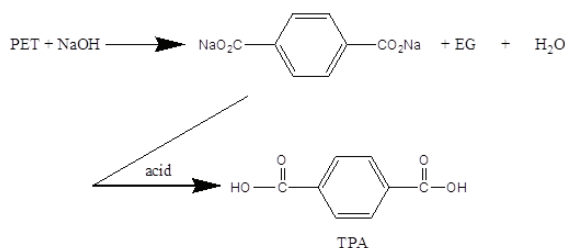
روش آبکافت می‌تواند به سه روش قلیایی (Alkaline)، اسیدی (Acidic) و خنثی (Neutral) انجام شود [۷].

(الف) آبکافت قلیایی (Alkaline Hydrolysis)

روش آبکافت قلیایی معمولاً در محلول‌های بازی از سدیم هیدروکسید (NaOH) یا پتاسیم هیدروکسید (KOH) انجام می‌شود (در غلظت تقریباً ۱۸ درصد وزنی) [۱۶]. زمانی که از نسبت وزنی ۱:۲۰ (PET:NaOH) و دمای حدود °C ۱۰۰ در حدود ۲ ساعت استفاده شد بهترین نتیجه در بازده حاصل



شکل ۳ انواع روش‌های بازیافت شیمیایی PET



شکل ۴ آبکافت قلیایی PET

استات روی (wt ۰/۰۵٪) انجام دادند و مشاهده کردند که دما و فشار نسبت به حالت قبلی کمتر شده‌اند؛ ولی بازده امید حاصل (ترفتالامید) ۸۷٪ بود [۲۳].

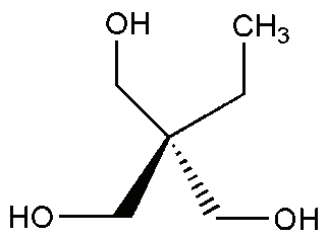
۳-۳ متانولیز (Methanolysis)

متانولیز یا الکلولیز (Alcoholysis) روش دیگر بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات است که در اثر واکنش PET و متانول (MeOH) در دما و فشار بالا (T=۱۸۰-۲۸۰ °C و P=۲-۴ MPa) انجام می‌شود. در واکنش تخریب PET به روش متانولیز او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات و اتیلن گلیکول ایجاد می‌شود که در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۰].

از کاتالیزگرهای رایج در واکنش الکلولیز PET، استات روی است که برای واکنش PET با ۲-(هیدروکسی متیل)-۲-اتیل پروپان-۱ او-۳-دی ال (شکل ۸) از آن استفاده شده است [۲۴]. مزیت روش الکلولیز نسبت به روش‌های دیگر، کیفیت محصول تولیدی یعنی او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات است که همانند ماده دست نخورده و بکر آن است. از جمله معایب روش الکلولیز، جداسازی محصولات واکنش یعنی الکل، اتیلن گلیکول و او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات است که هزینه زیادی لازم دارد که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۲۴].

۳-۴ گلیکولیز (Glycolysis)

روش چهارم بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات، گلیکولیز است. واکنش تخریب PET با گلیکول در شکل ۹ نشان داده شده است. گلیکولیز معمولاً توسط اتان-۱ او-۲-دی ال، دی هیدروکسی دی اتیل اتر، پروپان-۱ او-۲-دی ال و دی پروپیلن گلیکول انجام می‌شود [۲۵]. واکنش گلیکولیز PET معمولاً در حضور کاتالیزگر استری شدن تبدلی (Trans-Esterification Catalyst) انجام شده، باند استری شکسته می‌شود و گروه‌های هیدروکسیل جایگزین



شکل ۸ ساختار ۲-(هیدروکسی متیل)-۲-اتیل پروپان-۱ او-۳-دی ال

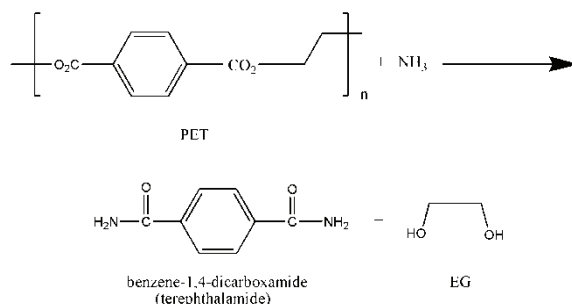
اقتصادی مقرون به صرفه نیست. در ضمن استفاده از اسید غلیظ برای مخزن واکنش مضر و باعث خوردگی مخزن می‌شود [۲۱].

ج) آبکافت خنثی (Neutral Hydrolysis)

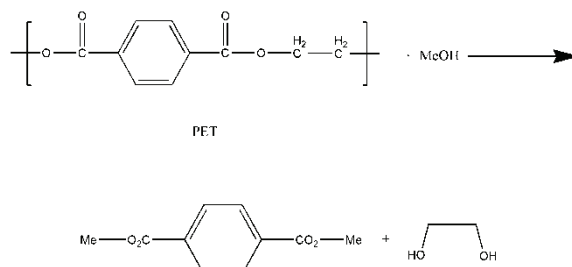
در این روش واکنش آبکافتی با استفاده از آب یا بخار آب انجام می‌شود. واکنش معمولاً در دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰ °C و فشار ۱ تا ۴ MPa انجام می‌شود. از جمله عیب اساسی این روش نسبت به دو روش دیگر (آبکافت قلیایی و اسیدی) خلوص کمتر آن است [۲۲].

۳-۲ آمونولیز (Ammonolysis)

یکی دیگر از روش‌های بازیافت شیمیایی زیاده‌های PET روش آمونولیز است که در این روش آمونیاک با پلی اتیلن ترفتالات در حضور اتان-۱ او-۲-دی ال واکنش می‌دهد و بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسامید و اتیلن گلیکول تولید می‌شود. واکنش مربوط در شکل ۶ نشان داده شده است. این واکنش در دمای ۱۸۰-۱۵۰ °C و در فشار ۲ MPa و در زمان ۱-۷ ساعت انجام می‌شود. خلوص امید حاصل بسیار بالا و نزدیک ۱۰۰٪ و بازده محصول بیشتر از ۹۰٪ گزارش شده است. همین واکنش PET + NH₃ در حضور اتیلن گلیکول را با نسبت ۱:۶ (PET : NH₃) در حضور کاتالیزگر



شکل ۶ آمونولیز پلی اتیلن ترفتالات (PET) [۲۳].

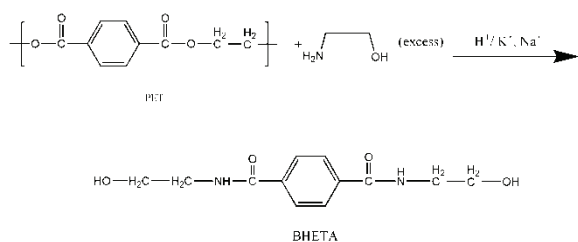


شکل ۷ متانولیز PET به او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات (دی متیل ترفتالات) و EG [۱۰].

آمینولیز PET را نشان می‌دهد و محصول ایجاد شده، بیس (۲-هیدروکسی اتیلن) ترفتالامید (BHETA) است. در این واکنش معمولاً از کاتالیزگرهایی مانند سدیم استات، استیک اسید سرد و پتاسیم سولفات استفاده می‌شود. Shukla و Harad واکنش آمینولیز PET را با اتانول آمین در حضور هر سه کاتالیزگر فوق انجام دادند و مشاهده کردند که وقتی از کاتالیزگر سدیم استات استفاده شود، بیشترین بازده (۹۱/۱٪) حاصل می‌شود [۱۳]. محصول به دست آمده (BHETA) را می‌توان برای تهیه پلی یورتان‌ها به کار برد. در روشی دیگر PET را با آلکیل آمین (R-NH₂) اضافی در دمای ۱۷۰ °C و فشار ۲ MPa در مدت زمان ۲ ساعت واکنش دادند و محصول N,N'-بیس آلیل ترفتالامید (N,N'-Bisallyl Terephthalamide) با دمای ذوب حدود ۲۱۸ °C به دست آمد. این محصول می‌تواند به عنوان عامل شبکه‌ای کننده برای پلی استرهای غیراشباع استفاده شود [۱۳]. Shukla و Harad پرکهای PET را با اتانول آمین اضافی واکنش دادند (دلیل استفاده از مقدار اضافی آمین برای این است که خود آمین نیز می‌تواند به عنوان کاتالیزگر عمل کند و سرعت واکنش را افزایش دهد). از کاتالیزگرهای سدیم استات، استیک اسید سرد و پتاسیم سولفات در غلظت‌های بین ۰/۳ تا ۱/۵٪ وزنی پلیمر استفاده شد و مشاهده شد که بیشترین بازده (۹۱/۱٪) در غلظت ۱ w/w٪ و با استفاده از کاتالیزگر سدیم استات به دست آمد. در صورتی که با استفاده از کاتالیزگر پتاسیم سولفات بازده قابل قبول (۸۷/۲٪) بود. این در حالی است که عدم استفاده از کاتالیزگر بازده واکنش تنها ۵۲٪ بود [۱۳].

۶ نتیجه‌گیری

یکی از مشکلات عمده روش گلیکولیز PET غیرعملی بودن آن به دلیل زمان طولانی واکنش، بازده کم، شرایط نامطلوب واکنش (دما و فشار بالا) و مشکل آلودگی است. محققان

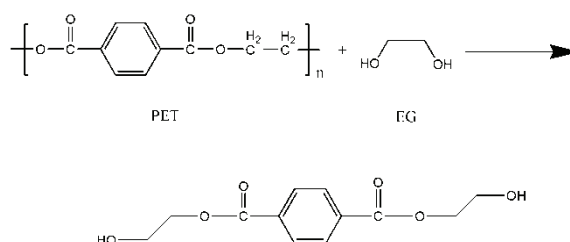


شکل ۱۰ آمینولیز PET در حضور اتانول آمین [۱۳].

می‌شوند [۷]. واکنش گلیکولیز PET در غیاب کاتالیزگر بسیار کند انجام می‌شود و تبدیل آن به بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ترفتالات یا BHET کامل انجام نمی‌شود [۲۶]. در واکنش گلیکولیز PET وقتی در محیط واکنش از حلالی مانند زایلن در حضور کاتالیزگر استات روی استفاده شود، بازده واکنش در مقایسه با حالتی که از حلال زایلن استفاده نشود خیلی بالاتر است. یکی از روش‌های دیگر گلیکولیز که از لحاظ زیست محیطی نیز مطلوب است و در آن از کاتالیزگر نیز استفاده نمی‌شود. واکنش PET با اتیلن گلیکول در دما و فشار بالای نقطه بحرانی EG است. در این روش در زمان نیم ساعت، بازده تبدیل به بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ترفتالات (BHET) به ۹۳/۵٪ می‌رسد که بازده قابل قبولی است اما یکی از عمده مشکلات آن استفاده از دما و فشار بالاست. (P=۱۵/۳ MPa و T=۴۵۰ °C). بنابراین این روش از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۲۷]. در روش دیگر گلیکولیز PET، به جای حرارت‌دهی با روش‌های رایج از تابش ریز موج (Microwave Radiation) استفاده شد، در این حالت تغییری در بازده محصول (BHET) مشاهده نشد و فقط زمان واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. (زمان واکنش از ۸ ساعت به ۳۵ دقیقه کاهش یافت) [۲۸]. در روشی دیگر واکنش PET با دی ال در حضور کاتالیزگر استات روی با مقدار ۰/۵ w/w٪ و با استفاده از حرارت‌دهی تابش ریز موج انجام شد و مشاهده شد که زمان واکنش در این شرایط نیز به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت (زمان واکنش از ۸ ساعت به نیم ساعت کاهش یافت) [۲۹].

۳-۵ آمینولیز (Aminolysis)

در این روش از بازیافت شیمیایی، در اثر واکنش PET با دی آمین، ترفتالامید (TPA) ایجاد می‌شود. شکل ۱۰ واکنش



شکل ۹ گلیکولیز PET بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ترفتالات (BHET) [۷].

PET بسیار حائز اهمیت است همچنان که اشاره شد از مواد حاصل از این روش محصولاتی با کارایی فوق العاده به دست می‌آید.

در روش آمینولیز اگر در مرحله اول، PET با دی آمین واکنش داده شود محصول به دست آمده، دارای انتهای آمینی است که در صورت واکنش با ایزوسیانات پلی اوره ایجاد می‌شود و در صورتی که PET با آلکانول آمین (مانند اتانول آمین) وارد واکنش شود محصولی با گروه انتهایی هیدروکسیل به دست می‌آید (که بیانگر این است که سرعت واکنش گروه آمینی با PET بسیار بالاتر از سرعت واکنش گروه هیدروکسیل با PET است)، ماده حاصل از روش آمینولیز که مشتقی از ترفتالامید است می‌تواند به عنوان زنجیر افزاینده، یا به عنوان نرم کننده برای PVC به کار رود. بنابراین از بازیافت شیمیایی PET و سپس واکنش آن با ماده‌ای دیگر می‌توان محصولاتی با ارزش افزوده بالا به دست آید.

پلی ال‌های حاصل از بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (معمولاً پلی‌ال‌هایی که از طریق گلیکولیز به دست می‌آیند) به طور مستقیم برای سنتز پلی یورتان‌ها، رزین‌های اپوکسی، وینیل استرها، رزین‌های پلی استر غیر اشباع، پلی استرهای اشباع، رنگ‌ها و به عنوان افزودنی‌ها برای کاربردهای گوناگون به کار می‌روند.

روش‌های جداگانه‌ای را برای حل مشکل بازیافت PET پیدا کرده‌اند ولی همه این روش‌ها، هم‌زمان قابل اعمال نیستند، همان‌طور که اشاره کردیم بازیافت PET با مشکلات زیادی روبرو است، در نتیجه این موضوع می‌تواند به عنوان فرصتی برای محققان باشد که کارایی و انجام‌پذیر بودن واکنش‌ها را بالا ببرند و همچنین کاتالیزگرهایی را استفاده کنند که انتخاب‌پذیری بالاتری داشته باشند. در روش آبکافت محصولی به دست می‌آید که دارای گروه انتهایی OH است که می‌توان آن را با ایزوسیانات واکنش داد و محصولات پلی یورتانی از آن به دست آورد، همچنین ترفتالیک اسیدی را که در این روش تولید می‌شود می‌توان برای پلیمری شدن مجدد PET به کار برد. در روش آمونولیز محصول به دست آمده دارای گروه‌های انتهایی آمینی است که می‌توان آن را با ایزوسیانات واکنش داد و محصول پلی اوره را از آن به دست آورد که کاربردهای بسیار وسیعی در کفپوش‌های صنعتی و پوشش‌های محافظتی با خواص عالی همراه با مقاومت شیمیایی، فیزیکی و حرارتی بسیار بالا دارد و به عنوان پوشش‌های بسیار عالی در برابر سایش از آن‌ها استفاده می‌شود. پلی اوره از لحاظ شیمیایی در برابر هر نوع آسیبی توسط مواد قلیایی، اسیدی و محصولات مشتق شده از نفت مقاوم است، همچنین پایداری باکتریایی دارد و سازگار با محیط‌زیست است، بنابراین روش آمونولیز کردن

مراجع

1. Caldicott R. J., "The Basics of Stretch Blow Molding PET Containers", *Plastics Engineering*, 55, 35-39, **1999**.
2. Awaja F., Pavel D., "Recycling of PET", *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477, **2005**.
3. Aharoni S.M., Sharma R.K., Szobota J.S., Vernick D.A., "Crystallinity of Pure and Nucleated PET", *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 2177-2186, **1983**.
4. Kumar V., Sonkawade R.G., Chakarvarti S. K., Singh P., Dhaliwal A.S., "Carbon Ion Beam Induced Modifications of Optical, Structural and Chemical Properties in PADC and PET Polymers", *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 652-658, **2012**.
5. Van Antwerpen F., Van Krevelen D. W., "Influence of Crystallization Temperature, Molecular Weight, and Additives on the Crystallization Kinetics of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Journal of Polymer Science*, 10, 2423-2435, **1972**.
6. Ravindranath K., Mashelkar R. A., "Polyethylene Terephthalate Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties.", *Chemical Engineering Science*, 41, 2197-2214, **1986**.
7. Sinha V., Patel M. R., Patel J. V., "PET Waste Management by Chemical Recycling: a Review", *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 8-25, **2010**.
8. Rogers M. E., Long T. E., Turner S. R., "Introduction to Synthetic Methods in Step-growth Polymers", Wiley-Interscience, New Jersey, 3, 1-16, **2003**.
9. Paci M., La Mantia F. P., "Influence of Small Amounts of Polyvinylchloride on the Recycling of Polyethyleneterephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, 11-14, 63, **1999**.
10. Scheirs J., "Polymer recycling: Science, Technology and Applications", *John Wiley & Sons Ltd, Journals, Baffins Lane, Chichester*, 591, 125-134, **1998**.
11. Villain F., Coudane J., Vert M., "Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization", *Polymer Degradation and Stability*, 49, 393-397, **1995**.
12. Gottesman R. T., "Separation of Poly (Vinyl Chloride) from Poly (Ethylene Terephthalate) and Other Plastics Using Automatic Sortation Devices", *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 57, 133-143, **1992**.
13. Shukla S. R., Harad, A. M., "Aminolysis of Polyethylene Terephthalate Waste", *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1850-1854, **2006**.
14. Pawlak A., Pluta M., Morawiec J., Galeski A., Pracella M., "Characterization of Scrap Poly (Ethylene Terephthalate)", *European polymer journal*, 36, 1875-1884, **2000**.
15. Giannotta G., Po R., Cardi N., Tampellini E., Occhiello E., Garbassi F., Nicolais L., "Processing Effects on Poly (Ethylene terephthalate) from Bottle Scraps.", *Polymer Engineering & Science*, 34, 1219-1223, **1994**.
16. Karayannidis G. P., Chatziavgoustis A. P., Achilias D. S., "Poly (Ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis", *Advances in Polymer Technology*, 21, 250-259, **2002**.
17. Vishvanath S., Narendra A., "Thermodynamic Studies of Depolymerization of Polyethylene Terephthalate (PET) Waste", *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences Section A : Chemical Sciences*, 4, 1980-1987, **2014**.
18. Oku A., Hu L. C., Yamada E., "Alkali Decomposition of Poly (Ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nonaqueous Ethylene Glycol: a Study on Recycling of terephthalic Acid and Ethylene Glycol", *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 595-601, **1997**.
19. Oku, A., L-C. Hu, E. Yamada. "Alkali Decomposition of Poly (Ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nonaqueous Ethylene Glycol: a Study on Recycling of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol", *Journal of Applied Polymer Science*

595-601, 63, **1997**.

20. Polk M. B., Leboeuf L. L., Shah M., Won C. Y., Hu X., Ding W., "Nylon 66, Nylon 46, and PET Phase-transfer-Catalyzed Alkaline Depolymerization at Atmospheric Pressure", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 38, 459-470, **1999**.

21. Carta D., Cao G., D'Angeli C., "Chemical Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis", *Environmental Science and Pollution Research*, 10, 390-394, **2003**.

22. Mandoki Jorge W., Depolymerization of Condensation Polymers, *US Pat. 4,605, 762*, **1986**.

23. Blackmon K. P., Fox D. W., Shafer S. J., Process for Converting Pet Scrap to Diamine Monomers, *US Pat. 4,973, 746*, **1990**.

24. Karayannidis G. P., Achilias D. S., "Chemical Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 128-146, **2007**.

25. Chiu S. J., Cheng W. H., "Thermal Degradation

and Catalytic Cracking of Poly (Ethylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, 63, 407-412, **1999**.

26. Chen J. W., Chen L. W., "The Glycolysis of Poly (Ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 35-40, **1999**.

27. Imran M., Kim B. K., Han M., Cho B. G., "Sub-and Supercritical Glycolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) Into the Monomer bis (2-hydroxyethyl) Terephthalate (BHET)", *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1686-1693, **2010**.

28. Pingale N. D., Shukla S. R., "Microwave Assisted Ecofriendly Recycling of Poly (Ethylene terephthalate) Bottle Waste", *European Polymer Journal*, 44, 4151-4156, **2008**.

29. Chaudhary S., Surekha P., Kumar D., Rajagopal C., Roy P. K., "Microwave Assisted Glycolysis of Poly (Ethylene terephthalate) for Preparation of Polyester Polyols", *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 2779-2788, **2013**.

واژه‌های کلیدی:

سامانه‌های تشکیل‌شونده درجا
دارورسانی
تبادل حلال
PLGA

سامانه‌های دارورسانی تشکیل‌شونده درجا

سعید بذرایلی^۱، حمید موبدی^{۲*}، آرزو مشاک^۲، احمد جمشیدی^۲

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه سامانه‌های نوین دارورسانی

۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، عضو هیئت علمی گروه سامانه‌های نوین دارورسانی

چکیده ...

سامانه‌های دارورسانی تشکیل‌شونده درجا اخیراً توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. کاشتنتی‌های دارورسانی پس از تزریق شکل می‌گیرند و مزایای بسیاری دارند که می‌توان به دارورسانی متمرکز، کاربرد آسان، فعالیت پایدار دارو، کاهش عوارض جانبی مرتبط با رسانش منظم و هم‌چنین بهبود سازگاری و راحتی بیمار اشاره کرد. همه اینها سبب شده که شرکت‌های بزرگ داروسازی دنیا، برای پیش بردن این نوع سامانه‌های دارورسانی گام‌های عظیمی بردارند و علاقه‌ی خود را به آن نشان دهند. عوامل مختلفی از قبیل دما، pH، یون‌ها، و تغییر حلال در این روش مورد بحث قرار گرفته است. در این مقاله تنها در خصوص شکل‌گیری سامانه‌ها به روش تبادل حلال پرداخته شده است. اشکال اصلی این نوع سامانه‌ها، رهائش اولیه یا انفجاری آنهاست. به همین منظور در اینجا به طور کامل در مورد عوامل تأثیرگذاری که بر روی رهائش انفجاری و سایر راهبردهای مختلف اصلاح که به منظور کاهش رهائش انفجاری استفاده می‌شوند بحث می‌شود. کارایی استفاده از حلال‌های زیست‌سازگار مختلف و همچنین زیست‌تخریب‌پذیری و پایداری فرمول‌بندی مورد بحث قرار می‌گیرد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

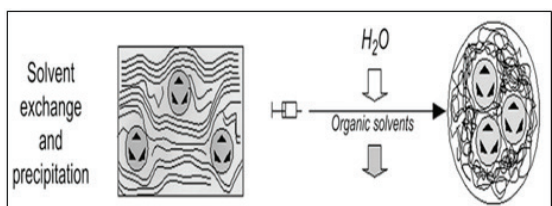
h.mobedi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

از دفع حلال و رسوب پلیمر. برای اولین بار سامانه‌های SPI توسط ریچارد دان و همکارش که در سال ۱۹۹۰ در Southern Research Institute مشغول به کار بودند به وجود آمد. در حقیقت این موسسه کارهای مقدماتی در ۱۹۸۰ به انجام رسانده بود، که روی گسترش سامانه‌های مخزنی SPI قابل تزریق برای معالجه بیماری‌های دندانی به کمک شیمی درمانی توجه داشت [۶].

۲ پلیمرهای مورد استفاده در سامانه‌های SPI

تعداد زیادی از پلیمرها به دلیل توانایی آن‌ها برای شکل‌گیری سامانه‌های دارو رسانی بر پایه SPI بررسی شده‌اند. پایداری فیزیکی و شیمیایی باید در انتخاب پلیمرها در نظر گرفته شود. این مسئله برای تولید سامانه‌های دارو رسانی پلیمری در مقیاس صنعتی الزامی است. تا حد زیادی پلیمرهای زیست تخریب پذیر سنتزی و زیست سازگار برای استفاده در SPI مورد توجه قرار گرفته‌اند. ویژگی برجسته این پلیمرها، غیر قابل حل بودن آن‌ها در آب است (یعنی طبیعت آب‌گریز آن‌ها) که امکان رسوب پلیمر و شکل‌گیری کاشتنی جامد را فراهم می‌کند [۷].



شکل ۱ تشکیل کاشتنی‌های SPI، تبادل حلال

سامانه‌های دارو رسانی کنترل شونده، توانایی تنظیم سرعت دارو رسانی، حفظ غلظت دارو در ناحیه درمانی برای مدت زمان طولانی و هدفمند کردن رسانش دارو را به بافت یا اندام خاصی دارند. از میان تعداد زیادی از سامانه‌های دارو رسانی کنترل شونده، سامانه‌های تشکیل شونده درجا، محبوبیت بسیار زیادی در طیف وسیعی از کاربردهای زیست پزشکی مانند ترمیم بافت، دارو رسانی، و Cell Encapsulation پیدا کرده است [۱].

قطعاً کار با این روش، این اجازه را می‌دهد که ماده‌ای با گرانی نسبتاً کم به بدن تزریق شود و سپس به شکل مخزنی شبه جامد، که می‌تواند رسانش دارو را برای مدت زمان طولانی در ناحیه درمانی نگه دارد جامد می‌شود [۲]. بسته به این که سازوکار تشکیل کاشتنی به چه شکل باشد، (In-Situ Forming) ISF می‌تواند به انواع مختلفی دسته‌بندی شود، از جمله سامانه‌های جدایی فازی (مثل سامانه‌های دارای پاسخ در مقابل حرارت، سامانه‌های با قابلیت تبادل حلال، و سامانه‌های حساس به pH)، سامانه‌های شبکه‌ای شونده (مثل سامانه‌های Photo-Initiated، شیمیایی یا فیزیکی)، و ژل‌های آلی (ارگانوزل) جامد شونده (مثل تغییر قابلیت حل شدن) [۳ و ۴]. از میان سامانه‌های مختلف در ISF ها، سامانه (Solvent Induced Phase Inversion) SPI مزایای بیشتری نسبت به دیگر انواع ISF دارد، به عنوان مثال: به وجود دمای بحرانی در سامانه‌های پاسخگو به دما، حضور یون در سامانه‌های حساس به بار و تغییر pH برای سامانه‌های حساس به pH در SPI ها برای شکل‌گیری کاشتنی نیازی نیست.

سامانه‌های SPI شامل پلیمر غیر محلول در آب هستند که در حلال آلی، محلول در آب و زیست سازگاری که دارو با آن ترکیب شده است حل می‌شود. هنگامی که این سامانه درون محیط آبی قرار می‌گیرد، حلال آلی از سامانه دفع می‌شود و آب به داخل سامانه نفوذ می‌کند. این تبادل حلال منجر به تغییر حالت از سل به ژل می‌شود که سبب رسوب پلیمر شده، کاشتنی شکل می‌گیرد، که به نوبه خود سرعت رهایش را کنترل می‌کند. (شکل ۱) [۵]. SPI با تعداد زیادی از عوامل مختلف در مقالات شناخته می‌شود، برای مثال (Non-solvent Induced Phase Inversion) NIPS، از بین بردن حلال، تبادل حلال، جدایی فازی مایع-مایع، تبادل حلال-ضد حلال، رسوب پس

۲-۱ حامل‌های پلیمری

پروفیل‌های رهایش مختلفی به دست آورند [۱۰]. در سامانه‌های بر پایه SPI شامل PLGA، برای رسانش تعداد گسترده‌ای از مولکول‌ها، از ریزمولکول‌های آب‌گریز یا آب‌دوست گرفته تا درشت‌مولکول‌های پروتئین- پپتید مثل Bupivacaine، Diltiazem، Leuprolideacetate، Busserelin acetate، Aspirin، N و Risperidone، ۱-altrexone، Fenretinide، Thymosin alpha و هورمون‌های رشد انسان استفاده می‌شود [۹].

۲-۲ حامل‌های غیر پلیمری

اخیراً حامل‌های زیست تخریب پذیر غیر پلیمری نیز در سامانه‌های دارورسانی بر پایه SPI در حال استفاده هستند. از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به ساکاروز استات ایزوبوتیرات (SAIB) اشاره کرد. SAIB از واکنش استری شدن ساکاروز با استیک انیدرید و ایزوبوتیریک انیدرید تولید می‌شود. این فرآورده مایع گرانبه شفاف با وزن مولکولی بالا است [۱۱]. SAIB پیش از این به عنوان پایدارکننده غذایی مورد استفاده قرار می‌گرفت. با این حال از مخلوط کردن SAIB با مقدار کمی (حدود ۱۵ تا ۳۰ درصد) از حلال‌ها، مثل N-متیل-۲-پروپیلدون (NMP)، تری استین یا اتانول، ژلی با گرانبه کم و قابل تزریق به دست می‌آید. همانند سامانه‌هایی که پلیمر در آن‌ها شرکت داشت، زمانی که SAIB به بافت تزریق می‌شود، حلال از ماتریس چسبنده و گرانبه به بیرون نفوذ می‌کند. از جمله مزایای این سامانه‌ها هزینه اندک مواد در مقایسه با PLGA و سادگی تولید آن است. با این حال رهایش انفجاری محسوسی اتفاق می‌افتد که علت آن تأخیر زمانی بین تزریق و شکل‌گیری کاشتنی است [۱۲].

۳ حلال‌های مورد استفاده در سامانه‌های SPI

در سامانه‌های SPI از حلال‌های آلی که زیست تخریب پذیر و محلول در آب هستند، استفاده می‌شود. حلال‌ها باید به طور موثری در پلیمر حل شوند و همچنین با آب و مایعات درون بدن امتزاج پذیر باشند. قطبیت حلال باید در حدی باشد که حداقل ۱۰ درصد در آب حل شود (جدول ۱) [۱۳]. گرانبه‌های حلال هم نقش بسیار مهمی در شکل‌گیری کاشتنی‌های SPI ایفا می‌کند. به عنوان مثال در حلال‌های با گرانبه بالا، دارو با پلیمر تا حدود ۳۰ درصد ترکیب می‌شوند، و می‌توانند موجب دشواری‌هایی در زمان تزریق با سرنگ‌های نازک شوند. بنابراین گرانبه‌ها باید در محدوده‌ای قرار داشته باشد که برای تزریق مناسب باشد. قدرت حلال استفاده شده و میل آن به ترکیب با آب مستقیماً

پلیمرهای سنتزی، غیر قابل حل در آب، زیست تخریب پذیر یا زیست تخریب ناپذیر به طور معمول در سامانه‌های SPI استفاده می‌شوند. سامانه‌های زیست تخریب ناپذیر برای بیرون آوردن کاشتنی شکل گرفته از محل تزریق، به عمل جراحی نیاز دارند. به عنوان مثال استفاده از سامانه‌های زیست تخریب ناپذیر در درمان بیماری‌های شبکیه و عمل جراحی بعد از آن (برای بیرون آوردن کاشتنی) دارای عوارض جانبی هستند که با هم در ارتباط هستند. (به عنوان مثال تشکیل آب مروارید) [۸].

در مقابل، پلیمرهای زیست تخریب پذیر در بین عموم محبوبیت زیادی به عنوان کاشتنی تخریب شونده با تولید کردن محصولات غیر سمی مثل دی‌اکسیدکربن و آب پیدا کرده است. پلیمرهای زیست تخریب پذیر که به طور رایج در سامانه‌های SPI استفاده می‌شوند از پلی هیدروکسی اسید، پلی انیدرید و خانواده پلی ارتواسترها هستند. استرهای آلیفاتیک از خانواده پلی-آلفا-هیدروکسی اسید از قبیل پلی گلاکولیک اسید، پلی لاکتیک اسید، و PLGA که کوپلیمری از PGA و PLA است، بیشتر از بقیه رایج هستند. poly(lactide-ε-caprolactone)، poly(acrylic acid) co-caprolactone و مشتقات آن مثل PMA، PEG نیز قابلیت استفاده در سامانه‌های SPI را دارند [۹].

PLGA و PLA رایج‌ترین پلیمرها در ساختار سامانه‌های SPI هستند. PLGA تاریخچه طولانی در کاربردهای پزشکی دارد و در نخستین تلاش‌هایی که توسط Dunn و همکارانش انجام گرفت شرح داده شد [۶].

این کوپلیمر همچنین برای استفاده در فرآورده‌های تزریقی از سازمان غذا و دارو آمریکا تأییدیه دارد. دمای انتقال شیشه‌ای این کوپلیمر بالاتر از دمای فیزیولوژیک ۳۷ درجه است و این موضوع را می‌رساند که پیکربندی زنجیر سفت دارد، بنابراین مقاومت مکانیکی خوبی در دمای محیط دارد.

جمشیدی و همکارانش مشاهده کردند زمانی که نسبت مونومر لاکتیک اسید کاهش می‌یابد، Tg کاهش می‌یابد. در دسترس بودن PLGA در انواع مختلف تجاری از قبیل نسبت لاکتاید به گلاکولاید و وزن مولکولی، محبوبیت استفاده از آن را افزایش داده است، چراکه این قابلیت‌ها به محققان اجازه می‌دهد که

۴ سازوکارهای مختلف تشکیل کاشتنی‌های SPI

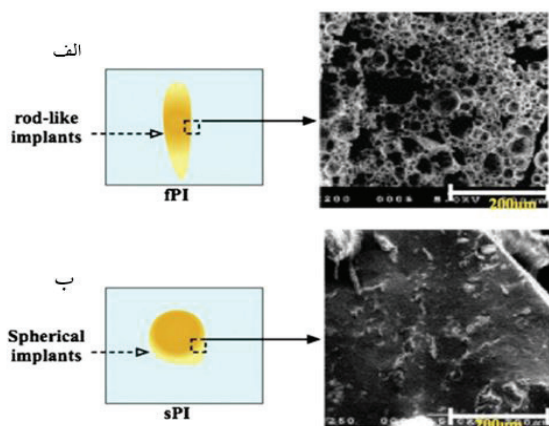
به دو سازوکار کلی برای تشکیل کاشتنی‌های SPI اشاره شده است. این دو سازوکار در سرعت وارونگی فازی متفاوت هستند. به عنوان مثال تزریق سریع SPI موجب تشکیل کاشتنی‌هایی به شکل میله‌ای می‌شود. این در حالی است که در صورت تزریق آهسته، کاشتنی‌های کروی شکل به وجود می‌آید [۱۶].

۴-۱ کاشتنی‌های با شکل گیری سریع (fPI)

سامانه‌هایی که تحت عنوان سامانه‌های شکل گیری سریع کاشتنی (در حدود ثانیه تا دقیقه) وجود دارند، منجر به تشکیل کاشتنی به صورت غشای نازک و متخلخل می‌شوند (شکل ۲-الف). این تغییر شکل به خاطر ماهیت قوی و آب‌دوست حلال است. وقتی که میل به ترکیب حلال با ضد حلال زیاد می‌شود، سرعت تغییر فاز از سل به ژل نیز افزایش می‌یابد. سامانه‌های fPI دارای گراندروی کم و در نتیجه نیازمند نیروی کمتری برای تزریق هستند. این سامانه‌ها همچنین زیست سازگاری بهتری به دلیل طبیعت آب‌دوست حلال‌ها دارند [۱۷].

۴-۲ کاشتنی‌های با شکل گیری آهسته (SPI)

نوع دیگری از سامانه‌ها، کاشتنی‌های با شکل گیری آهسته (از چند ساعت تا چند روز) هستند. حلال‌های مورد استفاده در این سامانه‌ها دارای ماهیت ضعیف‌تر و آب‌گریز هستند. بنابراین تشکیل کاشتنی و ژل شدن با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد. بر خلاف سامانه‌های fPI، کاشتنی همگنی با تعداد



شکل ۲ تصویر SEM، (الف) کاشتنی‌های fPI و (ب) کاشتنی‌های SPI.

جدول ۱- ویژگی‌های حلال‌های رایج مورد استفاده در تهیه SPI. اطلاعات از Sigma-Aldrich گرفته شده است.

حلال	نوع	مشخصه فیزیکی	حلالیت در آب (گرم/لیتر)	Tm (°C)	Tb (°C)
NMP	* HP	مایع بی‌رنگ	کاملاً امتزاج-پذیر	-۲۴	۲۰۲
DMSO	HP	مایع بی‌رنگ	کاملاً امتزاج-پذیر	۱۹	۱۸۹
Triacetin	** HO	مایع بی‌رنگ	۶۱/۲	۳	۲۵۸ ۲۶۰
Ethyl benzoate	HO	مایع بی‌رنگ	انحلال محدود	-	۲۱۲
Benzyl benzoate	HO	مایع بی‌رنگ	۱۵/۴	۲۰	۳۲۳ ۲۳۴
Benzyl alcohol	HP	مایع بی‌رنگ	۳۳	-۱۳	۲۰۳ ۲۰۵
PEG500 DME	HP	مایع قهوه‌ای روشن	کاملاً امتزاج-پذیر	-۲۳	>۲۵۰

* آب‌دوست ** آب‌گریز

با ماهیت وارونگی فازی و شکل گیری کاشتنی رابطه دارد. به عنوان مثال، حلال‌هایی که میل به ترکیب شدن زیادی با آب دارند وارونگی فازی سریع از خود نشان می‌دهند (fPI)، به عنوان مثال حلال‌های NMP و DMSO در این دسته قرار دارند. حلال‌های آب‌گریز، وارونگی فازی آهسته‌ای دارند (SPI)، مانند اتیل بنزوات و تری استین. تحقیقات نشان داده حلال‌هایی که قابلیت انحلال در آب آن‌ها زیر ۷٪ وزنی باشد، منجر به آزاد سازی آهسته‌تر دارو می‌شوند، چراکه جذب آب کمتری دارند [۱۴].

در مقالات، حلال‌های مختلفی در تهیه SPI استفاده شده است، اما با این حال در سامانه‌های SPI به طور رایج از NMP و DMSO استفاده می‌کنند و این هم به خاطر خواص دارویی آن‌ها نسبت سایر حلال‌ها است. تحقیقات برای یافتن حلال‌های جدید برای استفاده در SPI در حال انجام است که عوامل مختلفی در آن دخیل هستند، از جمله آن‌ها می‌توان به حلالیت پلیمر، میزان سمیت، پایداری، زیست سازگاری و ... اشاره کرد [۱۵].

تغییر فاز در کاشت‌نی‌های SPI می‌شود. همین مسئله سبب می‌شود که سرعت رهایش کاهش پیدا کند.

• گروه‌های انتهایی پلیمر: وقتی از پلیمرها در سامانه‌های SPI استفاده می‌کنیم، گروه‌های عاملی انتهایی نقش بسیار مهمی را در پروفیل رهایش ایفا می‌کنند.

• نسبت مونومرها: کوپلیمرهایی مثل PLGA در سامانه‌های SPI استفاده گسترده‌ای دارند، به منظور بهینه کردن و اصلاح رهایش، این امکان وجود دارد که نسبت مونومرها در پلیمر را تغییر دهیم. PLGA کوپلیمری است که از مونومر لاکتیک اسید و گلاکولیک اسید تشکیل شده است و این امکان وجود دارد که با تغییر دادن ترکیب درصد این دو مونومر، خواص متفاوتی در این کوپلیمر به وجود آوریم. طبق مطالعات انجام شده، کشتش آب به درون سامانه با کاهش تعداد مونومرهای لاکتیک اسید و درعین حال افزایش مونومرهای گلاکولیک اسید افزایش می‌یابد. این مسئله به خاطر این است که پیوندهای استری برای تبدیل شدن به گروه‌های متیل در لاکتیک اسید، بیشتر در دسترس قرار می‌گیرند.

به عنوان مثال PLGA که شامل ۸۵ درصد لاکتیک اسید و ۱۵ درصد گلاکولیک اسید است، تقریباً ظرف مدت ۵ ماه تخریب می‌شود، ولی PLGAی که حاوی ۵۰ درصد از هر کدام از مونومر هاست، به طور تقریبی به زمانی در حدود ۲ ماه برای تخریب در محیط آب دوست نیاز دارد.

• بلورینگی پلیمر: بیشتر مطالعات در زمینه رهایش از سامانه‌های تزریقی SPI، بروی پلیمرهای آمورف نظیر PLGA انجام می‌گیرد. سامانه تزریقی که از پلیمر بلوری شونده استفاده می‌کند باید در ابتدا به صورت آمورف باشد تا در هنگام تزریق مشکلی را به وجود نیارد و به راحتی تزریق شود، همچنین پس از تزریق به سرعت، بلوری شود [۲۰-۲۲].

• افزودنی‌ها: افزودنی‌ها بیشتر به عنوان اصلاح‌کننده الگوی رهایش مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما مزیت‌های دیگری از جمله چسبندگی زیستی خوبی نیز دارند. به عنوان مثال، پلی وینیل پیرولیدون با افزایش سرعت شکل‌گیری سامانه موجب اصلاح نرخ رهایش دارو می‌شود. کمک حلال‌هایی که امتزاج‌پذیری کمی با آب دارند، (همانند گلیسرول، اتیل هپتانوات، تری‌استین) به شکل‌گیری تعداد کمتری حفره در کاشت‌نی کمک می‌کنند در نتیجه، نرخ رهایش دارو و رهایش انفجاری کاهش می‌یابد [۲۳].

• دارو: از داروهای مختلفی در تهیه این سامانه‌ها استفاده می‌شود. برای رهایش بهتر دارو، مطالعه بر روی مشخصات

محدودی از حفرات تشکیل می‌دهند (شکل ۲-ب). تخلخل کم موجب می‌شود که رهایش دارو از این کاشت‌نی‌ها با سرعت کمتری نسبت به سامانه‌های fPI اتفاق بیفتد، همچنین رهایش انفجاری هم کاهش می‌یابد [۱۷].

۵ رهایش برون‌نی در سامانه‌های SPI

قابلیت سامانه‌های SPI در رهایش پایدار سبب شده که تحقیقات بسیار زیادی در این زمینه انجام گیرد. با تزریق در محیط آبی، سامانه به شکل کاشت‌نی پلیمری که رهایش دارو را در مدت زمان تعریف شده انجام می‌دهد در می‌آید. برای رهایش دارو از سامانه‌هایی که بر پایه PLGA هستند، سه روش اصلی وجود دارد که عبارتند از:

• انتقال از طریق مجاری پر شده از آب

• انتقال از طریق پلیمر

• انتقال از طریق انحلال پلیمرهای محصور شده

پروتئین‌ها و پپتیدها از طریق حفره‌های پر از آب آزاد می‌شوند. چرا که این مولکول‌ها دارای ماهیت آب‌دوست و اندازه بزرگ هستند و مولکول‌های آب‌گریز از طریق فاز پلیمری آزاد می‌شوند [۱۸].

رهایش طولانی مدت دارو از سامانه، از سینتیک درجه صفر تبعیت می‌کند. به طور کلی پروفیل رهایش دارو از کاشت‌نی‌های SPI را می‌توان در فرآیندی سه مرحله‌ای تشریح کرد:

• رهایش انفجاری و ناگهانی دارو به مدت زمانی که دارو تزریق می‌شود و طول می‌کشد تا کاشت‌نی شکل بگیرد نسبت داده می‌شود.

• نفوذ آهسته که رهایش مولکول‌های داروی حبس نشده در ماتریس را تسهیل می‌کند.

• تخریب ماتریس پلیمری که سبب می‌شود وزن مولکولی پلیمر به پایین‌ترین حد بحرانی خود برسد. همچنین فرسایش یا تخریب سبب می‌شود رهایش سریع در پروفیل اتفاق بیفتد.

سرعت رهایش دارو را می‌توان به عواملی چون وزن مولکولی پلیمر، غلظت محلول پلیمری، افزودنی‌های سامانه و آب‌دوست یا آب‌گریز بودن حلال و محلول نسبت داد [۱۹]. چند مورد از عوامل تأثیرگذار بر رهایش در سامانه‌های ISF عبارتند از:

• وزن مولکولی پلیمر: هرچه وزن مولکولی بیشتر باشد، رهایش از سامانه‌های SPI سخت‌تر انجام می‌گیرد.

• غلظت پلیمر: افزایش غلظت پلیمر سبب کاهش سرعت

هستند، چرا که این زیست تخریب پذیری موجب می شود که کاشتنی شکل گرفته کم کم تجزیه شده، نیازمند عمل جراحی برای خارج کردن از بدن نباشد. بیشتر کاشتنی های پلیمری، زیست تخریب پذیرند. تخریب پلیمرها به دو روش آبکافت یا اکسایش انجام می شود. تخریب با سازوکار آبکافت، فرایند نسبتاً سریعی است که برخی عوامل از جمله pH محیط، نوع پیوندهای شیمیایی، درصد ترکیب کوپلیمر، نوع دارو و کشش آب به داخل بر آن تأثیرگذارند. تخریب به روش اکسایش به خودی خود، فرایندی آهسته است. علاوه بر سازوکار تخریب کاشتنی، عوامل دیگری چون آب دوستی یا آب گریزی، پایداری، واکنش پذیری و رفتار تومری نیز نقش بسیار مهمی در زیست تخریب پذیری کاشتنی ها ایفا می کنند. همچنین باید خواص فیزیکی - شیمیایی پلیمر را هم در نظر بگیریم (مانند وزن مولکولی، PDI، دمای ذوب)، به علاوه می بایست به ریخت شناسی کاشتنی شکل گرفته هم توجه خاصی داشت.

در جدول ۲ برخی از خواص فیزیکی - شیمیایی پلیمرهای رایج در سامانه های SPI نشان داده شده است. پلی استرها دارای نیمه عمر تقریبی در حدود ۳/۳ سال هستند و با سازوکار آبکافت تخریب می شوند [۲۱].

۸ زیست سازگاری کاشتنی های SPI

بی خطر بودن این سامانه ها به دلیل این که در بدن استفاده می شوند، بیشترین اهمیت را دارد. فرهنگ لغت پزشکی Dorland، تعریف بی خطر بودن را اینگونه بیان می کند: "میزان کیفی نداشتن اثر سمی یا مضر در سامانه های زیستی." چون در سامانه های SPI از ترکیبات مختلفی استفاده می شود، زیست سازگاری باید هم برای تک تک اجزا و هم برای کل مجموعه بررسی شود [۲۶].

به عنوان مثال از پلیمر PLGA بیش از ۳۰ سال است که با نام های تجاری Dexon® و Vicryl® برای نخ بخیه استفاده می شود و زیست سازگاری و امنیت بسیار درخشانی نیز نشان داده است. این پلیمر درون بدن توسط آب و دی اکسید کربن تخریب می شود و توسط سامانه متابولیک بدن دفع می شود [۲۷].

دارو نظیر وزن مولکولی، حلالیت و اندازه ذرات در مطالعات قبل از تهیه SPI، الزامی است. داروهای آب دوست رهایش سریع تری نسبت به داروهای آب گریز نشان می دهند. نفوذ داروهای آب گریز می تواند از نفوذ آب به درون کاشتنی ممانعت به عمل آورد، بنابراین رهایش دارو آهسته تر صورت می گیرد. داروهای اسیدی یا طبیعی ممکن است در زمان رهایش به شکل بلور رسوب کنند. از سوی دیگر داروهای پایه ای برهم کنش یونی قوی با پلیمرهای دارای گروه انتهایی کربوکسیل ایجاد می کنند. بنابراین فرسایش فاز زمینه تحت تأثیر قرار می گیرد. هر دارو بسته به ماهیت شیمیایی یا مقدار آن در سامانه ممکن است سبب کاهش یا افزایش تخریب پلیمر شود. به عنوان مثال، رهایش انفجاری بیشتر و بارگذاری کمتر در داروهای آب دوست نسبت به آب گریز مشاهده شده است که نشان می دهد آب گریزی دارو می تواند سبب کاهش رهایش انفجاری شود. ترکیب دارو با بتا-سیکلو دکسترین موجب کاهش رهایش انفجاری اولیه می شود. به علاوه، به علت تخلخل زیاد سامانه، و آب گریزی PLGA سامانه حاوی مقادیر بیشتر از بتا-سیکلو دکسترین رهایش داروی بیشتری نشان داد [۲۴].

۶ پایداری سامانه های SPI

محصولات دارویی برای اینکه در سراسر دنیا وارد فروشگاه ها شوند، نیازمند انجام آزمون های بسیار جدی در زمینه پایداری هستند. ضد حلال هایی هم که در سامانه های SPI استفاده می شوند، از این قضیه مستثنا نیستند. SPI از تعداد زیادی از اجزا تشکیل شده است که هر کدام از آن ها می توانند نقش بزرگی در پایداری و کارایی سامانه داشته باشند. مسئله اصلی، پایداری پلیمر و زیست سازگاری حلال و دارو است. علاوه بر این، افزودنی های سامانه نیز نقش مهمی در مسئله پایداری دارند [۲۵].

۷ زیست تخریب پذیری سامانه های SPI

کاشتنی های تزریقی به جهت این که نیاز به هیچ گونه عمل جراحی برای دارورسانی ندارند بسیار سودمند هستند. زیست تخریب پذیری کاشتنی ها هم به همین اندازه مهم

سرطان پروستات به صورت زیر پوستی استفاده می‌شود و از داروی لوپرولاید در آن استفاده شده است. سامانه‌های بر پایه جدایی فازی از روش خروج حلال، کاربرد زیادی در رسانش داروها از ریزمولکول‌ها (همانند لیدوکائین، آسپرین) تا پپتیدها و پروتئین‌ها دارند.

فناوری **Atrigel®** که توسط دان و همکارانش معرفی شد، پلیمر را به صورت محلول در حلال آلی که با آب امتزاج پذیر باشد قرار می‌دهد. حلال‌ها شامل N-متیل-۲-پیرولیدون، دی متیل سولفوکساید، پروپیلن گلیکول، استون، تترا هیدروفوران، ۲-پیرولیدون، اتیل استات، گلیکوفورول و یا پلی اتیلن گلیکل با وزن مولکولی کم هستند. در جدول ۳، تعدادی از فرآورده‌های تجاری و کاربرد آن‌ها نشان داده شده است [۲۸].

جدول ۳- فرآورده‌های تشکیل شونده درجا تجاری شده یا در حال توسعه

وضعیت فرآورده	شرکت	دارو	محصول	روش تشکیل سامانه
FDA	Sanofi-Aventis	لوپرولاید استات	Eligard® (Atrigel® technology)	جدایی فازی در اثر تبادل حلال
FDA	Tolmar	داکسی سایکلین	Atridox® (Atrigel® technology)	
NDA	Durect	بوپرواکائین	POSIDUR™ (SABER™ technology)	
فاز ۱	Durect	ریسپریدون	Relday™ (SABER™ technology)	القاء حرارتی
فاز ۲	BTG	پاکلیتاکسل	Oncogel® (ReGel® technology)	

۱۰ نتیجه گیری

نیاز به سامانه‌های نوین دارو رسانی همچنان رو به افزایش است. مزایای رهایش دارو، روش‌های استفاده و همچنین مقبولیت توسط بیمار، به عنوان نیروی محرکه

جدول ۲- خواص برخی از پلیمرهای رایج در سامانه‌های SPI.

پلیمر	Tm (°C)	Tg (°C)	زمان تخریب (ماه)	نوع و محصول تخریب
PGA	۲۳۰-۲۲۵	۴۰-۳۵	۶-۱۲	آبکافت- GA
PLA	۱۷۸-۱۷۳	۶۵-۶۰	>۲۴	آبکافت- L-LA
Poly (D,L lactic acid)	آمورف	۶۰-۵۵	۱۲-۱۶	آبکافت- D,L LA
PLGA (۱۵/۸۵)	آمورف	۵۵-۴۵	۱-۶	آبکافت- D,L GA و LA
PCL	۶۳-۵۸	۶۰-۶۵	>۲۴	آبکافت- کاپوریک اسید
PPF	آمورف	*۳۱/۹	چندین ماه	آبکافت- فوماریک اسید و پروپیلن گلیکول
PLEC	-	-	هفته‌ها تا ماه‌ها	آبکافت- CL و D,L LA
PEC	-	-	هفته‌ها تا ماه‌ها	اکسایش- اتیلن کرینات

* برای وزن مولکولی بی‌نهایت.

زمانی که از زیست‌سازگاری سامانه‌های تشکیل شونده در محل صحبت می‌شود، حلال‌های آلی به عنوان مهم‌ترین جزء در ایجاد مشکل به شمار می‌آیند. NMP و DMSO رایج‌ترین حلال‌های آلی مورد استفاده در سامانه‌های تشکیل شونده در محل هستند و هر دوی آن‌ها سمیت سامانه‌ای کمی دارند. برای حلال NMP میزان دوز مجاز LD_{۵۰} برای موش، بالای ۴ گرم/کیلوگرم و برای حلال DMSO، این مقدار برابر ۱۲ گرم/کیلوگرم است [۹].

۹ فرآورده‌های تجاری

از میان روش‌های مختلف ایجاد سامانه‌های تشکیل شونده در محل، روش تبادل حلال تاکنون در اکثر فرآورده‌های تجاری به کار رفته است. به عنوان مثال، محصول **Atridox®** که برای رسانش داروی داکسی سایکلین برای دندان استفاده می‌شود. همچنین فرآورده **Eligard®** که به منظور درمان

آن‌ها شده است. محققان و همچنین شرکت‌های داروسازی هم اکنون بر توسعه استفاده از سامانه‌های پلیمری ترکیبی متمرکز شده اند که می‌تواند نقش بسیار مهمی در طراحی سامانه‌های مختلف با کارکردهای متفاوت و نیز افزایش مدت زمان رهایش دارو داشته باشد. با این وجود هنوز تعداد اندکی از محصولات بر پایه این سامانه‌ها به بازار معرفی شده است و پیش‌بینی می‌شود در چند سال آینده رشد زیادی را در این زمینه شاهد باشیم.

قوی برای رشد روز افزون این سامانه‌ها به شمار می‌آید. سامانه‌های تشکیل‌شونده در محل برتری‌های زیادی نسبت به سامانه‌های بر پایه میکروکره دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به سهولت در تولید، زیست سازگاری، الگوی رهایش دلخواه و همچنین قابلیت استفاده از داروهای آب‌گریز و آب‌دوست، پروتئین‌ها و پپتیدها اشاره کرد. همچنین زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری پلیمرهای مورد استفاده در این سامانه‌ها از یک سو و زیست سازگاری حلال‌های آلی مورد استفاده از سوی دیگر باعث اهمیت

مراجع

- Lendlein A., Shastri V.P., "Stimuli-Sensitive Polymers", *Adv. Mater.* 22, 3344–3347, **2010**.
- Hatefi A., Amsden B., "Biodegradable Injectable in-situ Forming Drug Delivery Systems", *J. Control. Release* 80, 9–28, **2002**.
- Abashzadeh S., Dinarvand R., Sharifzadeh M., Hassanzadeh G., Amini M., Atyabi F., "Formulation and Evaluation of an In-situ Gel Forming System for Controlled Delivery of Triptorelin Acetate", *Eur. J. Pharm. Sci.* 4, 514–521, **2011**.
- Gil E., Hudson S., "Stimuli-Responsive Polymers and Their Bio Conjugates", *Prog. Polym. Sci.* 29, 1173–1222, **2004**.
- Renard P., Jordan O., Faes A., Petri-Fink A., Hofmann H., Ru D., Bosman F., "The In-vivo Performance of Magnetic Particle-Loaded Injectable, In-situ Gelling, Carriers for The Delivery of Local Hyperthermia", *Biomaterials* 31, 691–705, **2010**.
- Dunn R.L., English J.P., Cowsar D.R., Vanderbilt D.P., "Biodegradable in-Situ Forming Implants and Methods of Producing the Same", *US Patents* 4,938,763, **1990**.
- Matschke C., Isele U., Van Hoogevest P., Fahr A., "Sustained-Release Injectable Formed In-situ and Their Potential Use for Veterinary Products", *J. Control. Release* 85, 1–15, **2002**.
- DesNoyer J.R., McHugh A.J., "Role of Crystallization in The Phase Inversion Dynamics and Protein Release Kinetics of Injectable Drug Delivery Systems", *J. Control. Release* 70, 285–294, **2001**.
- Thakur RR, McMillan HL, Jones DS. "Solvent Induced Phase Inversion-Based In-situ Forming Controlled Release Drug Delivery Implants", *J. Control. Release* 176, 8–23, **2014**.
- Jamshidi K., Hyon S.-H., Ikada Y., "Thermal Characterization of Poly Lactides", *Polymer* 29, 2229–2234, **1988**.
- Lee J., Jallo G.I., Penno M.B., Gabrielson K.L., Young G.D., Johnson R.M., Rampersaud C., Carson BS., Guarnieri M., "Intracranial Drug-Delivery Scaffolds: Biocompatibility Evaluation of Sucrose Acetate Isobutyrate Gels", *Toxicol. Appl. Pharma-*

col. 215, 64–70, **2006**.

12. Lin X., Yang S., Gou J., Zhao M., Zhang Y., Qi N., He H., Cai C., Tang X., Guo P., “A Novel Risperidone- Loaded SAIB-PLGA Mixture Matrix Depot with a Reduced Burst Release: Effects of Solvents and PLGA on Drug Release Behaviours In-vitro/ In-vivo”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23,443–455, **2012**.

13. Dunn R.L., English J.P., Cowsar D.R., Vanderbilt D.D., “Biodegradable In-situ Forming Implants and Methods of Producing the Same”, *US Patent* 5,278,202, **2004**.

14. Brodbeck K.J., Gaynor-Duarte A.T., Shen T., “Gel Composition and Methods”, *US Patent* 6,130,200, **2000**.

15. Chern R.T., Zingerman J.R., “Liquid Polymeric Compositions for Controlled Release of Bio Active Substances”, *US Patent* 10/753,724, **2004**.

16. Schoenhammer K., Petersen H., Guethlein F., Goepferich A., “Poly (Ethylene Glycol)500 Dimethyl Ether as Novel Solvent for Injectable In-situ Forming Depots”, *Pharm.Res.* 26, 2568–2577, **2009**.

17. Raman C., McHugh A.J., “A Model for Drug Release from Fast Phase Inverting Injectable Solutions”, *J. Control. Release* 102, 145–157, **2005**.

18. Fredenberg S., Wahlgren M., Reslow M., Axelson A., “The Mechanisms of Drug Release in Poly (Lactic-co-Glycolic Acid)- Based Drug Delivery Systems- A Review”, *Int. J. Pharm.* 415, 34–55, **2011**.

19. Zare M., Mobedi H., Barzin J., Mivehchi H., Jamshidi A., Mashayekhi R., “Effect of Additives on Release Profile of Leuprolide Acetate in An In-situ Forming Controlled- Release System: In-vitro Study”, *J. App. Polym. Sci.* 107, 3781–3787, **2008**.

20. Omelczuk M.O., McGinity J.W., “The Influ-

ence of Polymer Glass Transition Temperature and Molecular Weight on Drug Release from Tablets Containing Poly (DL-Lactic Acid)”, *Pharm. Res.* 9, 26–32, **1992**.

21. Göpferich A., “Polymer Degradation and Erosion: Mechanisms and Applications”, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 42, 1–11, **1996**.

22. Miyajima M., Koshika A., Okada J., Ikeda M., Nishimura K., “Effect of Polymer Crystallinity on Papaverine Release from Poly (L-Lactic Acid) Matrix”, *J. Control. Release* 49, 207–215, **1997**.

23. Juvekar S., Kathpalia H., “Solvent Removal Precipitation Based In-situ Forming Implant for Controlled Drug Delivery in Periodontitis”, *J. Control. Release.* **2017**.

24. Rahimi M., Mobedi H., Behnamghader A., In-situ Forming Poly (Lactic Acid-co-Glycolic Acid) Implants containing Leuprolide Acetate/ β -cyclodextrin Complexes: Preparation, Characterization, and In-vitro Drug Release, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 65, 75-84, **2015**.

25. Dong W.Y., Körber M., López V. Esguerra, Bodmeier R., “Stability of Poly (D, L Lactide-co-Glycolide) and Leuprolide Acetate in In-situ Forming Drug Delivery Systems”, *J. Control. Release* 115, 158–167, **2006**.

26. Astaneh R., Erfan M., Barzin J., Mobedi H., “Effects of Ethyl Benzoate on Performance, Morphology, and Erosion of PLGA Implants Formed In-situ”, *Adv. Polym. Technol.* 2717–26, **2008**.

27. Lee S.S., Hughes P., Ross A.D., Robinson M.R., “Biodegradable Implants for Sustained Drug Release in The Eye”, *Pharm. Res.* 27, 2043–2053, **2010**.

28. Kempe S., Mäder K., “In-situ Forming Implants- An Attractive Formulation Principle for Parenteral Depot Formulations”, *J. Control. Release* 161, 668–679, **2012**.

عوامل موثر بر کارایی غشاهای استات سلولز در تصفیه آب

الناز شیخ، عباس شیخ*

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

چکیده ...

با توجه به کاربرد روزافزون فرآیندهای غشایی در این مقاله به غشاهای استات سلولز در تصفیه آب پرداخته شده است. در این راستا ابتدا روش های ساخت غشا مرور شده و بر روش پر استفاده جدایش فازی تمرکز شده است. از آنجا که استات سلولز که پایه طبیعی دارد و از نخستین غشاهای تجاری است دارای کاستی هایی است، در ادامه تلاش های پژوهشگران برای بهبود ویژگی هایی چون تراوایی، میزان پس زنی نمک و پروتئین، گرفتگی، خواص مکانیکی و گرمایی با وارد کردن افزودنی، نانو ذره یا آمیخته کاری، بررسی شده اند. همچنین به اثر حلال، ضدحلال، غلظت پلیمر و دمای حمام انعقاد بر کارایی این غشاها پرداخته شده است.

واژه های کلیدی:

رسوب با غوطه وری

تراوایی

گرفتگی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.sheikh@modares.ac.ir

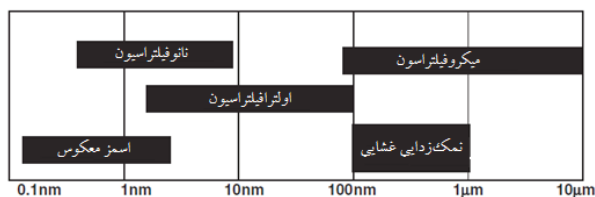
۱ مقدمه

که شامل میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF)، اسمز معکوس (RO) و تقطیر غشایی (MD) است (شکل ۱). اندازه حفرات غشا و همچنین انتخاب ماده به کاربرد مورد نظر بستگی دارد [۵].

روش‌های مختلفی برای تهیه این غشاها وجود دارد که این روش‌ها عبارتند از: جدایش فازی (Phase Separation)، پلیمری شدن بین‌سطحی (Interfacial Polymerization)، ریخته‌گری محلول (Solution Casting)، الکتروریسی (Electrospinning)، نشانیدن لایه به لایه (Layer-by-layer Deposition)، فروشویی الگو (Template Leaching)، حک اثر (Track Etching)، پوشش‌دهی با غوطه‌وری (Dip Coating)، کشش (Stretching)، روش فیلم انبساط‌یافته (Expanded Film Technique) و غیره [۲ و ۵ و ۶]. در این میان روش جدایش فازی پر استفاده‌ترین شیوه‌ای است که از حدود ۵ دهه پیش تا به امروز در حال استفاده است [۴]. چهار روش جدایش فازی وجود دارد: ۱- جذب بخار آب، ۲- انعقاد حرارتی، ۳- تبخیر حلال، ۴- رسوب‌دهی به وسیله غوطه‌وری (Immersion Precipitation) [۶].

اساس کار روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری که در این مقاله به آن پرداخته می‌شود به این صورت است که پس از ریخته‌گری محلول پلیمر بر روی شیشه و قرار دادن آن در حمام ضد حلال به دو فاز تقسیم می‌شود: یکی فاز غنی از پلیمر که پس از رسوب محلول، بستر غشا را تشکیل می‌دهد و دیگری فاز رقیق از پلیمر که بعد از خارج شدن از محلول سبب شکل‌گیری حفرات می‌شود [۴].

ماده به کار رفته در تهیه غشا در کارایی آن بسیار اثرگذار است. در حال حاضر دو خانواده از مواد برای این کار استفاده می‌شوند که عبارتند از سرامیک‌ها و مواد پلیمری. اگرچه غشاهای معدنی نیز کارایی خوبی دارند اما مواد پلیمری پر استفاده‌تر هستند؛ زیرا این مواد ساختار و خواص گسترده‌تری را ارائه می‌دهند. در عمل همه پلیمرها می‌توانند به عنوان مانع یا ماده غشایی استفاده شوند و این خواص شیمیایی و فیزیکی ماده است که کارایی آن



شکل ۱ تقسیم‌بندی انواع غشا بر اساس اندازه حفره [۵].

۷۰ درصد سطح کره زمین را آب پوشانده است که ۹۷/۵٪ آن در اقیانوس‌هاست و به دلیل شور بودن برای مصارف انسانی نامناسب است. فقط ۲/۵٪ از آب زمین، تازه است که بیشتر آن توسط کوه‌های یخی اشغال شده، در دسترس نیست و تنها ۰/۵٪ از آب زمین برای مصارف انسانی مناسب است. علاوه بر این، انتظار می‌رود که تهیه آب پاکیزه در آینده روندی کاهشی داشته باشد، چرا که ظرفیت آب پاکیزه رودخانه‌ها، دریاچه‌ها، مخازن آب و آب‌های زیرزمینی روند نزولی دارد. فعالیت‌های انسانی نظیر پروژه‌های صنعتی، کشاورزی و تخلیه فاضلاب، حجم زیادی از مواد آلوده را وارد آب می‌کنند و در بسیاری از موارد به دلیل فعالیت‌های انسانی و یا به طور طبیعی این آب دچار آلودگی شده است. از سوی دیگر، رشد سریع جمعیت سبب شده که تهیه آب پاکیزه به یکی از مشکلات اصلی به ویژه در کشورهای در حال توسعه در جهان تبدیل شود. برآورد می‌شود بیش از یک میلیارد نفر به آب سالم دسترسی ندارند و پیش‌بینی می‌شود این رقم در سال ۲۰۲۵ به ۳/۵ میلیارد نفر افزایش یابد. از این رو بهبود کیفیت آب و هزینه این کار چالشی بزرگ پیش روی دولت‌ها در راه تأمین آب سالم گذاشته است. بنابراین لازم است نگهداری و توزیع بهبودیافته، سیاست‌های مدیریتی مناسب به کار گرفته شود تا بر بحران آب غلبه کنیم [۱].

تصفیه، فرآیندی است که در طی آن جزء جامدی از جریان سیال بر اساس اختلاف در اندازه بین ذرات و سیال جدا می‌شود. معمولاً تصفیه به جداسازی ذره‌ای از جریان گاز یا مایع اشاره دارد [۲]. تصفیه غشایی از جمله فرآیندهای پاک‌سازی آب است که نسبت به فرآیندهای معمول و رایج جداسازی برتری‌های فراوانی دارد. از جمله آن‌ها می‌توان به مصرف کم‌تر انرژی، کم بودن هزینه سرمایه‌گذاری اولیه، توانایی جداسازی مواد حساس به دما، زیاد بودن نرخ انتقال جرم، سازگاری با محیط زیست و سهولت در افزایش مقیاس اشاره کرد. نکته مهم دیگر آن است که این روش فرآیندی فیزیکی است [۱ و ۳].

غشا سطح مشترک نازکی است که به عنوان سد گزینشی بین دو فاز عمل می‌کند تا تراوش مواد در تماس با آن را نظام بخشد به نحوی که جداسازی مواد انجام پذیر باشد [۴]. برای اصلاح آب، غشاها بر اساس اندازه حفرات برای جداسازی به چند دسته مختلف تقسیم‌بندی می‌شود

مکانیکی مناسب و هزینه کم از ابتدا برای تهیه غشا را بر شمرد [۷ و ۱۴]. البته این ماده مقاومت گرمایی و شیمیایی ضعیفی دارد و خیلی زود دچار گرفتگی (Fouling) می شود [۹]. بنابراین تلاش می شود تا این خواص را به روش های گوناگون بهبود داد.

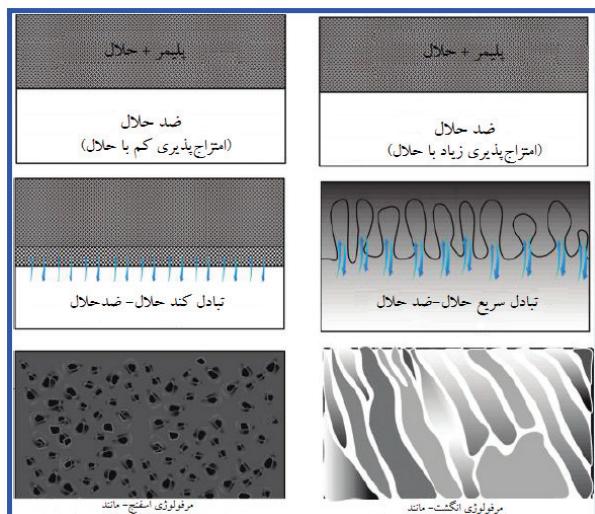
علاوه بر روش تهیه غشا و نوع ماده پلیمری عملکرد آن تحت تأثیر عواملی همچون اندازه حفره، توزیع اندازه حفره و شیمی سطح است. به علاوه پایداری شیمیایی و مکانیکی، توزیع باریک اندازه حفره، ضریب تخلخل و گرفتگی کم تر به ماده مورد استفاده بستگی دارد. بنابراین تهیه غشاهایی که تراوایی و گزینش پذیری مناسبی داشته باشند و در برابر گرفتگی، مقاومت خوبی نشان دهند بسیار مورد توجه اند [۱۵].

از اینرو در این مقاله سعی می شود با تکیه بر روش جدایی فازی و همچنین CA عواملی همچون اثر حلال، ضدحلال، غلظت پلیمر، دمای حمام انعقاد، افزودن نانوذره، اضافه کردن افزودنی و آمیخته سازی مورد بررسی قرار گیرد.

۲ عوامل اثر گذار

۲-۱ انتخاب حلال و ضدحلال

انتخاب حلال-ضد حلال در تشکیل غشا به روش وارونگی فازی اثر چشمگیری بر ریخت شناسی، خواص مکانیکی، مشخصات بین سطحی و عملکرد جدایش آن دارد. حلال باید با ضدحلال انتخابی امتزاج پذیر باشد و اگر آن دو تمایل مشترک بسیار زیادی داشته باشند و آمیزش لحظه ای



شکل ۲ ریخت شناسی های گوناگون غشایی که در اثر تغییر در سرعت تبادل حلال ایجاد می شود [۲].

را رقم می زند [۷ و ۸]. در میان مواد پلیمری استات سلولز (CA) در اسمز معکوس تا کاربردهای میکروفیلتراسیون، نیترات های سلولز در میکروفیلتراسیون، پلی سولفون (PSU) و پلی اترسولفون (PES) هر دو در کاربرد اولترافیلتراسیون و همچنین به عنوان زیرلایه در کاربرد نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس، پلی اکریلونیتریل (PAN) در میکروفیلتراسیون، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) و پلی پروپیلن (PP) هر دو در کاربرد میکروفیلتراسیون، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)، و پلی آمید (PA) بیشتر در اسمز معکوس جزء اولین مواد استفاده شده در تهیه غشا هستند [۸ و ۹].

سلولز فراوان ترین پلیمر بر روی زمین است که جزء اصلی همه الیاف طبیعی است و دو ساختار نوع I و II آن رایج است. این ماده، پلی ساکاریدی غیرشاخه ای است که از واحدهای D-انیدرو گلوکوپیرانوز (D-anhydroglucopyranose) تشکیل شده است. این واحدها به واسطه پیوندهای بتا-۱-۴ گلیکوسیدی (β -1,4-glycosidic) به هم متصل شده اند. انحلال ناپذیری سلولز در حلال های آلی یکی از بزرگترین کاستی های آن است و برای انحلال پذیر کردن آن از عامل دار کردن استفاده می شود که طی آن با استخلاف گروه های هیدروکسیل با دیگر گروه های عاملی همچون نیترات، استر و اتر مشتقات سلولز به دست می آید [۱۰]. میانگین تعداد گروه های جانشین شده در هر واحد، درجه جانشینی (Degree of Substitution/DS) را تعیین می کند. در میان این مشتقات، استات سلولز (Cellulose Acetate/CA) عموماً به عنوان مهم ترین استر سلولز شناخته می شود که از واکنش سلولز با انیدرید استیک و اسید استیک در حضور اسید سولفوریک به دست می آید [۱۱]. در مورد استات سلولز میانگین تعداد گروه های استیل جذب شده در هر واحد از انیدرو گلوکوپیرانوز انواع مختلف آن (منواستات سلولز، دی استات سلولز و تری استات سلولز) را به وجود می آورد [۱۲]. از این ماده در کاربردهای گوناگونی همچون صافی، فیلم بسته بندی، چسب، پوشش کاغذ و فرآورده های پلاستیکی، عایق برق و سامانه های دارورسانی استفاده شده است [۱۳].

سلولز استات جزء نخستین مواد غشایی است که توسط Sourirajan و Loeb در ۱۹۶۳ با پس زنی نمک و شار بالا عرضه شد. از ویژگی های بارز استات سلولز، می توان زیست تخریب پذیری، ماهیت غیرسمی، خواص انتقالی خوب، جذب کم پروتئین، تمایل عالی به آب، خواص

حلال و ضدحلال کاهش یابد، ضخامت در کل افزایش می‌یابد. آن‌ها با گرفتن تصاویر SEM این غشاهای نشان دادند که با افزایش اختلاف پارامترهای حلالیت، اندازه حفرات در نزدیکی مرکز بزرگ می‌شود. در شکل ۳ اثر مربع تفاوت پارامتر حلالیت بین حلال و ضدحلال بر ضریب تخلخل غشا و میانگین اندازه حفرات در نزدیکی مرکز غشا نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش مربع تفاوت پارامتر حلالیت بین حلال و ضدحلال که متناسب با پارامتر برهمکنش فلوری‌هاگینز است، میزان تخلخل و اندازه حفره در غشا افزایش می‌یابد [۱۶].

Choi و همکاران اثر نسبت دو حلال استون و او-۴ دی‌اگزتان را به صورت خالص و ترکیب با هم با استفاده از ضدحلال آب بر غشای CA بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که غشا تهیه شده از استون خالص کم‌ترین میزان آب را عبور می‌دهد، همچنین بیشترین میزان تراوایی آب را غشای تهیه شده از حلال او-۴ دی‌اگزتان نشان داد [۱۷].

نتایجی که Wang و همکاران درباره اثر ضدحلال‌های مختلف (ایزوپروپانول، اتانول و آب) بر غشاهای CA گزارش کردند نشان داد که هر چه پارامتر حلالیت ضدحلال و CA به یکدیگر نزدیک‌تر باشد حفرات بیشتری در غشا تشکیل می‌شود. از اینرو به ترتیب ایزوپروپانول، اتانول و آب پارامترهای حلالیت نزدیک به CA داشته، در این میان آب به خوبی سبب القای جدایش می‌شود. همچنین اندازه حفرات غشاهای به ترتیب از ضدحلال آب، اتانول و سپس ایزوپروپانول افزایش می‌یابد [۱۸].

۲-۲ اثر غلظت

یکی دیگر از پارامترهای اثرگذار بر خواص نهایی غشا، غلظت پلیمر است. افزایش غلظت ابتدایی پلیمر در محلول ریخته‌گری شده منجر به افزایش پلیمر در آن کسر حجمی شده، در نتیجه غشایی با ضریب تخلخل کم‌تر به دست می‌دهد [۱۹].

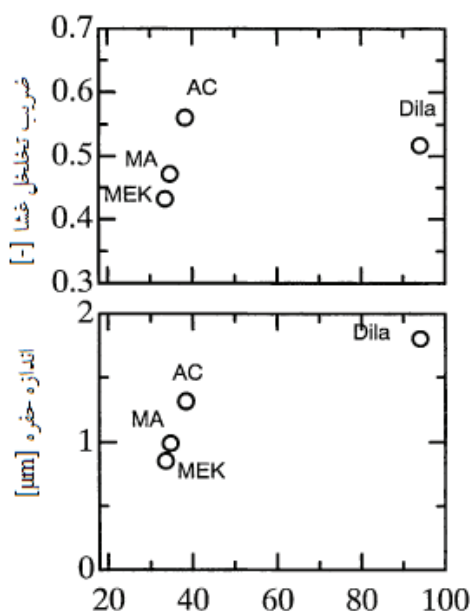
Choi و همکاران با بررسی اثر غلظت‌های مختلف CA از ۱۳٪ تا ۱۸٪ گزارش کردند که با افزایش غلظت، شار آب عبوری کاهش می‌یابد. تنها استثنا در اینجا غلظت ۱۴٪ است که بعد از غشا ۱۸٪ وزنی کم‌ترین میزان تراوایی آب را نشان می‌دهد. آن‌ها همچنین گزارش دادند که هر چه میزان غلظت افزایش یابد، میزان پس زدن نمک کاهش می‌یابد. تنها استثنا غلظت ۱۳٪ بوده که کم‌ترین میزان پس زدن را نشان داده و غشای تهیه شده از ۱۴٪ وزنی CA بیشترین میزان نمک را پس زده است. آن‌ها گزارش کردند که هر چه غلظت

رخ داده، ساختاری بسیار متخلخل (دارای حفرات انگشت مانند (Finger-Like)) به دست می‌آید. اما در حالتی که تمایل مشترکشان کم باشد غشایی نامتقارن با لایه رویین متراکم و ساختاری اسفنج گونه (Sponge-Like) تشکیل می‌شود (شکل ۲) [۲].

انحلال CA در حلال‌ها به عوامل پرشماری نظیر درجه استخلاف (DS) گروه‌های استیل و همچنین توزیع آن‌ها بر روی زنجیر پلیمر بستگی دارد. سلولز استات با درجه استخلاف بزرگ‌تر از یک در حلال‌های آبی حل‌نشده بوده اما در بسیاری از حلال‌های آلی انحلال‌پذیر است. در این بین استون و اسید استیک حلال‌های بسیار خوبی برای این پلیمر هستند [۱۳].

Goncalves و همکاران گزارش کردند که غشای CA حاوی مونومر یونیت ساخته شده با حلال‌های اسید استیک و ضدحلال آب بالاترین Tg را نسبت به همین غشا اما تهیه شده با حلال استون و ضد حلال آب دارد [۱۳].

Matsuyama و همکاران اثر حلال‌های مختلف، ۲-بوتانول، متیل استات، استون، او-۳ دی‌اگزتان با ضدحلال CO₂ فوق اشباع را بر غشای CA بررسی کردند. بر اساس گزارش آن‌ها، هر چه اختلاف بین پارامترهای حلالیت حلال و ضد حلال بزرگ‌تر می‌شود، یعنی تمایل ترمودینامیکی بین

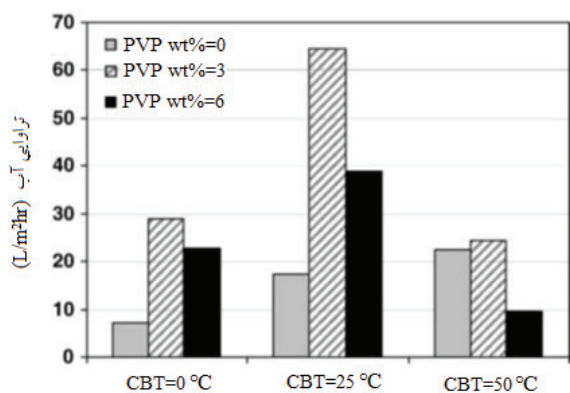


شکل ۳ اثر تفاوت مربع پارامترهای حلالیت بر ضریب تخلخل (بالا) و اندازه حفره (پایین)، {۲-بوتانول (MEK)، متیل استات (MA)، استون (AC)، ۳ و ۱ دیگرالان (Dila)} [۱۶].

شد با افزایش دما میزان تخلخل زیاد شده، بنابراین علت کاهش تراوایی آب را در دمای 50°C به کم شدن میزان آب‌دوستی غشا نسبت دادند [۲۰].

۲-۴ اثر نانوذره

غشاهای معدنی با وجود مزایای زیادی که دارند به دلیل هزینه بالا و توزیع نسبتاً ضعیف در اندازه حفرات، مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. از اینرو در سال‌های اخیر گنجاندن نانوذرات معدنی درون بستر پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۲]. این نانوذرات به دلیل خاصیت آب‌دوستی که دارند سبب کاهش گرفتگی غشا می‌شوند و می‌توان غشاهایی با ساختار و عملکرد مناسب تهیه کرد [۲۳ و ۲۴]. همچنین این نانوذرات معدنی با داشتن خواص نظیر خواص ضدباکتریایی، ضدعفونی‌کنندگی، کاتالیزوری و استحکام گرمایی عملکرد غشا را بهبود می‌بخشند [۲۵]. موسوی و همکاران با ساخت غشای بستر آمیخته CA/TiO₂ به روش القای جدایش فازی با استفاده از ضد حلال در ترکیب درصدهای ۰٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪، ۲۵٪ درصد وزنی نشان دادند که حضور نانوذرات TiO₂ از دو جهت بر روی شار آب خالص اثر می‌گذارد: ۱- سبب آب‌دوستی غشا می‌شود. ۲- ریخت‌شناسی و در نتیجه خواص تراوایی آن را تغییر می‌دهد. این نانوذره به عنوان ماده‌ای آب‌دوست، ناپایداری ترمودینامیکی را افزایش می‌دهد و این ناپایداری منجر به وامیزش آنی می‌شود که در نتیجه آن ماکروحفره در ساختار غشا بوجود می‌آید. در این مطالعه مشخص شد که غشای ساخته شده با مقادیر زیاد از این نانوذره ساختار متخلخلی دارد در حالی که مقادیر کم‌تر از آن ساختار متراکم‌تری دارد. در نتیجه به دست آمدن چنین ساختاری

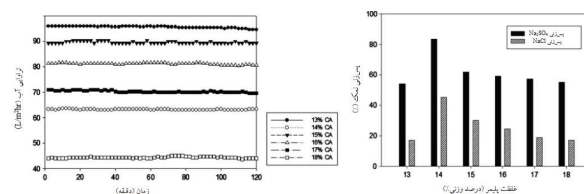


شکل ۵ تراوایی غشاهای تهیه شده استات سلولز در فشار ۰/۳۵ bar [۲۰].

پلیمر افزایش یابد زمان لازم برای جدایش فازی به دلیل گرانشی بالا طولانی می‌شود از اینرو کامل شدن فرآیند جدایش فازی سخت می‌شود. به علاوه جدایش فازی با تأخیر منجر به تشکیل غشای شبه پایدار می‌شود که مانع تشکیل لایه متراکم توسعه یافته در سطح غشا می‌شود و در نتیجه گزینش‌پذیری کاهش می‌یابد (شکل ۴) [۱۷]. محمدی و همکاران اثر غلظت‌های ۱۵/۵٪ و ۱۷/۵٪ از CA را در مقدار ثابت PEG (۱۰٪ وزنی) بررسی کردند و دریافتند که افزایش غلظت، سبب افزایش گرانشی و در نتیجه کاهش سرعت جابه‌جایی حلال و ضدحلال می‌شود، بنابراین غشایی نازک و متراکم به دست می‌دهد [۷].

۲-۳ اثر دمای حمام انعقاد

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در هنگام تهیه غشا، دمای حمام انعقاد است که برای این عامل و اثر آن خصوصاً بر سازوکار تشکیل غشا و در نتیجه ریخت‌شناسی و تراوایی آن مقالات زیادی ارائه نشده است [۲۰]. محمدی و همکاران اثر دو دمای 0°C و 23°C را بر غشای تهیه شده از CA به همراه مقادیر مختلف PEG بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که هرچه دما کم‌تر باشد جدایی فازی به طور آهسته‌تری رخ می‌دهد و در دماهای بالا این عمل به صورت آنی صورت می‌گیرد. از این رو غشاهای تهیه شده در دمای 0°C حفرات کم‌تری در لایه رویین و حتی زیر لایه آن داشته است و به طور کلی ساختار متراکم‌تری دارد و شار آب عبوری از آن نیز کم‌تر است [۷]. در پژوهشی دیگر محمدی و همکاران در بررسی اثر دماهای 0°C ، 25°C و 50°C بر غشای CA حاوی PVP دریافتند افزایش دما از 0°C تا 25°C سبب افزایش تراوایی آب می‌گردد اما وقتی دما را از 25°C به 50°C رسانده‌اند مقدار تراوایی آب کاهش یافته است. آن‌ها خاطر نشان ساختند که مقدار آب عبوری به ضریب تخلخل غشا و همچنین میزان آب‌دوستی آن بستگی دارد (شکل ۵). همان‌طور که گفته



غشای CA حاوی نانوذرات ZnO گزارش کردند نشان داد که فعالیت ضدباکتریایی با افزایش مقدار ZnO افزایش می‌یابد. از طرفی آن‌ها ادعا کردند که این نانوذره استحکام گرمایی غشا را کاهش داده است [۱۴].

۲-۵ اثر افزودنی

بسیاری از پلیمرهای آب‌دوست به دلیل نداشتن استحکام و پایداری مناسب، برای تهیه غشا مناسب نیستند. به همین دلیل این پلیمرها را به صورت افزودنی به پلیمرهای دیگر اضافه می‌کنند [۱۵]. انتظار می‌رود حضور افزودنی آب‌دوست مناسب سبب تشکیل حفرات با بهم پیوستگی مطلوب شود و روی میزان شار آب عبوری اثر گذار باشد [۲۸ و ۲۹].

محمدی و همکاران بررسی کردند که در دمای ثابت با افزودن مقادیر ۰ و ۳٪ PVP به غشای CA و امیزش لحظه‌ای رخ می‌دهد و ساختار بسیار متخلخل بدست می‌آید. افزایش مقدار PVP تا ۶٪ سبب گرانی و شدن محلول می‌شود که در نتیجه آن و امیزش با تأخیر رخ داده، غشایی با ساختار متراکم تشکیل می‌شود. شکل زیر نتیجه چنین ساختاری را در دمای ثابت بر میزان شار آب عبوری نشان می‌دهد [۲۰].

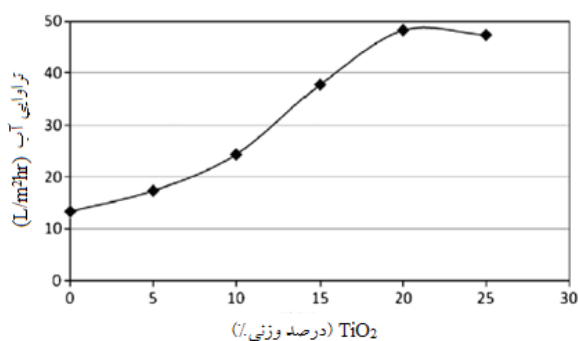
محمدی و همکاران در کار دیگری اثر افزودن PEG را در درصد‌های (۰، ۵٪ و ۱۰٪) بر غشای CA در دمای ثابت بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که این مقدار افزودنی سبب و امیزش لحظه‌ای شده، ساختاری متخلخل به دست آمده و شار آب عبوری از آن نیز افزایش یافته است. همچنین آن‌ها با اندازه‌گیری دمای Tg مشاهده کردند که افزودن PEG به دلیل ایجاد تراکم و فشردگی زنجیر پلیمری در طی تشکیل غشا، پایداری گرمایی را افزایش می‌دهد [۳۰]. Waheed و همکاران در مورد غشاهای ساخته شده با ترکیب درصد‌های مختلف PEG و CA گزارش دادند با کاهش میزان PEG در غشا و متعاقباً افزایش میزان CA، شار آب عبوری از غشا به تدریج کاهش می‌یابد و میزان نمک بیشتری را پس می‌زند (شکل ۷). همچنین آن‌ها از ۴ غشای تهیه شده با ترکیب درصد‌های مختلف CA/PEG نمونه‌ای که بیشترین میزان پس‌زدن نمک را نشان داد (نمونه حاوی سلولزاستات بیشتر)، برای اصلاح با ترکیب درصد‌های مختلف کیتوسان انتخاب کرده و مشاهده کردند با افزایش میزان کیتوسان، شار آب عبوری از غشا کم شده است و همچنین استحکام هیدرولیکی آن افزایش یافته است. این نکته نیز باید ذکر شود که همه غشاهای ساخته شده با کیتوسان، ساختاری

آن‌ها مشاهده کردند که غشای حاوی ۲۰٪ از این نانوذره بیشترین میزان تراوایی را دارد اما غشای حاوی ۲۵٪ نانوذره به دلیل رخ دادن پدیده تجمع نانوذرات، میزان آب کم‌تری را نسبت به غشای ۲۰٪ وزنی عبور داده است. همچنین در این پژوهش نشان داده شد که حضور نانوذرات TiO_2 سازگاری خوبی با CA داشته، پایداری گرمایی غشاهای حاوی این نانوذره افزایش می‌یابد (شکل ۶) [۲۶].

Choi و همکاران نشان دادند که با عامل‌دار کردن CNT آب‌دوستی این نانوذره بهبود می‌یابد و با گنجاندن این نانوذره در مقادیر ۰/۵٪ و ۱٪ درون غشای CA ناپایداری ترمودینامیکی افزایش می‌یابد، ماکروحفرات زیادی در زیرلایه آن تشکیل می‌شود و در نتیجه شار آب عبوری از این غشاها نسبت به غشای خالص سلولزاستات زیاد می‌شود، اما غشای حاوی ۲٪ از این نانوذره دارای زیرلایه متراکم‌تری است و نسبت به غشاهای حاوی ۱٪ نانوذره مقدار آب کم‌تری را عبور می‌دهد. آن‌ها همچنین دریافتند که با گنجاندن به ترتیب ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ نانوذره درون غشا، میزان پس‌زدن نمک نسبت به حالت خالص غشای CA کاهش می‌یابد. در مطالعه آن‌ها غشاهای حاوی ۱٪ نانوذره به دلیل داشتن تراوایی بالا و میزان پس‌زدن نمک مناسب به عنوان برترین نمونه معرفی شدند [۱۷].

E-Gul و همکاران اثر ذرات Ag را بر روی غشای CA/PEG مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که شار آب عبوری از غشا به دلیل آب‌دوست بودن ذرات Ag افزایش یافته، میزان پس‌زدن نمک نیز به دلیل حضور بار مثبت در این ذرات زیاد شده است. همچنین آن‌ها گزارش دادند که با افزایش میزان Ag در این غشا فعالیت ضدباکتریایی آن بهبود یافته اما مقاومت هیدرولیکی آن کاهش یافته است [۲۷].

نتایجی که Khan و همکاران درباره عملکرد ضدباکتریایی



شکل ۶ اثر مقدار TiO_2 بر تراوایی غشاها [۲۶].

از جمله استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست این غشاهای را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند با افزایش مقدار CMCA در غشاهای با/بدون افزودنی استحکام کششی به دلیل تشکیل ماکرو حفرات کاهش می‌یابد، زیرا CMCA ماده‌ای آب‌دوست بوده که سبب می‌شود ناپایداری ترمودینامیکی افزایش یابد و جدایش فازی آنی رخ دهد در نتیجه ماکرو حفره در ساختار غشا تشکیل می‌شود [۳۴]. Mohan و همکاران عملکرد غشای آمیخته‌ای (Sulfonated Polysulfone) CA/SPS با ترکیب درصدی ۱۰۰/۰، ۹۵/۵، ۹۰/۱۰، ۸۵/۱۵، ۸۰/۲۰، ۷۵/۲۵ و ۰/۱۰۰ با و بدون افزودنی PEG600 بررسی کردند. آن‌ها شار آب عبوری از غشاهای بدون افزودنی را اندازه‌گیری و گزارش کردند که با افزایش مقدار SPS مقدار آب عبوری از غشا افزایش می‌یابد. این افزایش شار نه تنها به دلیل ماهیت آب‌دوست SPS بلکه به دلیل افزایش امتزاج‌پذیری آمیزه ناشی از نیروی کم جاذب مولکولی بین اجزای آمیخته است [۳۵].

Krishnamoorthy و همکاران غشاهای آمیخته‌ای PVC/CA با ترکیب درصدی مختلف با و بدون افزودنی تهیه کردند. آن‌ها با اندازه‌گیری میزان تخلخل نمونه‌های بدون افزودنی دریافتند که غشای خالص CA تخلخل کم‌تری داشته، هرچه میزان PVC در آمیزه افزایش یافته میزان تخلخل افزایش می‌یابد. به همین ترتیب با اندازه‌گیری درصد پس‌زنی پروتئین همه نمونه‌های بدون افزودنی گزارش دادند که نمونه خالص غشای CA پروتئین BSA را به میزان بیش‌تری پس‌زده است و با افزایش مقدار PVC در آمیخته درصد پس‌زنی همه پروتئین‌ها کاهش یافته است [۳۶].

Mohan و همکاران غشای آمیخته‌ای از PSU (Polysulfone)/

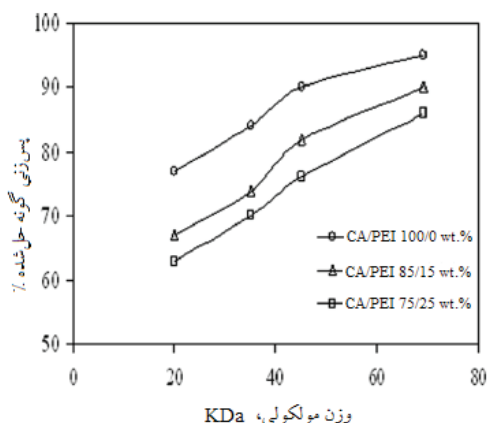
نامتقارن داشته، هر دو زیر لایه و لایه رویین این غشاهای متراکم بوده‌اند [۳۱].

۲-۶ اثر آمیخته‌سازی

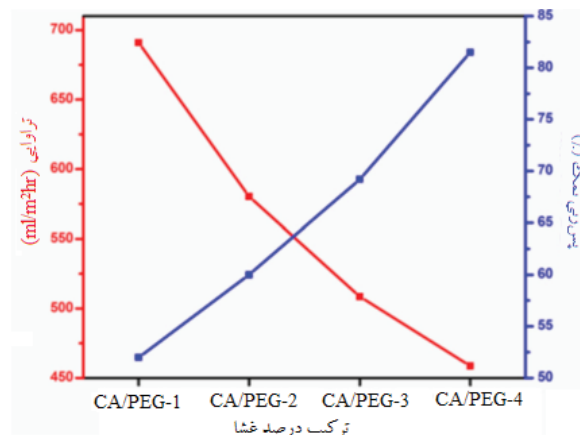
یکی از روش‌های پر استفاده در رسیدن به ویژگی‌های مورد نظر آمیختن پلیمرها است [۳۲]. در فرآیند غشایی استفاده از این روش، تروایی و گزینش‌پذیری را نسبت به غشای تهیه شده از یک جزء بهبود می‌بخشد. از این رو برای ایجاد تعادل و افزایش عملکرد، بهتر است که یکی از پلیمرها آب‌دوست و دیگری آب‌گریز باشد که نیاز مورد نظر برآورده شود. بدیهی است که خواص غشای آمیخته به سازگاری پلیمرها با یکدیگر و همچنین روش اختلاط آن‌ها بستگی دارد [۳۳].

Mohan و همکاران غشای آمیخته‌ای از CA با ترکیب درصدی مختلف PEI از ۰٪ تا ۲۵٪ تهیه کردند. آن‌ها میزان MWCO سه نمونه از غشاهای با استفاده از پروتئین‌های مختلف اندازه گرفتند. منظور از MWCO وزن مولکولی از پروتئین است که میزان پس‌زنی آن بیش از ۸۰٪ است. بر این اساس غشای خالص CA به دلیل اندازه حفرات کوچک‌تر ۲۰ kDa MWCO نشان داده است و غشای آمیخته‌ای با نسبت ۸۵/۱۵ و ۷۵/۲۵ به ترتیب MWCO برابر است با ۴۵ kDa و ۶۹ kDa نشان می‌دهند زیرا این دو غشا به دلیل امتزاج‌پذیری نسبی CA با PEI اندازه حفرات بزرگتری دارند (شکل ۸) [۳۲].

Zhang و همکاران غشای آمیخته‌ای از CA با ترکیب درصدی مختلف کربوکسی‌متیل سلولز استات (CMCA) با ۲/۵ درصد وزنی افزودنی PEG600 و بدون آن تهیه کرده، خواص مکانیکی



شکل ۸ جدایش پروتئین‌های با وزن مولکولی متفاوت با استفاده از غشای آمیزه‌ای CA/PEI [۳۲].



شکل ۷ رابطه بین تروایی و پس‌زنی نمک [۳۱].

غشاهای به میزان بیشتری کاهش یافته است [۳۷].

۳ نتیجه گیری

در این مقاله مروری به غشاهای استات سلولز در تصفیه آب پرداخته شد. اساس کار روش رسوبدهی به وسیله غوطه‌وری به طور مختصر توضیح داده شد و اثر حلال-ضدحلال، دما و غلظت بر آن بررسی شد. علاوه بر این اثر وارد کردن نانوذره، افزودنی و آمیخته‌سازی مورد بحث قرار گرفت.

CA و CPSU/CA با ترکیب‌درصدهای مختلف ۸۵/۱۵، ۸۰/۲۰، ۷۵/۲۵ تهیه کرده، استحکام هیدرولیکی این غشاهای را اندازه‌گیری کردند. آن‌ها گزارش دادند که افزودن PSU به غشا سبب کاهش استحکام هیدرولیکی آن می‌شود. زیرا افزایش مقدار PSU در غشا نه تنها ماهیت آمورف آن را افزایش می‌دهد بلکه سبب افزایش فاصله بین زنجیرهای پلیمری می‌شود و در نتیجه استحکام غشا کاهش می‌یابد. برای غشای CA (Carboxylated Polysulfone) CPSU نیز نتایج مشابهی یعنی کاهش استحکام هیدرولیکی غشا را گزارش کردند با این تفاوت که استحکام هیدرولیکی این

مراجع

- Hatakeyama E. S., "Design and Development of New Polymer Membranes for Water Filtration Applications", Ph.D. thesis, University of California, San Diego, University of Colorado at Boulder, **2010**.
- Guillen G. R., Pan Y., Li M. and V Hoek E. M., "Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 7, 3798–3817, **2011**.
- Mannan H. A., Mukhtar H., Murugesan T., Nasir R., Mohshim D. F. and Mushtaq A., "Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes," *Chem. Eng. Technol.*, 36, 1838–1846, **2013**.
- Wang D. M., and Lai J. Y., "Recent Advances in Preparation and Morphology Control of Polymeric Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation", *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2, 229–237, **2013**.
- Lalia B. S., Kochkodan V., Hashaikeh R. and Hilal N., "A Review on Membrane Fabrication: Structure, Properties and Performance Relationship", *Desalination*, 326, 77–95, **2013**.
- سلجوقی ا., غفاریان و., اخوت ا., فناوری ساخت، اصلاح و ارزیابی غشاهای پلیمری، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، یکم، تهران، ۱۳۹۲.
- Saljoughi E., Sadrzadeh M., and Mohammadi T., "Effect of Preparation Variables on Morphology and Pure Water Permeation Flux Through Asymmetric Cellulose Acetate Membranes", *J. Memb. Sci.*, 326, 627–634, **2009**.
- Anna Lee C., a Jeffrey W. Elamb and Seth B. Darlinga, "Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application," *Environmental Science: Water Research & Technology*, 17–42, **2015**.
- Li D., Yan Y., and Wang H., "Recent Advances in Polymer and Polymer Composite Membranes for Reverse and Forward Osmosis Processes", *Progress in Polymer Science*, 61, 104–155, **2016**.
- Voicu V. K. T. S. I., "Recent Advances in Cellulose and Chitosan Based Membranes for Water Purification A Concise Review" *Carbohydr Polym.*, 146, 148–165, **2016**.
- Fischer S., Thummler K., Volkert B., Hettrich

- K., Fischer K. and Schmidt I., "Properties and Applications of Cellulose Acetate." *Macromolecular Symposia*, 89–96, **2008**.
12. Bao C., "Cellulose Acetate / Plasticizer Systems : Structure, Morphology and Dynamics". *Polymers. Universite Claude Bernard - Lyon I*, **2015**.
13. Romero R. B., Leite C. A. P. and Gonçalves M. do C., "The Effect of the Solvent on the Morphology of Cellulose Acetate/Montmorillonite Nanocomposites", *Polymer (Guildford)*, 50, 161–170, **2009**.
14. Khan S. B., Alamry K. A., Bifari E. N., Asiri A. M., Yasir M. Gzara L. Ahmad R. Z., "Assessment of Antibacterial Cellulose Nanocomposites for Water Permeability and Salt Rejection," *J. Ind. Eng. Chem.*, 24, 266–275, **2015**.
15. Jalali A., Shockravi A., Vatanpour V. and Hajibeygi M., "Preparation and Characterization of Novel Microporous Ultrafiltration PES Membranes Using Synthesized Hydrophilic Polysulfide-amide Copolymer as an Additive in the Casting Solution", *Microporous and Mesoporous Materials*, 228,1–13, **2016**.
16. Matsuyama H., Yamamoto A., Yano H., Maki T., Teramoto M., Mishima K., Matsuyama K., "Effect of Organic Solvents on Membrane Formation by Phase Separation with Supercritical CO₂," *J. Memb. Sci.*, 204, 81–87, **2002**.
17. Choi H., Yoon S. H., Son M., Celik E., Park H. and Choi H., "Efficacy of Synthesis Conditions on Functionalized Carbon Nanotube Blended Cellulose Acetate Membrane for Desalination", *Desalination. Water Treat.*, 57, 7545–7554, **2016**.
18. Wang C. F., An Y., Li Q. H., Wan S. J., Chen W. X. and Liu X. D., "Nonsolvent Effects on Morphology of Cellulose Acetate Films Prepared by Dry-Cast Process", *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 51, no. 11, pp. 2266–2275, **2012**.
19. Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology, Netherlands, Kluwer, **1996**.
20. Saljoughi E. and T. Mohammadi, "Cellulose Acetate (CA)/Polyvinylpyrrolidone (PVP) Blend Asymmetric Membranes: Preparation, Morphology and Performance", *Desalination*, 249, 850–854, **2009**.
21. Saljoughi E., Amirilargani M. and Mohammadi T., "Effect of Poly(vinyl pyrrolidone) Concentration and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability, and Thermal Stability of Asymmetric Cellulose Acetate Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 2537–2544, **2009**.
22. Ng L. Y., Mohammad A. W., Leo C. P. and Hilal N., "Polymeric Membranes Incorporated with Metal/metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review", *Desalination*, 308, 15–33, **2013**.
23. Liang S., Xiao K., Mo Y. and Huang X., "A Novel ZnO Nanoparticle Blended Polyvinylidene Fluoride Membrane for Anti-irreversible Fouling", *Journal of Membrane Science*, 394–395, 184–192, **2012**.
24. Kim J. and 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**.
۲۵. جعفرزاده ی.، صداقت م.، یگانی ر.، آثار نانوذرات TiO₂ و ZnO بر ساختار و رفتار گرفتگی غشاهای پلی اتیلنی، علوم و تکنولوژی پلیمر، ۴۷۷–۴۹، ۱۳۹۴.
26. Abedini R., Mousavi S. M. and Aminzadeh R., "A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO₂ Nanoparticles: Preparation, Characterization and Permeation Study", *Desalination*, 277, 40–45, **2011**.
27. Gul S.e., Waheed S., Ahmad A., Khan. S. M., Jamil T., Islam A., Hussain T., "Synthesis, Characterization and Permeation Performance of Cellulose Acetate/polyethylene Glycol-600 Membranes Loaded with Silver Particles for Ultra Low Pressure Reverse Osmosis", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57 129–138, **2014**.
28. Baghbanzadeh M., Rana D., Lan C. Q. and Matsuura T., "Effects of Inorganic Nano-Additives on Properties and Performance of Polymeric Membranes in Water Treatment", *Separation & Purification Reviews*, 45, 2, 141–167, **2015**.
29. Vidya S., Vijayalakshmi A., Nagendran A. and Mohan D., "Effect of Additive Concentration on Cellulose Acetate Blend Membranes- Preparation

, Characterization and Application Studies”, *Sep. Sci. Technol.*, 43, 1933–1954, **2008**.

30. Saljoughi E., Amirilargani M. and Mohammadi T., “Effect of PEG Additive and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability and Thermal/chemical Stability of Asymmetric CA Membranes”, *Desalination*, 262, 72–78, **2010**.

31. Waheed S., Ahmad A., Maqsood S., Gul S.- and Jamil T., “Synthesis , Characterization , Permeation and Antibacterial Properties of Cellulose Acetate / Polyethylene Glycol Membranes Modified with chitosan”, *Desalination* , 351, 59–69, **2014**.

32. Taylor P., Nagendran A., Arockiasamy D. L. and Mohan D., “Materials and Manufacturing Processes Cellulose Acetate and Polyetherimide Blend Ultrafiltration Membranes , I : Preparation , Characterization , and Application Cellulose Acetate and Polyetherimide Blend Ultrafiltration Membranes” , I : Preparation , 37–41, **2013**.

33. Nagendran A. and Mohan D. R., “Cellulose Acetate and Polyetherimide Blend Ultrafiltration Membranes : II . Effect of additive”.,*Polymers for*

Advanced Technologies, 9, 24–35, **2008**.

34. Han B., Zhang D., Shao Z., Kong L. and Lv S., “Preparation and Characterization of Cellulose Acetate / Carboxymethyl Cellulose Acetate Blend Ultra Filtration Membranes”, *Desalination* , 311, 80–89, **2013**.

35. Malaisamy R., Mahendran R., Mohan D., Rajendran M., and Mohan V., “Cellulose Acetate and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes . I . Preparation and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1749–1761, **2002**.

36. Krishnamoorthy L. and Mohammed P., “Separation of Proteins from Aqueous Solution Using Cellulose Acetate / Poly (Vinyl Chloride) Blend Ultrafiltration Membrane”, *Journal of Materials Science*, 2914–2921, **2011**.

37. Sajitha C. J., Mahendran R., and Mohan D., “Studies on Cellulose Acetate – carboxylated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes — Part I”, *European Polymer Journal*, 38, 2507–2511, **2002**.

انجمن فراورش پلیمر

Polymer Processing Society

هوری میوه‌چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

انجمن فراورش پلیمر فعالیت خود را در دانشگاه آکرون، ایالت اوهایو، آمریکا در مارس ۱۹۸۵ آغاز کرد. هدف آن ارائه مکانیسم و چارچوبی برای تبادل اطلاعات و ارائه نتایج اصلی پژوهش‌های جامعه فراورش پلیمر در سطح بین‌المللی بود.

اهداف

اهداف انجمن فراورش پلیمر بر اساس آنچه در اساسنامه آن درج شده است گسترش مباحث علمی و نوآوری‌های فنی در فراورش پلیمر است که بتواند زمینه‌های گفت‌وگو را بین مراجع بین‌المللی مهندسان و دانشمندان پلیمر فراهم کند. گستره مباحث انجمن فراورش پلیمر شامل فرمول‌سازی، تبدیل و عملیات شکل‌دهی سامانه‌ای پلیمری در انتقال و تغییر و تبدیل مونومرها به محصولات تجاری است.

عضویت

عضویت انجمن فراورش پلیمر شامل همه پژوهشگران فعال در چارچوب موضوع و همه افرادی است که احساس می‌کنند فعالیتشان در انجمن در پیشبرد توسعه حرفه‌ای آن‌ها موثر است. فهرست کامل اعضای فعلی از طریق کتابخانه هانسر (Hanser) در دسترس است.

برنامه‌های کنفرانس

فهرست برنامه‌های کنفرانس‌ها به صورت برخط در دسترس همه اعضاست.

کنفرانس‌های انجمن فراورش

در هر سال انجمن دو کنفرانس برگزار می‌کند: یک کنفرانس در سطح منطقه‌ای و یکی دیگر سالانه، که هر دو از فعالیت‌های اصلی انجمن هستند. مکان کنفرانس سالانه در بین سه منطقه جغرافیایی به نوبت انجام می‌شود: آسیا/استرالیا، آمریکا و اروپا/آفریقا.

کنفرانس‌های منطقه‌ای در قاره‌ای برگزار می‌شوند که کنفرانس سالانه در آن سال برپا نشود. این انجمن کنفرانس منطقه‌ای خود را در سال ۲۰۱۱ در جزیره کیش در ایران برگزار کرد. در ضمن این کنفرانس در ۲۹-۲۶ ژوئن ۲۰۱۷ در درسدن، آلمان برگزار می‌شود.

جوایز و قدردانی‌ها به پاس اثرگذاری علمی

انجمن فراورش پلیمر از نامزدهای واجد شرایط برای جایزه موراند لامبلا (Morand Lambla) به عنوان پژوهشگر جوان شایسته در موضوع فراورش پلیمر دعوت بعمل می‌آورد. - پروفسور موراند لامبلا فقید، رئیس قبلی انجمن، عضو پیشرو در این زمینه بود. وی به پیشرفت جوانان پژوهشگر کمک زیادی کرد که در توسعه فراورش پلیمر سهم بسزایی داشته‌اند. هدف از اعطای این جایزه تقدیر و ایجاد انگیزش در کارهای نوین، کسب دستاورد قابل توجه و استعداد بالقوه در تداوم نوآوری پژوهشگران جوان در علوم و فناوری همه موضوع‌های مرتبط با فراورش پلیمر است. نامزدها می‌توانند چه از مراکز علمی و آکادمیک، دولتی یا صنعت

مبلغ ۲۰۰۰ دلار پول است. نامزدها از میان کنیتری از اعضای انجمن و جامعه عمومی فراورش پلیمر انتخاب می‌شوند. شرایط انتخاب و اعلام نتیجه طبق مقررات خود انجمن فراورش پلیمر صورت می‌پذیرد. پس از معرفی فرد برنده خود وی به عنوان سخنران کلیدی کنفرانس بین المللی انجمن شرکت می‌کند.

- جایزه برای سفر پژوهشگر جوان انجمن فراورش پلیمر این جایزه به دانشجوی شایسته و پژوهشگر جوان برای شرکت در کنفرانس بین المللی خارج از کشور خود انجمن فراورش پلیمر با هدف تشویق و اهدای کمک مالی به او تعلق می‌گیرد.

اساسنامه

انجمن فراورش پلیمر هویت و موجودیت رسمی خود را طبق اساسنامه ۱۰ ماده‌ای و آئین نامه رسمی متشکل از بخش‌های مشخصی معرفی می‌کند. اساسنامه انجمن آخرین بار در سال ۱۹۸۸ اصلاح و در مجمع عمومی سالیانه آن سال تصویب شده است. در این اساسنامه نام انجمن، اهداف، عضویت و شرایط آن، اعضای هیئت‌های اجرایی مدیر انجمن، معاون مدیر، منشی، خزانه دار و ویراستاران اصلی نشریات زیر آمده است.

International Polymer Processing

Progress in Polymer Processing

هیئت اجرایی انجمن نماینده قانونی آن است که هزینه‌های جاری و سرمایه گذاری‌ها را بعهده دارد.

در بخش دیگری از اساسنامه نظارت بر فعالیت بین المللی که شامل ۶ نماینده از نقاط مختلف جهان است درج شده است. (شامل مراکز داخل ایالات متحده و کشورهای اروپایی، آفریقایی، خاورمیانه و آسیا، استرالیا و آمریکای شمالی و جنوبی است).

سردبیر هر دو نشریه اختیار کامل در وظایف انتشاراتی خود و ارتباط مستقیم با ناشران دارند.

باشند و الزاماً عضو انجمن نباشند. نامزدهای شایسته باید زیر ۴۵ سال باشند. جایزه شامل لوح و چک پول ۳۰۰۰ دلار است. سهم کلیدی افراد باید در دو صفحه شرح همراه با مشخصات کامل و تصویر نسخه‌های کارهای منتشر شده، ثبت اختراع و یا گزارش‌ها ارائه شود. معرفی نامه‌ها از طرف خود مراکز همراه با نام دو معرف دیگر که ترجیحاً از نواحی دورتر باشند و بر توسعه آتی دستاورد پژوهشگر تاکید داشته باشند الزامی است.

داوری روی انتخاب نامزدها به عهده کمیته جوایز که متشکل از متخصصان رشته است صورت می‌گیرد و در نهایت توسط کمیته اجرایی انجمن تصویب می‌شود. فرد انتخاب شده در جشن اعطای جایزه در کنفرانس بین المللی انجمن اعلام می‌شود و وی به عنوان سخنران منتخب نیز شرکت می‌کند.

- جایزه جیمز وایت (Jame L.White)

این جایزه به پژوهشگران و یا مبتکران برجسته از بخش مراکز دانشگاهی و یا صنعت به یک فرد و یا یک گروه رشته فراورش پلیمر و رشته‌های مرتبط با آن اهدا می‌شود. این جایزه در قبال یک دستاورد نوآورانه در فناوری‌های فراورش پلیمر که اثر تجاری داشته است تعلق می‌گیرد. نحوه انتخاب بهترین نامزد طبق مقررات انجمن انجام می‌شود و با اعلام شخص و یا گروه برنده سخنرانی توسط نماینده طرح اجرا می‌شود.

- جایزه برای شخص تازه استخدام شده

این جایزه به شخص پژوهشگر برجسته‌ای در زمینه فراورش پلیمر تعلق می‌گیرد که مدرک دکتری و یا معادل آن را در ۸ سال آخر گرفته باشد.

هدف اعطای این جایزه تقدیر و ایجاد انگیزش در اصالت خواهی و تداوم بالقوه مبتکرانه در علوم و فناوری همه رشته‌های مرتبط با فراورش پلیمر است. نامزدها از میان اعضای هیئت علمی رسمی، فوق دکتری و مشغول در صنعت و یا آزمایشگاه‌های دولتی انتخاب می‌شوند و الزاماً، عضو انجمن نیز نیستند. جایزه اهدایی شامل لوح تقدیر و

نیرومند پلیمر پارس

ما پلاستیک ها

را تقویت می کنیم

تولید کننده انواع کامپاندهای مهندسی و تقویت شده

- PP تقویت شده با الیاف شیشه .
- PP تقویت شده با پودر تالک .
- PP پر شده با کربنات کلسیم .
- PE پر شده با کربنات کلسیم .
- PA تقویت شده با الیاف شیشه .
- PP ضربه پذیر شده با EPDM .

تولید کننده انواع پلیمرهای مهندسی بر اساس نیاز مشتری

تلفن : ۰۲۱-۳۶۴۲۵۱۷۴-۷
 فکس : ۰۲۱-۳۶۴۲۵۱۷۸
 فروش : sales@polymer.com



شرکت مشاور فنی و مهندسی رویان پلیمر آریا

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

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



ZR
 ROYAN POLYMER ARIA Co

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



شرکت
گسترش
انرژی
پاسارگاد



تخصص ما تأمین به موقع به صرفه و مستمر

منش ما صداقت، وقت، سرعت

رسالت ما، توجه به منافع مشتری، تعهد، نوآوری

تلفن: ۰۲۱-۲۶۲۰۵۷۷۲-۴ (۰۲۱) دورنگار: ۰۲۱-۲۲۰۱۰۸۵۳
 رایانامه: info@behin.co

نشانی: خیابان ولیعصر، رویروی بارک ملت، برج ملت، طبقه ۴، واحد ۶



شرکت بهین انرژی سرویس
www.behin.co



تأمین مواد اولیه، تجهیزات، ماشین آلات و فرآورده های نفت، گاز و پتروشیمی

تأمین تجهیزات از:

TPSD, ARFELU, TK CORPORATION, ZAVERRO, KURVERS, Valvosid, Van Leeuwen, RBR, VALVOLE SPA Italy, RingoValvulas Spain, LAME, SALZGITTER MANNESMAN, LVF, PERAR, OMB

تأمین کاتالیست از:

BASF, INEOS, Albemarle, NE Chemcat, AKZO NOBEL, Nitto kasei, TOYO KAKO

تأمین مواد پلیمری وارداتی از:

Honam, SAMSUNG SPI, HYOSUNG, CHIMEI, KOLON PLASTICS INC, LG CHEM, SAMYANG, HANWHA, HYUNDAI, FARMOSA PLASTICS, LOTTE CHEMICAL, LOYAL GROUP, KINGPEARL, KUMHO P&B CHEMICAL, SABIC, DAELIM, BOROUGE, EXXONMOBIL, DOW, STAREX, CHEIL INDUSTRY, KRONOS, KPIC

طرف های تجاری شرکت بهین انرژی سرویس:

پتروشیمی ها و مجتمع های پالایشگاهی
نیروگاه ها

شرکت های پالایشگاهی و پالایشگاه های دستخوش صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

صنایع خودرو سازی

صنایع لاستیک و پلاستیک

تولید کنندگان لوازم خانگی

تولید کنندگان چرم و قوچ

تولید کننده سیستم های تک رنگ رزینی

رنگ پلاستیک و نیمه پلاستیک
کنتکس پایه آب
رنگ نمای پایه آب ساختمان
عایق سفید بام
پوشش گرانولیتی نما
آهار موکت و فرش
مدرجات نمانه و لایه
چسب چوب
چسب کارتن

رزین های استایرن آکریلیک پایه آب
رزین های آکریلیک خاص پایه آب
رزین های کوبلیمر وینیل استات
رزین های هموپلیمر وینیل استات

رزین سازان

دفتر فروش: تهران، بونک، سردار جنگل، بالاتر از چهارراه گسستان، خیابان غروی شرقی، کوچه سننر، پلاک ۳

تلفن: ۴۴۸۹۲۳۲۵ - ۴۵
فکس: ۴۴۴۳۱۱۳۱

www.resinsazan.com sales@resinsazan.com

بسا پلیمر
کیفیت یکپارچه

تولید کننده کفپوش های یکپارچه رزینی

مشخصات سیستم های تک رنگ رزینی:

- ✓ یکپارچه و بدون درز
- ✓ عدم وجود زوایای نود درجه در محل اتصال کف به دیوار
- ✓ جذب سطحی ناچیز
- ✓ مقاومت سایشی بالا و عدم چیدایش ذرات از سطح کفپوش
- ✓ آب بند و محافظ سازه
- ✓ چسبندگی عالی به کف و عدم چیدایش در اثر استفاده
- ✓ قابل نصب بر انواع سطوح بتنی، سنگ و موزائیک

واحد ارتباط با مشتریان: ۴۴۷۷۱۷۱۷ ، ۴۴۷۷۱۷۱۹ ، ۴۴۷۷۱۷۱۶ (۲۱-)
www.Basapolymer.com info@basapolymer.com

ISO 9001 REGISTERED FIRM
european certification group

Chimiaran Co.
شرکت کیمیااران

تولید کننده افزودنی های پلیمری
(استایلیزرها، بی وی سی و انواع روان کننده)

استایلیزرها، پایه سرب
استایلیزرها، پایه بهداشتی کلیم / روی
استنارات های فیزی
پلی اتیلن و اکس

اصلاح کننده ضربه (AGR, CPE)
کنک فرایند
رنگدانه آبی
سفید کننده
اسید استاریک

تجربه دیروز
تکنولوژی امروز
تضمین فردا

www.chimiaran.com
Sale@chimiaran.com
Tel: +98 26 32 77 78 15&16
Fax: +98 26 32 74 62 56

**مرکز تحقیقات
شرکت پلیمر پیشرفته دانا
(دانش بنیان)**

- معرفی مواد اولیه و محصولات جدید
- معرفی تکنولوژی های نوآورانه
- همکاری با مراکز تحقیقات بین المللی در اجرای پروژه های مشترک
- مشاوره، عیب یابی و ارائه راه حل
- اجرای پروژه ها به صورت Turn Key

یوسف آباد، خیابان فتحی شفقانی، میدان سلماس، ابتدای خیابان شهریار، پلاک ۴، طبقه ۲ واحد ۳
تلفن: ۰۲-۸۸۶۳۰۴۶۰ ، ۸۸۰۲۸۵۵۲ فکس: ۸۸۰۲۳۵۹۴
www.polymer-pishrafteh.com info@polymer-pishrafteh.com