



مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال سوم، شماره ۴
شماره پیاپی ۱۲، زمستان ۱۳۹۷، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه |

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

فهرست مطالب |

۳ ... سخن نخست «

... مقالات علمی «

۵ کاربرد نانوفناوری در بسته‌بندی‌های نوین زیست
مهرونوش توکلی، محمدهادی آریایی منفرد

۱۵ روش‌های تهیه داربست‌های پلیمری و کامپوزیتی
میلاذ انگورج تقوی

۲۵ اثر نانوذرات بر ساختار بلوری و خواص پیزوالکتریک
نیلوفر قانندی دهقی

۳۵ مروری بر ژل‌ریسی الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی
محسن گرچی، علی رضایی

۵۳ مروری بر کاربرد گرافن و مشتقات آن در سامانه‌های
آرزو مشاک، آزاده غایی

۶۵ پلیمرهای حافظه‌شکلی خودترمیم‌شونده
زهرا محسنیان

... معرفی انجمن‌ها «

۷۷ آموزش پلیمر در برزیل
هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

۸۳

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مجید غیاث

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

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

نشریات تخصصی مانند آینه، منعکس کننده وضعیت فکری و روند حرکتی صاحبان اندیشه در موضوعات مختلف علمی است. بنابراین، ضروری است هر از چندگاهی مطالب منتشر شده در طی یک دوره زمانی از نقطه نظر محتوایی مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد تا اوضاع کلی و روند حرکتی علمی جامعه هدف در آن زمینه خاص رصد شود، باشد تا از این رهگذر برنامه ریزان با آگاهی بیشتر نسبت به تقویت یا تصحیح حرکت علمی جامعه علمی مد نظر اقدام کنند.

هیئت تحریریه مجله حسب وظیفه اجتماعی و انتشاراتی خود تلاش وافر دارد تا از میان مقالات واصله منعکس کننده مضامینی باشد که ضمن روزآمد بودن، دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- مقالات حتما صبغه ترویجی داشته باشند و محققان ایرانی را با زمینه‌های پیشرفته پژوهشی دنیا آشنا کرده، توجه آنان را به ضرورت انجام کارهای تحقیقاتی در آن زمینه‌ها جلب نماید.

- اگر موضوعات آشنا و دارای سابقه ذهنی برای محققان ایرانی را مطرح می‌کند، الزاما باید متمرکز بر لبه پیشرفت علمی در آن زمینه باشد تا از غفلت محققان فعال ایرانی در آن زمینه، ممانعت کند.

آمار حاکی از آنست که این مجله از آغاز تا کنون (با احتساب نشریه حاضر) ۱۲ مجلد نشریه، حاوی ۸۶ مقاله علمی- ترویجی از بین ۱۵۶ تعداد مقالات دریافتی انتشار داده است. بررسی موضوعی مقالات، دسته بندی‌های کلی زیر را بدست می‌دهد:

- بازیافت، کامپوزیت ها، انرژی، نانو و متفرقه هرکدام حدود ۹ درصد

- پلیمرهای هوشمند حدود ۵ درصد

- مواد جدید پلیمری و کاربرد پلیمرها در پزشکی هرکدام حدود ۲۰ درصد

نگاهی به این آمار نشان می‌دهد که توجه دانشمندان ما بیشتر متوجه موضوعاتی از قبیل «مواد جدید پلیمری» و «بایو پلیمرها» است و بعضی از موضوعات از قبیل پلیمرهای هوشمند، ساخت پلیمرهای مهندسی، پلیمرهای سبز و ... مستلزم توجه بیشتری هستند.

انجمن پلیمر به عنوان ناشر این مجله امیدوار است تا جامعه علمی پلیمری کشور، با توجه به شرایط حساس کنونی و با شناخت از قابلیت‌های خود، همگام با صنعتگران و تولیدکنندگان به گونه‌ای فعالیت‌های خود را تنظیم و به مورد اجرا گذارند که اعتلای ملی و عزت اسلامی را تحقق بخشند.

دکتر مهدی نکومنش

عضو هیئت تحریریه

واژه‌های کلیدی:

زیست پلیمر
نانوفناوری
نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری
بسته‌بندی نوین
بسته‌بندی هوشمند
بسته‌بندی فعال

کاربرد نانوفناوری در بسته‌بندی‌های نوین زیست پلیمری

مهرنوش توکلی^۱، محمدهادی آریائی منفرد^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری صنایع خمیر کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
۲ استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده ...

امروزه بسته‌بندی مواد غذایی بخش مهمی از صنعت جهانی غذا را به خود اختصاص داده است که اهمیت آن در دنیا به دلیل افزایش تقاضای مصرف‌کنندگان برای دستیابی به غذای ایمن، اهمیت مدت ماندگاری مواد غذایی بسته‌بندی شده، کاهش هزینه‌ها، مسائل زیست‌محیطی و رفاه بیشتر مصرف‌کنندگان، روز به روز در حال افزایش است. در دهه‌های اخیر، به‌علت افزایش کاربرد نانو فناوری، پیشرفت شگرفی در صنایع تولیدی به‌وجود آمده است. نانو فناوری طراحان را قادر ساخته تا ساختار عناصر بسته‌بندی را در مقیاس مولکولی تغییر دهند و ویژگی‌های آن را بهبود بخشند. در صنعت غذایی بسته‌بندی‌های اولیه به بسته‌بندی‌های نوین و هوشمند تغییر یافته‌اند تا جوابگوی روند جهانی، پیشرفت‌های فناوری و نیازهای مشتری باشند. تحقیقات فعال در صنایع غذایی و دیگر زمینه‌های علمی موجب توسعه بسته‌بندی‌های نوین شامل بسته‌بندی‌های هوشمند و فعال مواد غذایی، با مشکلات زیست‌محیطی کمتر، شده است. مهم‌ترین مزیت استفاده از آن‌ها، کاهش هدر رفت مواد غذایی به دلیل افزایش عمر مفید آن‌هاست. در این تحقیق برخی از ویژگی‌های بسته‌بندی‌های پلیمری نوین مواد غذایی و جنبه‌های زیست‌محیطی آن‌ها مطرح شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Hadiaryaie@gmail.com

۱ مقدمه

در حال حاضر بسته بندی، جزئی اساسی در تجارت مدرن کالاهاست که کیفیت محصولات غذایی را تضمین می کند. همچنین نقشی کلیدی در محافظت از محصولات بسته بندی شده در برابر شرایط بیرونی ایفا می کند. بر کیفیت و سلامت ایمنی محصولات غذایی تأثیری می گذارد. حمل و نقل، ذخیره سازی و توزیع محصولات را آسان ترمی کند. با توجه به افزایش رشد مصرف کنندگان در مصرف محصولات تازه با عمر مفید زیاد و کیفیت کنترل شده، تولیدکنندگان باید بسته بندی های جدید و ایمنی را ارائه دهند. بنابراین، تولیدکنندگان بسته بندی به دنبال راه حل هایی هستند که باعث بهبود ویژگی های مواد بسته بندی مانند ممانعت کافی نسبت به گازها، حفاظت در برابر اشعه فرابنفش، افزایش مدت ذخیره سازی مواد، قابلیت گذر خوب و عملکرد زیست محیطی مناسب شود [۱]. در گذشته مهم ترین اهداف بسته بندی، حفاظت از مواد در برابر آسیب های مکانیکی و جلوگیری از آثار نامطلوب عواملی مانند اکسیژن، نور، ریزاندام واره ها، بوهای خارجی نامطلوب و ... بوده در حالی که در دهه های اخیر با ورود فناوری های نوین مانند بسته بندی های فعال، هوشمند و حتی نانوفناوری، افق های جدید و روشنی در این عرصه ایجاد شده است. نانو فناوری، یکی از دانش های نوین و رویکردهای جدیدی است که برای ایجاد تحول و نوآوری در صنعت بسته بندی مد نظر قرار گرفته است. هدف استفاده از دانش نانو، بهبود کیفیت و کارایی مواد بسته بندی، آگاه ساختن مصرف کننده از منافذ و پارگی های کوچک و ترمیم آن با توجه به شرایط محیطی مانند تغییرات دما و رطوبت و در نتیجه اطمینان از امنیت مواد غذایی است. نانوفناوری توانایی به کارگیری طبیعت در سطح اتم و مولکول بوده، بر روی ویژگی ها، سنتز و دست کاری ساختار زیستی و غیرزیستی کمتر از ۱۰۰ نانومتر متمرکز شده است. این فناوری علاوه بر تأمین اهداف بسته بندی های سنتی، در پی اهداف با ارزش تر از جمله کاهش مصرف مواد افزودنی ضد میکروبی، افزایش راحتی، ایجاد ارتباط با مصرف کننده، افزایش مصرف مواد زیست تخریب پذیر و کاهش هر چه بیشتر ضایعات صنعت بسته بندی است. صنعت مواد غذایی نیز با پیشرفت های فناوری، تغییر در فرایند بسته بندی و ذخیره مواد غذایی خود، از این پیشرفت فوق العاده

برخوردار شده است. بسته بندی مواد غذایی سنتی به تدریج به سامانه های بسته بندی نوین، بسته بندی هوشمند و بسته بندی فعال تغییر می کند [۲،۳]. علاوه بر این، صنایع غذایی پیشگام در حال استفاده از مواد بسته بندی چندگانه مانند نانوکامپوزیت ها با ویژگی های بسته بندی مطلوب از طریق نانو فناوری است. اولین عرصه ارتباط نانو فناوری با صنایع غذایی، بسته بندی مواد غذایی است. بسته بندی یکی از عوامل موثر در حفظ کیفیت و امنیت غذا است و از آن جایی که استفاده از نانوکامپوزیت ها در ساختار پلیمرهای بسته بندی غذایی، موجب بهبود خواص نگهدارندگی پلیمرها می شود، کارایی زیاد نانوذرات، زمینه استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر را در صنعت بسته بندی مواد غذایی فراهم می کند. نانوکامپوزیت ها باعث بهبود ویژگی های مکانیکی، الکترونیکی، نوری و ویژگی های ممانعتی شده، می توانند با دستگاه های ارتباطی شامل دستگاه های شناسایی بسامدرادیویی (Radio Frequency Identification) [۴]، نانو حسگرهای، حسگرهای زیستی [۳]، بارکدها و حسگرهای الکترونیکی به کار رود [۵]. از مزایای بسته بندی های نوین بهبود کیفیت، ایمنی و افزایش عمر مفید مواد غذایی، تولید مواد بسته بندی ارزان تر، کاهش دشواری فرایند، تولید محصولات غذایی مناسب، کاهش استفاده از مواد نگهدارنده در مواد غذایی و نظارت بر کیفیت مواد غذایی است [۶،۷]. در بسته بندی هوشمند، خودترمیمی و خودتمیز کردن مدل ها غالب هستند. خودترمیمی توسط واکنشیدگی دینامیک و بازسازی الکترواستاتیکی پلی الکترولیت های چندلایه در مجاورت شکستگی، سختی، تنش، خوردگی، پارگی، ویژگی های ممانعتی و حتی شکستگی های وزن مولکولی اتفاق می افتد [۸،۹،۱۰]. برای مواد خودتمیزشونده، آب گریزی زیاد و کاهش زاویه سطحی باعث کاهش تنش سطحی و انرژی شده که سطح عاری از مواد آلاینده ایجاد می کند [۱۱،۱۲] بسته بندی فعال مانند بسته بندی ضد میکروبی حاوی مواد نگهدارنده در مواد پلیمری است که منجر به کاهش میزان نگهدارنده ها می شود [۱۳]. این امر منجر به حفظ ماندگاری مواد غذایی و طولانی شدن عمر مفید مواد غذایی با مهار رشد میکروبی شده که باعث بهبود ایمنی و کیفیت محصولات غذایی می شود [۷،۱۴]. بنابراین، این عمل برای جلوگیری از آلودگی های پس از فرایند و فساد مواد غذایی اهمیت دارد [۱۵،۱۶،۱۷].

جدیدی از پلیمر می‌شود. برخی از مؤلفه‌های کیفیتی مانند مقاومت کششی، نفوذپذیری بخار آب و رطوبت، کامپوزیت‌های ترکیبی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. حتی مقدار کم نانوذرات، باعث پخش همگن نانوذرات در داخل نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌شود که منجر به تشکیل سطح نسبتاً فشرده و صاف از پلیمرها و بهبود پایداری حرارتی می‌شود. زمانی که نانوذرات به نقطه اشباع خود می‌رسد، اثرات منفی مانند سطح ضعیف و شفافیت نوری به علت جمع شدن ذرات گزارش شده است [۲۰].

۳ بسته‌بندی‌های نوین مواد غذایی (Innovative Food Packaging)

بسته‌بندی نوین، بهترین راهکار برای طیف گسترده‌ای از مصارف و کاربردها در صنایع غذایی است. مهم‌ترین مزیت آن نیز کاهش هدررفت مواد غذایی به دلیل افزایش عمر مفید آن‌ها و سامانه نظارت بر وضعیت و چگونگی مواد غذایی بسته‌بندی شده است. توسعه و استفاده از بسته‌بندی نوین مواد غذایی تا حد زیادی به درک و آگاهی از مزیت‌های حاصل از به‌کارگیری آن بستگی دارد. در مقایسه با روش‌های سنتی، این بسته‌بندی دارای مزایایی نظیر دستیابی، فراوری، ارتباط با مصرف‌کننده و نیز اطلاعات مربوط به مواد غذایی است [۱].

کاربرد نانوفناوری برای بسته‌بندی‌های نوین مواد غذایی تا حدودی الهام گرفته از ساختارهای طبیعی و بیشتر با استفاده از پلیمرهای زیستی است.

همان‌طور که می‌دانیم، بسیاری از اجزای مهم سلول‌های زنده از پلیمرهایی نظیر کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک و همچنین اسیدهای چرب یا لیپیدها با کنترل فرایندهای زیستی تشکیل شده‌اند [۸]. بنابراین بسته‌بندی‌های نوین مواد غذایی، توسعه سامانه‌های هوشمند، فعال و بسته‌بندی‌های هوشمند برگرفته از فرایندهای زیستی است که باعث حفظ یکپارچگی بسته‌ها و مواد غذایی در سامانه‌های زنجیره غذایی می‌شوند. در دیگر زمینه‌های علمی، واژه "مواد هوشمند یا پلیمر" براساس علوم بنیادی و ویژگی‌های اساسی آن‌ها (شکل ۱) تعریف شده است.

۴ بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی

بسته‌بندی هوشمند، سامانه‌ای است که بر شرایط و

در حال حاضر، نانو فناوری از پلیمرهای زیست‌پلاستیکی بیش‌تر از پلاستیک‌های نفتی متداول به دلیل ویژگی‌های بسته‌بندی مناسب، مانند زیست‌تخریب‌پذیری، سازگاری با محیط‌زیست و پایداری، استفاده می‌کند [۱۳]. با وجود محدودیت‌های پلیمرهای زیست‌پلاستیکی برای بسته‌بندی از جمله فرایندپذیری کم، شکنندگی بیش از حد، هزینه‌های زیاد، درجه حرارت کم، ویژگی‌های ممانعتی کم نسبت به اکسیژن و رطوبت و آب‌گریز بودن، نانو فناوری راهکارهایی برای بهبود عملکرد آن‌ها اعمال کرده است [۱۷]. راهکارهایی مانند مخلوط کردن پلیمرها، نانوکامپوزیت‌ها، پیوند عرضی و دیگر روش‌های اصلاح شده برای بهبود خواص نوری، مکانیکی و شیمیایی آن‌ها امروزه برای بسته‌بندی استفاده شده است. نانو فناوری، سنگ بنای پژوهش‌ها در فناوری بسته‌بندی نوین نظیر بسته‌بندی هوشمند و فعال است.

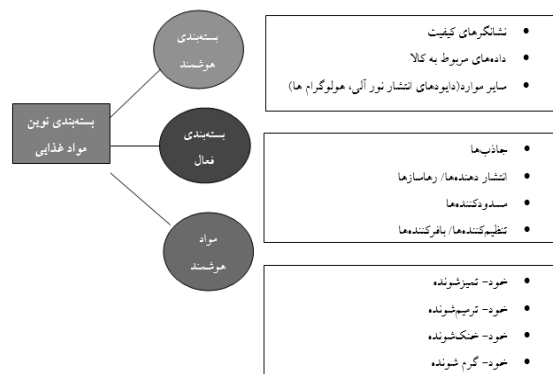
۲ نانوکامپوزیت‌های پلیمری و بسته‌بندی

پلیمرهای مصنوعی و طبیعی به‌طور خاص در صنایع غذایی و دیگر زمینه‌های علمی مانند بخش زیست‌پزشکی، دارویی و کشاورزی به علت ویژگی‌های مطلوب خاص خود از جمله بهبود عملکرد در خواص مکانیکی و مقاومت در برابر ضربه، افزایش ویژگی‌های ممانعتی، سرعت زیست‌تخریب‌پذیری، کاهش هزینه و مقاومت در برابر حرارت، استفاده می‌شوند. راهکارهای برجسته‌ای که برای تولید مواد ترکیبی برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود شامل ترکیب پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. نانوکامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌ها یا مواد ترکیبی هستند که پراکنش ذرات نانومتری را در بستر پلیمری تشکیل می‌دهند [۱۷]. نانو مواد مورد استفاده برای این منظور نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes)، خاک رس و نانوکامپوزیت‌های زیستی [۱۸] هستند. پیشرفت‌های قابل توجهی برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری شامل کنترل سرعت زیست‌تخریب‌پذیری، ویژگی‌های ممانعتی، مقاومت مکانیکی، مقاومت در برابر حرارت، انعطاف‌پذیری، سازگاری و حتی کندسوزکنندگی به وجود آمده است. ویژگی‌های نهایی بستگی به پراکنش نانوکامپوزیت‌ها و برهم‌کنش آن‌ها دارد [۱۹]. نانوکامپوزیت‌ها به بخش غیرآلی لایه‌ای متصل می‌شوند که این‌گونه‌ها را به بخش‌های دوبعدی هدایت می‌کنند که منجر به عملکرد

رادییوی بر روی مواد بسته بندی متداول باعث هوشمند شدن آن‌ها می‌شود. نوارهای فلوئورسنتی از نانوذرات اکسیدروی که روی پلی وینیل پیرولیدن قرار دارند، حساسیت زیادی نسبت به تغییرات شدت فلوئورسنتی مواد غذایی مختلف دارند [۴]. این مواد برای توسعه دستگاه‌هایی مانند پوشش‌های چاپ فلکسوگرافی و مواد چاپ جوهرافشان که قابلیت بسته بندی‌های جدید را تضمین می‌کنند، به کار می‌روند. نشانگرهای کیفیت غذا یا نشانگرهای تازگی در صنایع غذایی بسیار مهم هستند. نشانگرهای غذا، مواد شیمیایی هستند که می‌توانند حضور، عدم حضور یا غلظت سایر مواد شیمیایی را در ترکیبی خاص نشان دهند. آن‌ها همچنین نشان دهنده مواد شیمیایی هستند که میزان برهم کنش دو یا چند ماده را با استفاده از ویژگی‌های خاص استاندارد مانند تغییرات رنگ مواد نشان می‌دهد [۱۴]. نشانگر تازگی، اطلاعاتی در خصوص کیفیت محصولات غذایی و تغییرات مشخصی از اثرات شیمیایی یا رشد ریزاندام واره‌های فاسد در محصولات غذایی بسته بندی شده، ارائه می‌دهد. بسیاری از مواد شیمیایی فرار تولید شده از فعالیت‌های میکروبی مانند دی‌استیل، آمین‌ها، دی‌اکسیدکربن [۲]، گاز آمونیاک و گاز سولفید هیدروژن تولید شده در حین فرایند کهنگی غذا، به ویژه در محصولات گوشتی به آسانی توسط دستگاه‌های هوشمند قابل تشخیص هستند [۱۵، ۲۱]. نشانگرزمان-دما برای بررسی غیرمستقیم کیفیت غذاهای بسته بندی شده توسط تشخیص تغییرات pH زمانی که در معرض دماهای نگهداری نامناسب قرار می‌گیرند، به کار می‌رود. این نشان می‌دهد که چگونه توسعه نشانگرهای تازگی ابزار مفیدی در صنایع غذایی برای جلوگیری از مصرف محصولات غذایی فاسد توسط مصرف کنندگان است [۲۳]. حسگرها، مؤلفه دیگری در بسته بندی هوشمند است که برای شناسایی، مکان‌یابی، ثبت، اندازه گیری انرژی و انتقال اطلاعات مربوط به ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی اندازه گیری شده، استفاده می‌شود [۱۴]. حسگرهای زیستی می‌توانند علائم خارجی مانند نور، pH، دما، نیروی مکانیکی، میدان الکتریکی یا ترکیب حلال را با استفاده از حالت‌های آب دوستی و آب‌گریزی مواد، تنظیم کنند [۲۶].

۵ بسته بندی فعال مواد غذایی

پیشرفت‌های وسیعی برای بسته بندی مواد غذایی طی



شکل ۱ طبقه بندی و ویژگی‌های بسته بندی نوین مواد غذایی. بسته بندی‌های هوشمند و بسته بندی‌های فعال، اطلاعاتی برای نظارت بر یکپارچگی مواد غذایی بسته بندی شده فراهم می‌کنند.

کیفیت محصولات غذایی به خصوص در هنگام توزیع و ذخیره سازی مواد غذایی، نظارت دارد و وضعیت مواد غذایی را برای کاربر نهایی یا مصرف کننده نشان می‌دهد [۱۴]. شکل ۱ نشان می‌دهد که سامانه‌های هوشمند را می‌توان به گروه‌های زیر دسته بندی کرد: داده‌های مربوط به حمل بار مانند بارکد، شناساگرهای بسامد رادیویی [۴]، نظارت الکترونیکی کالا (Electronic Article Surveillance) و علائم دیجیتالی

- نشانگرهای کیفیت مانند نشانگر تازگی [۲۱]، نشانگر زمان-دما [۲۲، ۲۳] - حسگرها [۱۴] - سایر موارد شامل دیویدهای نشر نور ارگانیک (Organic Light Emitting Diodes) و هولوگرام‌ها [۵] در صنایع غذایی، اکثر موارد گزارش شده به ترتیب مربوط به گروه ۲، ۳ و ۱ هستند. در صنایع غذایی تحولی به وجود آمده تا از سلامت عمومی و ایمنی مواد غذایی محافظت شود [۱۵]. این امر می‌تواند در ارتباط با تغییرات دما [۲۳]، رطوبت نسبی، pH و ترکیبات فرار [۲۴] به منظور اطمینان از سلامت محصول در سامانه تأمین مواد غذایی باشد [۲۵]. ظروف ساخته شده حاوی شناساگرهای بسامد رادیویی، حساسیت بسیار بالایی را نسبت به رطوبت نسبی در محدوده ۲۰ و ۷۰ درصد نشان می‌دهند. فنگ و همکاران پیشنهاد کردند، استفاده از حسگرهای ارزان قیمت حاوی شناساگرهای بسامد

مواد هستند. مواد ضد میکروبی طبیعی با منشأ گیاهی و جانوری شامل باکتریوسین‌ها، آنزیم‌ها، عصاره‌های فنلی و اسانس‌های روغنی به دلیل مسائل ایمنی و نظارتی آن‌ها بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند [۱۶].

۶ بسته‌بندی فعال زیستی

بسته‌بندی فعال زیستی، بسته‌بندی جدیدی است که بسته‌بندی یا پوشش دهی را به گونه‌ای تغییر می‌دهد تا اثر مثبت بر سلامت مصرف‌کننده داشته باشد. روش‌های مختلف شناخته شده برای حفظ ویژگی مشخصی از پلیمرهای زیستی در بسته‌بندی نوین شامل کپسوله کردن آنزیمی، کپسوله کردن در مقیاس نانو (Nano Encapsulation)، کپسوله کردن در مقیاس میکرو (Micro Encapsulation) و بی حرکت شدن آنزیم‌ها است. با توجه به ویژگی عملکردی مورد نیاز ترکیبات فعال زیستی خاص، بسته‌بندی‌های کاربردی یا فعال زیستی، توان بالقوه‌ای برای حفظ مواد فعال زیستی در ابعاد دلخواه تا انتشار کنترل شده آن‌ها در مواد غذایی بسته‌بندی شده در طول نگهداری یا قبل از مصرف دارند [۳۰]. فرایند فناوری بسته‌بندی فعال زیستی با استفاده از:

- مواد بسته‌بندی زیست تخریب پذیر برای انتشار ترکیبات فعال زیستی

- کپسوله کردن ترکیبات فعال زیستی به مواد غذایی یا مواد بسته‌بندی

- مواد بسته‌بندی فعال آنزیمی که قادر به تبدیل به بعضی ترکیبات غذایی به منظور ارائه خدمات بهداشتی است، انجام می‌شود.

توسعه سامانه‌های بسته‌بندی ارتقای سلامت، شامل روغن‌های دریایی، پری بیوتیک‌ها، پروبیوتیک‌ها، ویتامین‌های کپسول شده، مواد شیمیایی گیاهی، غذاهای بدون لاکتوز، فلاونوئیدهای زیستی و بسیاری دیگر، باعث افزایش صنعت بسته‌بندی در آینده نزدیک به دلیل افزایش آگاهی انسان‌ها شده است [۳۱].

۷ مواد هوشمند

امروزه، علم بنیادین مواد هوشمند، مواد خودتمیزشونده (Self-cleaning)، خودترمیم شونده (Self-healing)، خودخنک شونده (Self-cooling) و خودگرم شونده (Self-heating) را بررسی می‌کند، در حالی که خودترمیم شونده‌ها

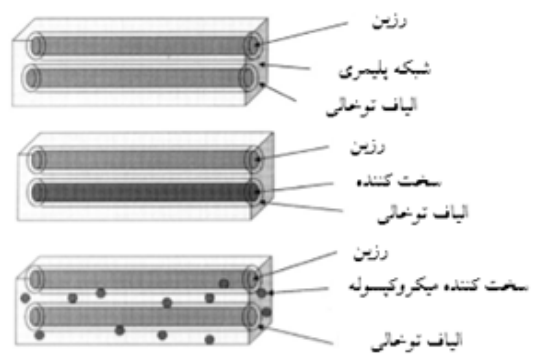
چند دهه گذشته برای رفع نیازهای مصرف‌کننده در ارتباط با روش نگهداری، روش‌های کنترل بسته‌بندی و ذخیره‌سازی برای اطمینان و ایمنی مواد غذایی توسعه یافته است. بسته‌بندی فعال قطعاً یکی از مهم‌ترین نوآوری‌های این حوزه است که می‌تواند به عنوان نوعی از بسته‌بندی تعریف شود که شرایط بسته‌بندی را تغییر داده، باعث افزایش عمر مفید مواد غذایی، بهبود ایمنی و ویژگی‌های حساسیتی و حفظ کیفیت مواد غذایی شود [۲۷]. سامانه‌های بسته‌بندی فعال، سامانه‌هایی هستند که توسط برهم کنش میان محصولات، مواد بسته‌بندی و محیط زیست به وجود آمده تا بتوانند طول عمر، کیفیت و ایمنی محصولات غذایی را افزایش دهند [۱۴، ۲۸]. سامانه‌های بسته‌بندی مواد غذایی فعال می‌توانند به عنوان:

- ۱) جاذب‌ها از جمله برای دی اکسید کربن، اکسیژن و اتیلن [۱۳]
- ۲) مسدودکننده‌ها (مانند مسدودکننده اتیلن)
- ۳) رها سازها (از جمله بسته‌بندی ضد میکروبی، آنتی اکسیدان، رهاکننده‌های ضد حشره و ضد بو)
- ۴) تنظیم کننده‌ها/ بافرکننده‌ها (مانند تنظیم رطوبت) دسته بندی شوند.

شکل‌های مهم بسته‌بندی مواد غذایی فعال براساس:

- ۱) عوامل ضد میکروبی [۱۶]
- ۲) سامانه‌های جاذب اکسیژن با استفاده از اکسید آهن، زئولیت، پالادیم، کبالت، رنگ‌های حساس به نور، اکسیداز گلوکز، کربن فعال، اکسیداز اتانول، آسکوربیک اسید، نمک‌های آسکوربات [۱۳]
- ۳) جذب رطوبت با استفاده از کیسه، پد، ورق یا پتو و مواد غذایی پروبیوتیک درمانی [۲۸] هستند.

سامانه‌های بسته‌بندی ضد میکروبی با عامل ضد میکروبی به منظور جلوگیری از رشد میکروبی و نفوذ آن در محصولات غذایی و افزایش عمر مفید مواد غذایی به کار می‌روند. این هدف با تضمین ایمنی، نگهداری کافی و گسترش عمر مفید مواد غذایی با جلوگیری از رشد و ورود مواد فاسد و ریزاندام واره‌های بیماری‌زا امکان پذیر است [۲۹]. رایج‌ترین مواد ضد میکروبی مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی شامل آنزیم‌ها، نمک‌های آلی و اسیدهای آن‌ها، درشت مولکول‌ها (کیتوزان)، باکتریوسین‌ها، عصاره‌های طبیعی، اسانس‌های روغنی (Essential Oils)، قارچ کش‌ها، نمک‌های فلزی و نانو

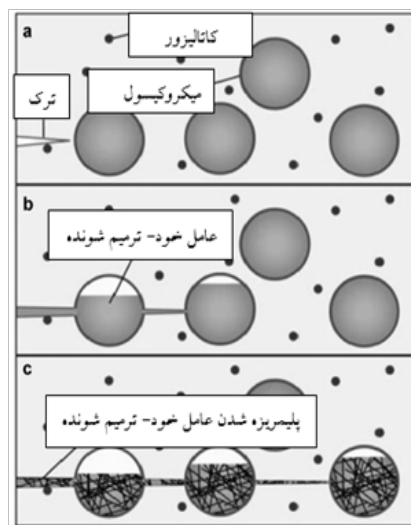


شکل ۳ طرح واره ای از مفهوم بازسازی هوشمند غیرفعال برای شبکه پلیمر. هنگامی که ظروف توسط ضربات خارجی آسیب می بیند، رزین های پلیمری مایع شکل به منطقه آسیب دیده رفته، باعث بهبود آسیب دیدگی می شوند [۳۲].

عامل خودترمیم شونده در پلیمر، هم کشیدگی حجمی (Volume Shrinkage) در طول فرایندهای پلیمری شدن، درجه اتصالات عرضی پلیمر و عامل خودترمیم شونده، تکرارپذیری فرایند و کاتالیزور موجود در مواد، دارد [۳۵]. خودترمیمی به طور کلی به دو دسته تقسیم شده است؛ خودترمیمی بیرونی و پلیمرهای خودترمیم شونده درونی. خودترمیمی بیرونی بر اصول شیمیایی، فیزیکی و برهم کنش های بین مولکولی و درون مولکولی در شبکه پلیمری که در مقیاس میکروسکوپی، یا میکروبی است، دلالت دارد [۱۰،۳۴،۳۵،۳۶]. سامانه های بیرونی از عوامل خودترمیم شونده پیشگیرانه در رزین های پلیمری استفاده می کنند و شامل تغییرات مولکولی نیستند. عامل های خودترمیم شونده مایع در مقیاس میکرو/نانو در داخل ظروف پوسته دار و لوله مانند قبل از ترکیب در شبکه پلیمری توسط عامل خودترمیم شونده کپسوله شده از طریق نیروی موئینگی روی سطح آسیب دیده قرار گرفته و باعث بهبود سطح می شود (شکل ۳) [۱۰،۳۲،۳۶]. برخی از منومرهای موجود که می توانند برای بهبود ترک ها استفاده شوند، متیل متاکریلات، سینوآکریلات، آزوبنزن [۳۳]، اکریلیک و منومرهای تیئولن و پلی (اتیلنک و بوتیلن) هستند.

۷-۲ مواد پلیمری خودتیمز شونده

فرایند خودتیمز کردن براساس شست و شوی سطوح جامد فوق العاده آب گریز است که باعث سهولت حرکت



شکل ۲ عامل خودترمیم شونده و کاتالیزور را در شبکه کامپوزیتی در مقیاس میکرونشان می دهد. a- ترکی در مواد کامپوزیتی به علت آسیب ایجاد شده است. b- علائم آسیب دیدگی، میکروکپسول های مربوط را جدا می کنند و عامل های خودترمیم شونده را برای بازیابی توسط نیروی موئینگی آزاد می کنند. c- ترک شبکه کامپوزیتی در سطح، پس از کاتالیزوری عامل خودترمیم شونده از طریق فرایند پلیمری شدن بسته می شود [۳۶].

و خودتیمز شونده ها غالب هستند [۹،۳۲،۳۳].

۷-۱ مواد پلیمری خودترمیم شونده

پلیمرهای خودترمیم شونده توانایی بازیابی و درمان مواد آسیب دیده را به شکل اولیه یا ویژگی های ساختاری خود در مقابل عوامل محرک خارجی شده، دارند [۲۲]. شکل ۲، تعادل برگشت پذیری را در مواد پلیمری نشان می دهد که با کاهش وزن مولکولی و گرانیروی خود به ویژگی خودترمیمی دست پیدا می کنند و در آن ترک ها به آسانی توسط فرایند دوباره پلیمری شدن، بهبود می یابد [۲۶،۳۴]. مواد زیستی خودترمیم شونده معمولاً شکننده هستند یا ماهیت بی نظمی دارند که منجر به تشکیل تعادل برگشت پذیر توسط پیوندهای کوالانسی، غیرکوالانسی، پیوندهای برگشت پذیر، پیوند عرضی کوالانسی تشکیل شده توسط شبکه های فیزیکی منظم و بلوری، پیوندهای متراکم یونی و پیوندهای هیدروژنی چندگانه می شود [۳۵]. فرایندهای خودترمیمی موفق و موثر بستگی به ثبات مواد، ثبات عوامل خودترمیم شونده، سرعت عمل عوامل خودترمیم شونده، واکنش پذیری

رشد پایدار اهمیت زیادی دارد [۳۹]. استفاده از واحدهای حمل و نقل برگشت پذیر نیز علاوه بر مزایای عملیاتی و زیست محیطی، به تنظیم پسماندها هم کمک می‌کند.

۹ گرایش‌های آینده

نانوفناوری احتمالاً در آینده نزدیک، نقش مهمی را باتوجه به نگرانی‌های ایمنی مربوط به بسته‌بندی ایفا خواهد کرد. برای دستیابی به ایمنی و همچنین مسائل تحقیق و توسعه در زمینه بسته‌بندی فعال و هوشمند، با سرعتی پویا با هدف ارائه بسته‌بندی‌های جایگزین دوست‌دار محیط‌زیست گام برمی‌دارد. این مسئله، چالش طراحی مواد بسته‌بندی را با استفاده از رویکرد مهندسی معکوس بر اساس الزامات مواد غذایی به‌علاوه در دسترس بودن مواد بسته‌بندی، مطرح ساخته است. به‌طور کلی پاسخ به مسائل و مشکلات ایمنی مرتبط با بسته‌بندی‌های نوین و هوشمند براساس سه رکن اصلی صورت می‌گیرد:

- برچسب زدن با هدف جلوگیری از سوءاستفاده و سوء برداشت توسط مصرف‌کنندگان
- انتقال مواد فعال و هوشمند باید به‌دقت و با توجه به میزان سمیت آن‌ها صورت گیرد.
- کارایی و اثر بخشی بسته‌بندی: در برخی از موارد ویژه، بسته‌بندی می‌تواند منجر به افزایش مشکلات زیست محیطی در نگهداری مواد غذایی شود [۴۰].

۹-۱ پیشرفت‌های آینده بسته‌بندی فعال

پیشرفت در زمینه بسته‌بندی فعال مواد غذایی، منجر به توسعه مواد پلیمری مقاوم در برابر عوامل تحریک‌شده. این مواد منحصراً به‌فرد ویژگی‌های شگرف، نوآورانه و کاربردی را ارائه می‌دهد که به‌طور کامل با محیط‌های موجود سازگاری دارد و انتشار مولکول‌ها را در پاسخ به عوامل محرک خارجی تنظیم می‌کند. در نتیجه برای حفظ عملکرد زیستی و ارائه عملکرد شیمیایی خاص، مجموعه‌های مولکولی طراحی شده به‌صورت گزینشی منجر به آزادسازی مواد تشکیل‌دهنده فعال در زمان مشخص توسط سامانه می‌شود. این نانوساختارهای ماکرومولکولی واکنشگر به‌عنوان محرک به‌منظور ایجاد تغییرات سازنده و همچنین تغییرات شیمیایی به‌عنوان واکنشی به عوامل محرک خارجی مانند تغییر ترکیب شیمیایی، دما یا pH طراحی شده‌اند [۴۱].

قطرات آب [۱۲] و سایر ذرات با کنترل ویژگی‌های ترشوندگی می‌شود [۱۱،۳۵]. حرکت ذرات ریز، نقطه تماس و کشش سطحی آب را که توسط انرژی سطحی به‌وسیله بخار آب فشرده ایجاد می‌شود، کاهش می‌دهد و قادر به شناسایی و مکان‌یابی ذرات ریز برای تولید سطوح عاری از مواد آلاینده می‌شود [۱۱]. این سازوکار، تنش برشی هیدرودینامیکی که توسط جریان گازی یا جریان مایع کنترل می‌شود از طریق سه ساز و کار حذف یعنی جابه‌جایی، بالا آمدن و سپس جمع‌آوری پس از غلبه بر نیروهای موئینگی و برهم‌کنش‌های واندروالسی انجام می‌شود [۱۲]. خود تمیز کردن سطوح فوق‌العاده آب‌گریز با افزایش زاویه تماس و کاهش پدیده جذب سطحی، افزایش می‌یابد و از طریق سه فاز تماسی قطره‌ای مایع-گاز، جامد-گاز و جامد-مایع، کنترل می‌شود [۱۱].

۸ مسائل زیست محیطی (زیست‌منبع، زیست تخریب‌پذیر، قابل بازیافت)

افزون بر پیشرفت‌های علمی و فنی حاصل از به‌کارگیری نانوفناوری در مواد غذایی، سامانه نظارت بر میزان ایمنی، سمیت، اثرات زیست محیطی و اقتصاد نیز مورد نیاز است. تولیدکنندگان محصولات کشاورزی و مواد غذایی در استفاده از نانوفناوری به رقابت با یکدیگر پرداخته‌اند و این امر منجر به ارائه روش‌های جدید برای بهبود ایمنی و ارزش غذایی محصولات شده است. در درازمدت، مصرف‌کنندگان از این رقابت و پیشرفت نانوفناوری بهره می‌برند. به‌عنوان مثال نشاسته و کیتوزان دو ماده زیست تخریب‌پذیر به‌کار رفته در بسته‌بندی مواد غذایی هستند [۳۷]. در زنجیره تأمین مواد غذایی استفاده از میوه‌ها و سبزیجات تازه در سطوح مختلف بسته‌بندی محصولات تازه (دست اول، دست دوم و دست سوم) مسئول تولید هزاران تن پسماند در مراحل مختلف چرخه محصول است. به‌منظور حل این مشکل، اتحادیه اروپا، دستورالعمل‌های بسته‌بندی مورد نیاز را به‌اجرا گذاشته است [۳۸]. اهداف سیاست‌های زیست محیطی عبارتند از کاهش یا حتی جلوگیری از استفاده از بسته‌بندی، بازیابی و بازیافت تمام پسماندها و این‌که تولیدکننده مسئول تولید زباله‌ها و نیز هزینه‌های بازیابی و بازیافت است. این سیاست‌های زیست محیطی قطعاً هزینه‌های اضافی را در تمام زنجیره تأمین، اضافه می‌کند اما برای

و کشاورزی به حساب آورد. نانوفناوری این توانایی را به بشر بخشیده است تا عمق ذرات، حد مولکول، اتم و حتی ذرات کوچکتر از اتم را بشناسد و قادر باشد با انجام تغییراتی در این ذرات غیرقابل دسترسی، آن‌ها را به صورت دلخواه تغییر داده، مورد استفاده قرار دهد. فناوری بسته بندی زیست تخریب پذیر باعث بهبود کیفیت و ایمنی و منجر به نوآوری در فرایندهای بسته بندی شده است. تحقیق و توسعه در پاسخ به سلیقه مصرف کننده باعث شد فناوری های بسته بندی فعال، هوشمند و زیست فعال که کاملاً نوین هستند، به وجود بیایند. این فناوری های بسته بندی نوین باعث افزایش کیفیت غذا و افزایش ایمنی شده است. کاربرد روش های بسته بندی نوین به علت اثرات بهداشتی آن‌ها به طور گسترده ای در حال افزایش است و بنابراین باعث کاهش شکایات مصرف کنندگان شده است. بسته بندی های نوین مواد غذایی، ابزاری برای ایجاد تغییرات اساسی در محصولات کشاورزی و مواد غذایی در سطح جهانی است. بسته بندی نوین مواد غذایی دارای ویژگی های مطلوبی در صنایع بسته بندی مواد غذایی از کنترل کیفیت محصولات غذایی تا حفاظت زیستی و کاربردهای ایمنی است. به طور کلی، نوع بسته بندی ها در این دوران، کمبود ایمنی مواد غذایی جهانی، وجود تلفات زیاد پس از برداشت، افزایش جمعیت جهان، تغییرات آب و هوایی و افزایش رقابت بر سر آب برای کشاورزی و مصارف داخلی اهمیت دارد. در آینده ای نزدیک، بسته بندی های سنتی به طور کامل با بسته بندی نوین مواد غذایی جایگزین خواهد شد، زیرا این فناوری ها به سرعت در حال ورود به بازار جهانی هستند. کشورهای در حال توسعه باید بیشتر پذیرای فناوری های بسته بندی نوین باشند که باعث کاهش هدررفت مواد غذایی در زنجیره های عرضه مواد غذایی، به ویژه در طول ذخیره، پردازش، بسته بندی و حمل و نقل و توزیع می شوند.

۹-۲ پوشش دهنده های خوراکی

فیلم ها و پوشش دهنده های خوراکی توانایی بالقوه ای در برآورده کردن تمایل مصرف کنندگان به غذاهای دوست دار محیط زیست و طبیعی دارند. آن ها به طور کامل جایگزین بسته بندی های مواد غذایی سنتی نمی شوند؛ اما ویژگی های بسیاری را برای مواد غذایی فراهم می کنند. از آنجا که این مواد بسته بندی از ضایعات کشاورزی یا محصولات مواد غذایی صنعتی تولید می شوند، ارزش زیست توده ای دارند. استفاده از فیلم ها و پوشش دهنده های خوراکی علاوه بر افزایش قدرت نگهداری مواد غذایی باعث کاهش هزینه و حجم بسته بندی های سنتی نیز می شوند. پوشش دهنده های خوراکی و فیلم ها از مواد زیست پلیمری هیدروکلوئیدی مانند پلی ساکاریدهایی نظیر سلولز، نشاسته، آلژینات ها، کیتوزان، صمغ ها، پکتین ها و پروتئین ها با منشأ گیاهی و جانوری تشکیل می شوند. علاوه بر ویژگی های ممانعتی نسبت به عبور گاز و رطوبت، پیشرفت های نوین جدید، شامل استفاده از کامپوزیت ها یا ترکیبات برای تنظیم انتشار افزودنی های مواد غذایی و مواد مغذی است [۴۲]. فیلم های ساخته شده از سلولز و مشتقات سلولزی، حاوی مواد شیمیایی جاذب آب و رطوبت، اما مقاوم در برابر جذب روغن و چربی است. پروتئین های گیاهی و جانوری مانند گلوتن گندم، پروتئین ذرت، پروتئین سویا، پروتئین های آب پنیر، کازئین، سفیده تخم مرغ، کراتین، کلاژن و ژلاتین از جمله شناخته شده ترین پروتئین ها با ویژگی های ممانعتی بسیار خوب هستند که به طور گسترده ای برای توسعه فیلم ها و پوشش دهنده های خوراکی به کار می روند [۴۳].

۱۰ نتیجه گیری

نانوفناوری را می توان به عنوان یاری رسان آینده صنایع بسته بندی به خصوص در دو زمینه بسته بندی مواد غذایی

مراجع

- Barska A., Wyrwa J., Innovations in the Food Packaging Market- Intelligent Packaging: A Review, *Food. Sci. Biotechnology*, 35, 1-6, **2017**.
- Meng X., Lee K., Kang T-Y., Ko S., An Irreversible Ripeness Indicator to Monitor the CO₂ Concentration in the Headspace of Packaged Kimchi During Storage, *Food. Sci. Biotechnology*, 24, 91-97, **2015**.
- Ranjan S., Dasgupta N., Chakraborty AR., Melvin Samuel S., Ramalingam C., Shanker R., Kumar A., Nanoscience and Nanotechnologies in Food Industries: Opportunities and Research Trends, *J. Nanopart. Res.*, 16, 1-23, **2014**.
- Feng Y., Xie L., Chen Q., Zheng L-R., Low-Coŝt Printed Chipless RFID Humidity Sensor Tag for Intelligent Packaging, *Sens. J. IEEE*, 1, 3201-3208, **2015**.
- Sarapulova., Sherŝtiuk V., Shvalagin V., Kukhta A., Photonics and Nanophotonics and Information and Communication Technologies in Modern Food Packaging. *Nanoscale, Res. Lett.*, 10, 1-8, **2015**.
- Bastarrachea L., Dhawan S., Sablani SS., Engineering Properties of Polymeric-Based Antimicrobial Films for Food Packaging: A Review, *Food. Eng. Rev.*, 3, 79-93, **2011**.
- De Jong A., Boumans H., Slaghek T., Van Veen J., Rijk R., Van Zandvoort M., Active and Intelligent Packaging for Food: Is It the Future? *Food. Addit. Contam.*, 22, 975-979, **2005**.
- Sharon E., Swell Approaches for Changing Polymer Shapes, *Science*, 335, 1179-1180, **2012**.
- Wu D.Y., Meure S., Solomon D., Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 479-522, **2008**.
- Zhu DY., Rong MZ., Zhang MQ., Self-Healing Polymeric Materials Based on Microencapsulated Healing Agents: from Design to Preparation, *Prog. Polym. Sci.*, 49-50, 175-220, **2015**.
- Liu S., Liu X., Latthe SS., Gao L., An S., Yoon SS., Liu B., Xing R., Self-Cleaning Transparent Super Hydrophobic-Coatings Through Simple Sol-Gel Processing of Fluoro-Alkyl Silane, *Appl. Surf. Sci.*, 351, 897-903, **2015**.
- Ye Y., Huang J., Wang X., Fabrication of a Self-Cleaning Surface Via the Thermosensitive Copolymer Brush of P(nipam-pegma), *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 7, 22128-22136, **2015**.
- Mahieu A., Terrie' C., Youssef B., Thermoplastic Starch Films and Thermoplastic Starch/Poly Caprolactone Blend-with Oxygen-Scavenging Properties: Influence of Water Content. *Ind. Crops. Prod.*, 72, 192-199, **2015**.
- Biji K.B., Ravishankar C., Mohan C.O., Srinivasa Gopal T.K., Smart Packaging Systems for Food Applications: A Review, *J. Food. Sci. Technol.*, 52, 6125-6135, **2015**.
- Koskela J., Sarfraz J., Ihalainen P., Maattanen A., Pulkkinen P., Tenhu H., Nieminen T., Kilpela A., Peltonen J., Monitoring the Quality of Raw Poultry By Detecting Hydrogen Sulfide With Printed Sensors, *Sens. Actuators. B. Chem* 218, 89-96, **2015**.
- Wen P., Zhu D-H., Wu H., Zong M-H., Jing Y-R., Han S-Y., Encapsulation of Cinnamon Essential Oil in Electrospun Nanofibrous Film for Active Food Packaging, *Food. Control*, 59, 366-376, **2016**.
- Tang X.Z., Kumar P., Alavi S., Sandeep KP., Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 52, 426-442, **2011**.
- De Azeredo H.M.C., Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Food. Res. Int.*, 42, 1240-1253, **2009**.
- Ghanbarzadeh B., Oleyaei S.A., Almasi H., Nanostructured Materials Utilized in Biopolymer-Based Plastics for Food Packaging Applications, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 55, 1699-1723, **2015**.
- Li X., Qiu C., Ji N., Sun C., Xiong L., Sun Q., Mechanical, Barrier and Morphological Properties of Starch Nanocrystals-Reinforced Pea Starch Films, *Carbohydr. Polym.*, 121, 155-162, **2015**.
- Shukla V., Kandeepan G., Vishnuraj M.R., Development of On-Package Indicator Sensor for Real-Time Monitoring of Buffalo Meat Quality During Refrigeration Storage, *Food. Anal. Methods*, 8, 1591-1597, **2015**.
- Pereira V.A., de Arruda I.N.Q., Stefani R., Active Chitosan/PVA Films With Anthocyanins from Brassica Oleraceae (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for Application in Intelligent Food Packaging, *Food. Hydrocolloids*, 43, 180-188, **2015**.
- Wanihsuksombat C., Hongtrakul V., Suppakul P., Development and Characterization of a Prototype of a Lactic Acid-Based Time-Temperature Indicator for Monitoring Food Product Quality, *J. Food. Eng.*, 100, 427-434, **2010**.
- Qin H., Huo D., Zhang L., Yang L., Zhang S., Yang M., Shen C., Hou C., Colorimetric Artificial Nose for Identification of Chinese Liquor with Different Geographic Origins, *Food.*

- Res. Int*, 45, 45–51, **2012**.
25. Neethirajan S., Jayas D.S., Nanotechnology for The Food and Bioprocessing Industries, *Food. Bioprocess. Technol*, 4, 39–47, **2011**.
26. Meng H., Jinlian H., A Brief Review of Stimulus-Active Polymers Responsive to Thermal, Light, Magnetic, Electric, and Water/Solvent Stimuli, *J. Intell. Mater Syst. Struct*, 21, 859–885, **2010**.
27. Suppakul P., Miltz J., Sonneveld K., Bigger S.W., “Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and Its Applications”, *Journal. of. Food. Science*, 68, 408-420, **2003**.
28. Dobrucka R., Cierpiszewski R., Active and Intelligent Packaging Food-Research and Development—a Review, *Pol. J. Food. Nutr. Sci*, 64, 7–15, **2014**.
29. Alkan D., Yemenicioglu A., Potential Application of Natural Phenolic Antimicrobials and Edible Film Technology Against Bacterial Plant Pathogens, *Food. Hydrocolloids*, 55, 1–10, **2016**.
30. Lopez-Rubio A., Gavara R., Lagaron J.M., Bioactive Packaging: Turning Foods into Healthier Foods Through Biomaterials, *Trends. Food. Sci. Technol*, 17, 567–575, **2006**.
31. Lagaron J.M., Biodegradable and Sustainable Plastics as Essential Elements in Novel Bioactive Packaging Technologies. In: First Conference on Biodegradable Polymers for Packaging Applications. *PIRA. International. Leatherhead (UK)*, 5–6, **2005**.
32. Bleay S.M., Loader C.B., Hawyres V.J., Humberstone L., Curtis P.T., A Smart Repair System for Polymer Matrix Composites, *Compos. A. Appl. Sci. Manuf*, 32, 1767–1776, **2001**.
33. Wu X., Liu L., Fang W., Qiao C., Li T., Effect of Hard Segment Architecture on Shape Memory Properties of Polycaprolactone Based Polyurethane Containing Azobenzene. *J. Mater. Sci*, 51, 2727–2738, **2016**.
34. Blaiszik B., Kramer S., Olugebefola S., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R., Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res*, 40, 179–211, **2010**.
35. Youngblood J.P., Sottos N.R., Bioinspired Materials for Self-Cleaning and Self-Healing, *MRS. Bull*, 33, 732–741, **2008**.
36. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S., Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature*, 409, 794–797, **2001**.
37. Weiss J., Takhistov P., Mc Clements J., Functional Materials in Food Nanotechnology, *J. Food. Sci*, 71, 107–116, **2006**.
38. European Parliament, Directive 2004/12/EC of The European Parliament and of The Council of 11 February 2004 Amending Directive 94/62/EC on Packaging and Packaging Waste— Statement by The Council, The Commission and The European Parliament, Official, *Journal.of. the.European.Communities*, 47, 26–32, **2004**.
39. Bechini A., Cimino M., Marcelloni F., Tomasi A., Patterns and Technologies for Enabling Supply Chain Traceability Through Collaborative E-business, *Inf. Softw. Technol*. 50, 342–359, **2008**.
40. Dainelli D., Gontard N., Spyropoulos D., Zondervan-van den Beuken E., Tobback P., Active and Intelligent Food Packaging: Legal Aspects and Safety Concerns, *Trends. Food. Sci. Technol*, 19, 103–112, **2008**.
41. Stuart M.A.C., Hyck W.T.S., Genzer J., Muller M., Ober C., Stamm M., Sukhorukov G.B., Szleifer I., Tsukruk V.V., Urban M., Winnik F., Zauscher S., Luzinov I., Minko S., Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials. *Nat. Mater*, 9, 101, **2010**.
42. Campos C.A., Gerschenson L.N., Flores S.K., Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity, *Food.Bioprocess. Technol*. 4, 849–875, **2011**.
43. Mensitieri G., Di Maio E., Buonocore G., Nedi I., Oliviero M., Sansone L., Iannace S., Processing and Shelf Life Issues of Selected Food Packaging Materials and Structures from Renewable Resources, *Trends. Food. Sci. Technol*. 22, 72–80, **2011**.

واژه‌های کلیدی:

داربست‌ها
زیست‌سازگار
مهندسی بافت
الکترورسی
الیاف

روش‌های تهیه داربست‌های پلیمری و کامپوزیتی در مهندسی بافت

میلاذ انگورج تقوی*

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی مواد و صنایع

چکیده ...

امروزه، ساخت و تهیه داربست‌های زیست‌سازگار و زیست‌تخریب پذیر برای جایگزینی و بهبود بافت‌های آسیب‌دیده به کمک مهندسی بافت، توجه محققان را به خود جلب کرده است. مواد زیستی ایده‌آل برای داربست‌های مهندسی بافت باید خواص سطحی مناسب، حداقل تطابق مکانیکی با بافت آسیب‌دیده، حمایت فرایندهای سلولی و توانایی رگ‌زایی را داشته باشند. داربست‌ها با توجه به زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری مناسب و سطح تخلخل بالا، باید شرایط مطلوبی برای جایگزینی بافت آسیب‌دیده فراهم کنند. روش‌های متفاوتی برای ساخت داربست‌ها با اهداف مهندسی بافت وجود دارد. از مهم‌ترین این فرایندها می‌توان به روش خودتجمعی، جدایش فازی، اسفنج‌گاز/فروشویی ذره‌ای، امولسیون انجماد-خشک کردن، اتصال رشته‌ای، الکترورسی و... اشاره کرد. از میان روش‌های ذکر شده الکترورسی توجه بیشتری را به خود اختصاص داده است. روش الکترورسی به دلیل راه‌اندازی آسان، مقرون به صرفه بودن، سطح مخصوص بالا، انتخاب مواد متنوع، کنترل قطر الیاف، امکان صنعتی‌سازی و تشابه الیاف به ماتریس خارج سلولی نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد. روش‌های دیگر محدودیت‌هایی شامل زمان بر بودن، غیرقابل کنترل بودن آرایش الیاف و عدم امکان صنعتی‌سازی را دارند. هدف از این مطالعه، مروری بر روش‌های تهیه داربست‌های پلیمری و کامپوزیتی برای ترمیم بافت آسیب‌دیده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Milad.a.taghavi133@gmail.com

۱ مقدمه

مهندسی بافت وجود دارد. از مهم ترین این فرایندها می توان به روش خودتجمعی (Self-Assembly) [۱۲،۱۱]، جدایش فاز (Phase Separation) [۱۲،۱۱]، اسفنج گاز/فروشویی ذره ای (Gas Foaming/Particulate Leaching) [۱۴،۱۳]، امولسیون انجماد-خشک کردن (Emulsification) [۱۴،۱۳]، اتصال رشته ای (Fiber Bonding) [۱۴،۱۳]، الکتروریسی (Electrospinning) [۱۵،۱۱]، و... اشاره کرد که در تحقیق حاضر به مرور آن ها پرداخته می شود.

۳-۱ روش خودتجمعی

خودتجمعی یکی از روش هایی است که برای تهیه داربست های زیستی نانولیفی به کار می رود. در این روش ذرات، مولکول ها و اتم ها با خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه با رویکردی پایین به بالا از طریق نیروهای غیرکووالانسی مانند پیوند هیدروژنی، پیوند یونی، پیوند هیدروژنی با آب و واکنش الکترواستاتیک در کنار یکدیگر قرار می گیرند. اگرچه هر کدام از این نیروها ضعیف هستند ولی تعامل جمعی آن ها ساختار بسیار پایداری ایجاد می کند که می تواند به ویژگی های ساختاری سامانه های زیستی بسیار نزدیک باشد. گزارش شده با این روش، نانوالیاف پپتیدی دو محیط دوست ((Peptide-amphiphile (PA برای پیوند سلولی و هدایت معدنی شدن از هیدروکسی آپاتیت ((Hydroxyapatite (HA و سایر فازهای معدنی به بافت های سخت استخوان و دندان تهیه شده است. نویسندگان گزارش کرده اند که سلول ها درون شبکه داربست ها به طور مطلوبی زنده می مانند و چسبندگی و گسترش مناسبی از خود نشان می دهند و نانوالیاف پپتیدی دو محیط دوست می تواند در پیوند سلول یا سایر بخش های مهندسی بافت مورد استفاده قرار گیرد. در این روش، نانوالیاف متخلخل مشابه با ماتریس خارج سلولی با میانگین قطر ۵ تا ۲۵ نانومتر حاصل می شود (شکل ۱) [۱۶،۱۲].

برای کنار هم قرار گرفتن نانوالیاف می توان از ماشین چرخنده (روتور) استفاده کرد به نحوی که با حرکت سریع و دورانی محفظه، الیاف روی هم فشرده شده، تجمع خواهند کرد [۱۷،۱۲،۱۱]. این روش معایبی همچون فرایندپذیری مشکل و پیچیده، زمان بر بودن، محدود بودن به استفاده از چند پلیمر و عدم توان تولید طولانی مدت و پیوسته الیاف (عدم کنترل ابعاد الیاف) را دارد. در

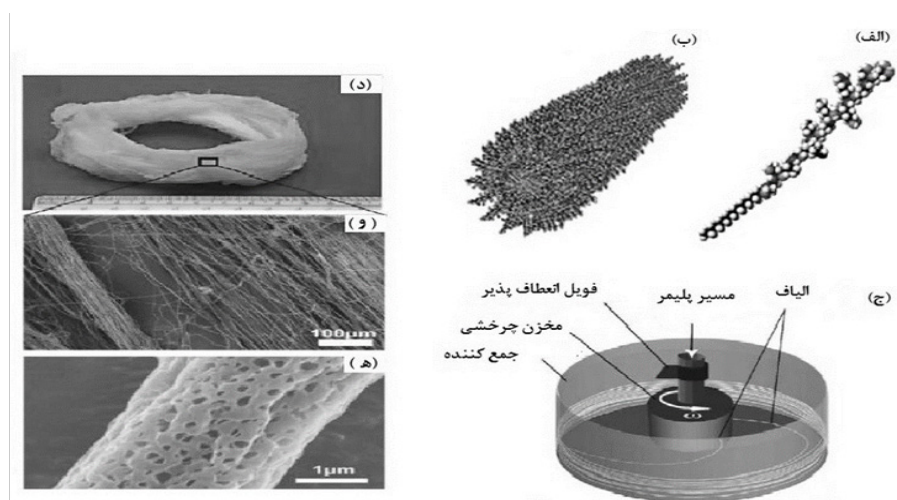
امروزه بابه کارگیری اصول و روش های مهندسی در علوم زیستی برای ساخت جایگزین های زیستی مناسب برای ترمیم و بهبود بافت آسیب دیده، روش مهندسی بافت، شکل گرفته است. داربست ها نقش اساسی را در مهندسی بافت ایفا می کنند. انواع مختلفی از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی زیستی و کامپوزیت آن با پلیمر و سرامیک های زیستی برای ساخت داربست ها مورد استفاده قرار گرفته اند. داربست ها در مهندسی بافت باید سه بعدی، زیست تخریب پذیر، زیست سازگار با درصد و اندازه تخلخل مناسب و سطح زیاد باشند. ساختار سه بعدی داربست، مشابه ماتریس خارج سلولی ((Extra Cellular Matrix (ECM است. تخلخل های درونی به هم متصل (Inter-Connectivity) داربست ها، شرایط مناسبی برای رشد سلول، ورود مواد غذایی و اکسیژن و همچنین خروج مواد زائد فراهم می کند. با تخریب داربست، همزمان باید بافت جدید تشکیل و جایگزین شود. استحکام مکانیکی داربست باید با بدن تطابق داشته باشد؛ در غیر اینصورت اگر استحکام خیلی بالاتر از بافت باشد سپر تنشی (Stress Shielding) ایجاد می شود و اگر خیلی پایین تر باشد حمایتی از بافت نخواهد کرد. چسبندگی، رشد، مهاجرت و تمایز سلولی ناشی از برهم کنش مثبت داربست با سلول های دیگر خواهد بود [۶-۱].

۲ مواد زیستی (Biomaterial) برای داربست های مهندسی بافت

طیف گسترده ای از پلیمرهای طبیعی شامل کلاژن، فیبرین، کیتوسان، ژلاتین، آلجینات و... و پلیمرهای مصنوعی شامل پلی لاکتیک اسید ((Poly(lactic acid) (PLA)، پلی گلیکولیک اسید ((Poly(glycolic acid) (PGA)، پلی اتیلن اکسید ((Poly(ethylene oxide) (PEO)، پلی کاپرولاکتون ((Poly(ε-caprolactone) (PCL) و... در تهیه داربست ها استفاده شده اند. همچنین کامپوزیت پلیمرها با هم و با سرامیک های زیستی همچون کلسیم فسفات ها، شیشه های زیستی (Bioglass) و شیشه سرامیک در کاربرد بافت سخت مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰،۷].

۳ روش های ساخت داربست ها

روش های متفاوتی برای ساخت داربست ها با اهداف



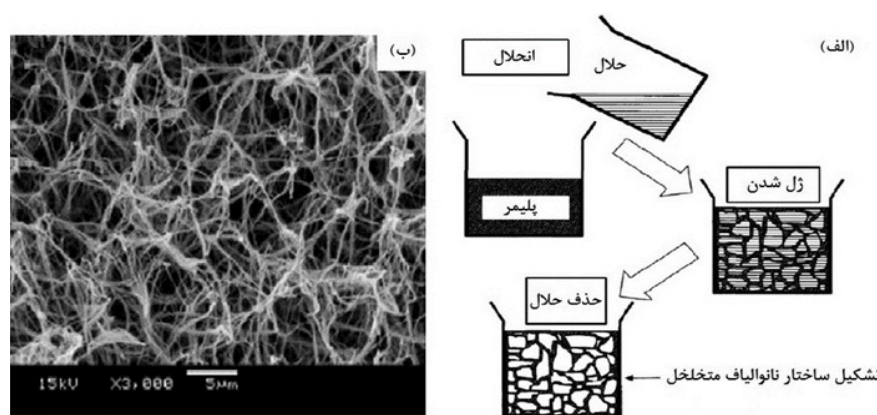
شکل ۱ طرحواره (الف) ساختار مولکولی (ب) نانوساختار برای ساخت الیاف به روش خود تجمعی [۱۲] (ج) روش روتور برای تجمع نانوالیاف (د) تصویر ۳ بعدی از الیاف تهیه شده (و) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از الیاف پلی لاکتیک اسید (ه) مقیاس بالاتر [۱۷].

شده شبکه‌های درهم تنیده با تخلخل بالا (۹۸/۵٪) از پلیمرهای پلی‌ال لاکتیک اسید ((Poly-L-lactic acid)) پلی لاکتیک-گلیکولیک اسید ((PLLA Poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA)) و پلی‌دی‌ال لاکتیک اسید ((DL-lactic acid (PDLA)) با میانگین قطر الیاف ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر با این روش تهیه شده‌اند. قطر الیاف گزارش شده، متناسب با ماتریس خارج سلولی طبیعی است (میانگین قطر الیاف ماتریس خارج سلولی بدن ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر است). [۱۶، ۱۲]. همچنین ژائو (Zhao) و همکاران در سال ۲۰۱۱، داربست‌های کامپوزیتی پلی لاکتیک اسید/ هیدروکسی آپاتیت را با این روش تهیه

ضمن این روش در مقیاس آزمایشگاهی کاربرد دارد؛ با این حال موجب تقلید روند زیستی می‌شود [۱۲].

۳-۲ جدایش فازی

این فرایند شامل مراحل مختلف است. با کاهش دمای مواد معمولاً خام (ماده‌ای پلیمری که در حلال مناسب انحلال پیدا کرده است) ژل به وجود می‌آید. ژل تولید شده را در حلال دیگری غوطه‌ور می‌کنند که باعث جدایی ژل از حلال ابتدایی و جدایش بین دو فاز می‌شود. ژل از حلال استخراج شده، پس از انجماد و خشک کردن، نانوالیاف متخلخل به وجود می‌آید (شکل ۲). گزارش



شکل ۲ (الف) طرح‌واره تشکیل نانوالیاف به روش جدایش فازی (ب) ساختار نانولیفی داربست تهیه شده با این روش [۱۲].

محدوده ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرومتر تشکیل می‌شود. از این روش برای مواد حساس به حرارت باتوجه به عدم نیاز به حرارت دهی و حلال آلی استفاده می‌شود؛ اما ممکن است در طول فرایند، ذرات نمک در پلیمر باقی بماند [۱۳، ۱۴، ۱۹، ۲۰]. گزارش شده از این روش برای ترمیم بافت‌های عصب، قرنیه، رگ و استخوان استفاده شده است [۱۳].

روح‌الامین (Rouholamin) و همکاران در سال ۲۰۱۳، اثر مولفه‌های فرایند اسفنج‌گاز/فروشویی ذره‌ای را بر ساختار داربست پلی‌لاکتیک اسید تهیه شده مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل نشان داد که افزایش فشار گاز CO_2 سبب افزایش انحلال پذیری، تشکیل منافذ ریز با دیواره‌های ضخیم و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای در داربست شده است. ولی افزایش دما و اشباع بیشتر، موجب شکل‌گیری منافذ بزرگ‌تر با دیواره‌های ظریف‌تر شده است [۲۱].

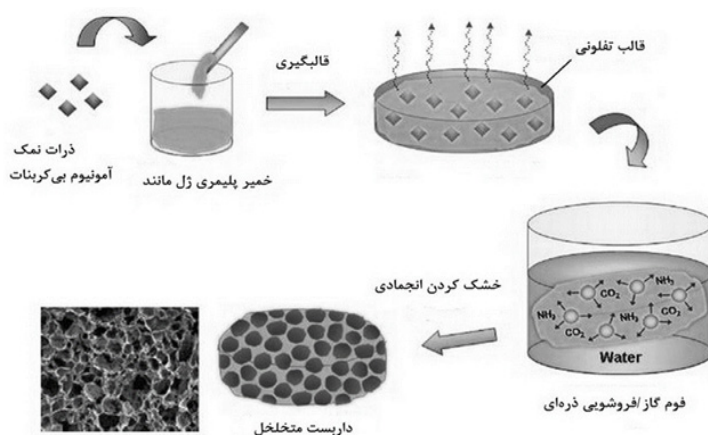
۳-۴ امولسیون انجماد-خشک کردن

در این روش پلیمرهای تخریب‌پذیری همچون پلی‌لاکتیک اسید یا پلی‌گلیکولیک اسید در حلال‌های آلی مناسب خود حل و به محلول آب افزوده می‌شود. با شکل‌گیری امولسیون؛ مخلوط با سرعت بالا همزده شده به درون قالب مسی ریخته می‌شود. فاز پراکنده آب و فاز پیوسته آلی حاوی پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر، شکل گرفته است (اجازه جداسازی به دو فاز داده نمی‌شود). سپس قالب برای منجمد شدن به محفظه نیتروژن مایع

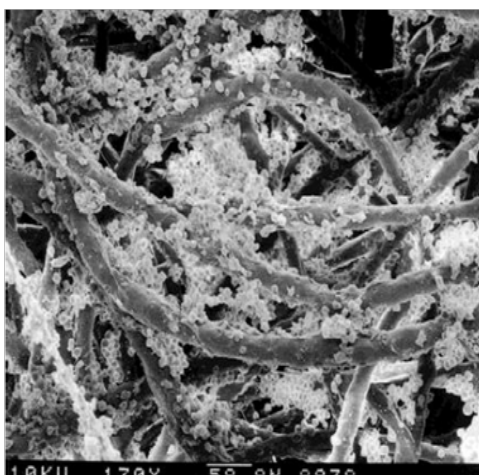
کردند. نتایج حاصل، نشان‌دهنده رشد و تکثیر بهتر سلول‌های استئوبلاست داربست کامپوزیتی پلی‌لاکتیک اسید/هیدروکسی‌آپاتیت در مقایسه با داربست پلی‌لاکتیک خالص است [۱۸]. این روش نیز همانند روش خودتجمعی، محدودیت‌هایی همچون استفاده از چند پلیمر، عدم توانایی تولید طولانی مدت و پیوسته الیاف، نداشتن کنترل برجته‌گیری الیاف و همچنین طولانی بودن زمان فرایند را دارد؛ با این حال فرایند پذیری آسان و آرایش سه‌بعدی متخلخلی از داربست را تهیه می‌کند [۱۱، ۱۲]. این روش می‌تواند در مهندسی بافت استخوان، غضروف، عصب و رگ استفاده شود [۱۳].

۳-۳ اسفنج‌گاز/فروشویی ذره‌ای

در این روش از عامل کف‌زا یا نمک اشباع‌کننده (بی‌کربنات آمونیوم) استفاده می‌شود (شکل ۳). ترکیبی از ژل حلال/پلیمر حاوی ذرات نمک بی‌کربنات آمونیوم پراکنده در قالبی ریخته شده، پس از آن در آب گرم غوطه‌ور می‌شود. در این حالت، پلیمر با این گاز اشباع می‌شود. سپس با کاهش فشار روی داربست، حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در پلیمر کاهش یافته، گاز از پلیمر خارج و آمونیاک شسته می‌شود. در هنگام حذف حلال، حباب‌های گاز، منافذ سطحی حدود ۳۰ میکرومتری ایجاد کرده‌اند که برای نفوذ و کاشت سلول‌های فیبروبلاست مناسب است. با خروج گاز، حفرات با منافذ بالا و تخلخل‌های درونی به هم متصل، شکل می‌گیرد. داربست‌هایی با تخلخل بالا و توزیع یکنواخت در



شکل ۳ نمایشی از فرایند اسفنج‌گاز/فروشویی ذره‌ای [۱۴]



شکل ۴ تصویر SEM داربست شبکه‌ای به هم بافته شده از پلی لاکتیک اسید متصل شده به پلی گلیکولیک اسید بعد از ۲۴ ساعت لانه‌گزینی [۲۶].

بین الیاف غیرمتصل و ماتریس متصل شده است. سلول‌های گرد شده در بالای لایه به خوبی گسترش و چسبندگی بر روی الیاف پلیمری را نشان می‌دهد (شکل ۴). گزارش شده برای ترمیم بافت عضله صاف از این روش و پلیمرها استفاده شده است [۲۶].

۳-۶ الکترورسی

فرایند الکترورسی از پرکاربردترین روش‌های تولید داربست‌های مهندسی بافت است. در الکترورسی با ایجاد میدان الکتریکی از طریق ولتاژ بالا که به سیال پلیمری (پلیمر حل شده در حلال مناسب یا کامپوزیت پلیمر با سرامیک) اعمال می‌شود، بارهایی در آن‌ها تولید خواهد شد. هنگامی که بارها در سیال به مقدار بحرانی می‌رسد؛ با تشکیل مخروط تیلور (Taylor Cone)، جت سیال در نوک سوزن تشکیل می‌شود. جت به سمت صفحه جمع‌کننده حرکت می‌کند (شکل ۵) [۲۹، ۱۵، ۱۱-۲۷]. ریزساختار (میانگین و یکنواختی قطر الیاف) الکترورسی شده به مولفه‌های زیادی بستگی دارد. این مولفه‌ها به سه گروه مولفه محلول پلیمری، مولفه دستگامی و مولفه محیطی تقسیم می‌شوند. به طور مثال تأثیر مولفه دستگامی (فاصله بین نوک سوزن و صفحه جمع‌کننده، ولتاژ و نرخ جریان) با غلظت پلیمر بر قطر الیاف الکترورسی شده در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودارها نشان داده شده؛ فاصله و نرخ

در دمای ۱۹۶- انتقال پیدا می‌کند و در نهایت با انتقال به خشک‌کن انجمادی، آب و حلال آلی از محیط خارج می‌شود و به جای بلورهای یخی، حفرات شکل می‌گیرد. از این روش برای تهیه داربست‌ها با منافذ بیش‌تر و دیواره ضخیم‌تر استفاده می‌شود [۲۲، ۱۴، ۱۳].

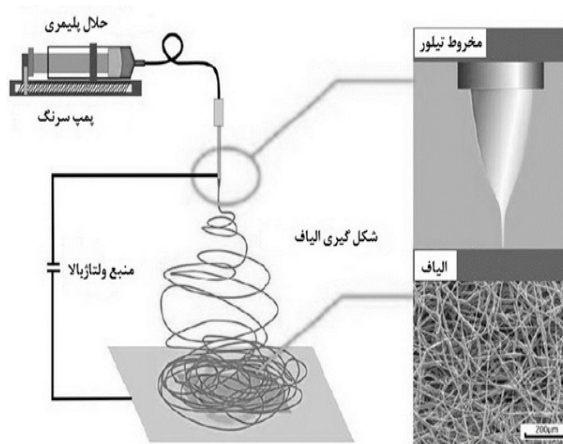
وونگ (Whang) و همکاران با همین روش و با تغییر مولفه‌های پردازش مانند کسر حجم آب، درصد وزن پلیمری و وزن مولکولی پلیمر، داربست پلی لاکتیک گلیکولیک اسید با تخلخل ۹۵-۹۱٪ و اندازه منافذ تا ۲۰۰ میکرومتر و اتصالات درونی متقابل تهیه کردند. در این روش دو لایه ناپیوسته، همگن می‌شوند تا امولسیون آب در روغن ایجاد شود و سپس در نیتروژن مایع خنک شده و در نهایت برای تولید ساختار متخلخل، خشک می‌شوند. این داربست‌ها ممکن است در برنامه‌های کاربردی به عنوان سازه‌ای که بافت را در طول عملیات بازسازی حمایت کند، استفاده شوند [۲۲]. همچنین داربست‌های متخلخل پلی هیدروکسی بوتیرات کو هیدروکسی والرات (3-hydroxybutyrate-co-3-(PHBV)) (Poly hydroxyvalerate) با همین روش تهیه شد. گزارش شده غلظت پلیمر و نسبت آبی به حلال در امولسیون‌ها دو مولفه اصلی در کیفیت بخشی داربست است [۲۳].

۳-۵ اتصال رشته‌ای

داربست‌های سه‌بعدی متخلخل با پیوند الیاف پلیمری به الیاف پلیمر ثانویه به وجود می‌آید. در نقطه عبور و تقاطع دو الیاف، حفرات تشکیل می‌شوند. با این وجود، به دلیل ضعف در خواص مکانیکی (پایداری کم) الیاف، کنترل تخلخل و انتخاب حلال‌ها مشکلاتی در استفاده از این روش وجود دارد [۲۵، ۲۴، ۱۴]. داربست‌های نانولیفی پلیمری پلی لاکتیک اسید، پلی گلیکولیک اسید با این روش تهیه شدند. در این حالت پلی لاکتیک اسید را در حلال مناسب (کلرید متیلن) حل کرده، سپس با فرو بردن الیاف پلی گلیکولیک اسید در محلول پلی لاکتیک اسید و کاهش دمای محلول، شکل منجمد شده دو پلیمر تشکیل می‌شود. با حذف پلی لاکتیک اسید از محیط از طریق حل مجدد در کلرید متیلن، داربست شبکه‌ای به هم بافته شده‌ای از الیاف پلی گلیکولیک اسید متصل شده به پلی لاکتیک اسید حاصل می‌شود. نتایج حاصل از کشت سلول و لانه‌گزینی بعد از ۲۴ ساعت بیانگر چسبندگی و گسترش بسیاری از سلول‌ها در

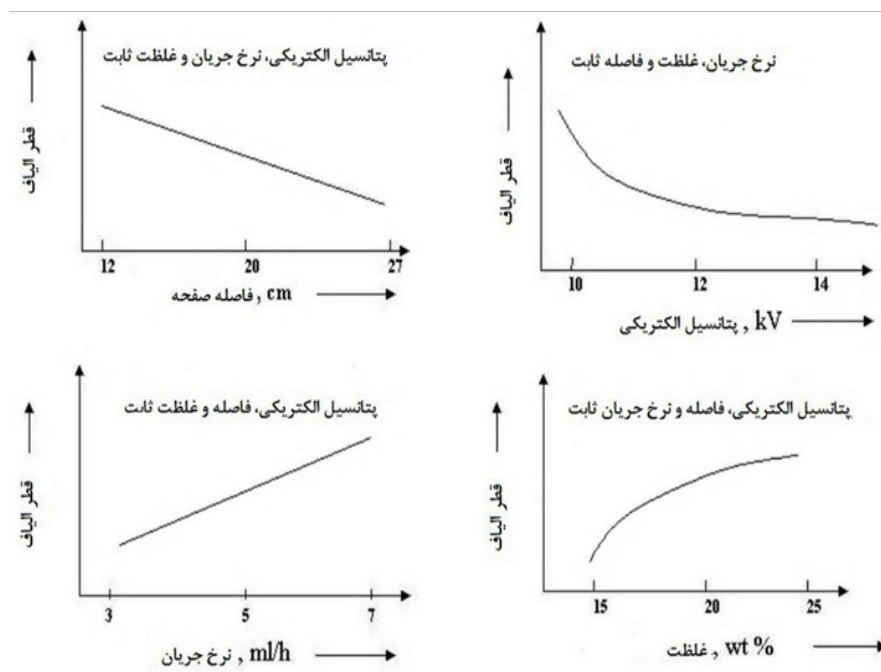
الیاف به ترتیب به صورت خطی و غیرخطی افزایش پیدا کرده است [۱۵]. با روش الکتروریسی به اشکال مختلفی از نانوالیاف می‌توان دست یافت که در شکل ۷ نشان داده شده است [۳۰]. این روش کاربرد وسیعی در حوزه‌های مختلف مهندسی بافت از جمله استخوان، غضروف، عصب و... دارد [۱۶].

روش الکتروریسی به دلیل تهیه داربست نانولیفی مشابه با ماتریس خارج سلولی، راه‌اندازی آسان، مقرون به صرفه بودن، سطح مخصوص بالا، انتخاب طیف وسیعی از مواد، کنترل قطر الیاف و امکان صنعتی‌سازی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. اما با توجه به این‌که اکثر حلال‌هایی که برای ساخت محلول الکتروریسی به کار می‌روند، سمی هستند این نگرانی وجود دارد که در داربست‌ها، حین ساختن باقی بمانند و در هنگام برهم‌کنش داربست سلول موجب مرگ سلولی شوند. نفوذ سلولی ضعیف به درون هسته داربست‌ها و عدم ایمنی دستگاه‌ها (خصوصاً دستگاه‌های دستی) با توجه به استفاده از ولتاژ بالا از ضعف‌های این روش محسوب می‌شوند [۱۶، ۱۲].

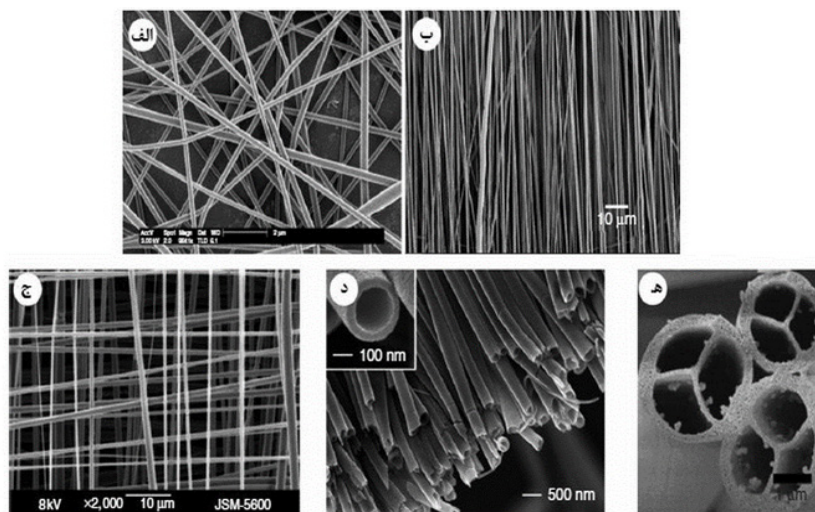


شکل ۵ طرحواره دستگاه الکتروریسی. سامانه شامل پمپ سرنگ، سرنگ، منبع ولتاژ بالا و صفحه جمع‌کننده است [۱۵].

جریان، رابطه خطی با قطر الیاف دارد ولی پتانسیل الکتریکی و غلظت، رابطه غیرخطی با قطر الیاف دارد. به گونه‌ای که نشان داده شده با افزایش فاصله و ولتاژ، قطر الیاف به ترتیب به صورت خطی و غیرخطی کاهش پیدا کرده است (با ثابت در نظر گرفتن سایر مولفه‌ها). همچنین با افزایش نرخ جریان و غلظت، قطر



شکل ۶ تأثیر فاصله، پتانسیل الکتریکی، نرخ جریان و غلظت پلیمر بر قطر الیاف الکتروریسی شده [۱۵].



شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوالیاف پلیمری با ریزساختارهای مختلف (الف) نانوالیاف پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP) با جهت‌گیری (آرایش) تصادفی، (ب) نانوالیاف آرایش یافته PCL، (ج) نمدهای الکترورسی شده پلی‌گلیکولیک (د) الیاف توخالی TiO_2/PVP و (ه) لوله‌های TiO_2 چند کاناله [۳۰].

۴ نتیجه‌گیری

سطح تخلخل بالا و منافذ داخلی متقابل می‌توانند شرایط مناسبی را برای جایگزینی بافت آسیب‌دیده فراهم کنند. از میان روش‌ها، الکترورسی به دلیل راه‌اندازی آسان، مقرون به صرفه بودن، سطح مخصوص بالا، انتخاب مواد متنوع و امکان صنعتی‌سازی، توجه بسیاری از جوامع علمی و پژوهشگران را به خود جلب کرده است.

تهیه داربست‌های مهندسی بافت با روش‌های خودتجمعی، جدایش فازی، اسفنج گاز/فروشویی ذره‌ای، امولسیون انجماد-خشک کردن، اتصال رشته‌ای و الکترورسی مورد مطالعه قرار گرفتند. داربست‌ها با توجه به زیست‌سازگاری، تخریب پذیری مناسب، عدم سمیت،

مراجع

1. Jang J.H., Castano O., Kim H. W., Electrospun Materials as Potential Platforms for Bone Tissue Engineering, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 61, 1065–1083, **2009**.
2. Mazrooei M., Sebdani M., Fathi M. H., Novel Hydroxyapatite Forsterite Bioglass Nanocomposite Coatings with Improved Mechanical Properties, *J. Alloys Compd.*, 5, 2273-2276, **2011**.
3. Johari N., Fathi M. H., Golozar M. A., Fabrication Characterization and Evaluation of the Mechanical Properties of Poly (E-Caprolactone)/Nano-Fluoridated Hydroxyapatite Scaffold for Bone Tissue Engineering, *Composites Part B*, 43, 1671–1675, **2012**.
4. Guoyou H., Fei L., Xin Z., Yufei M., Yuhui L., Min L., Guorui J., Tian J. L., Genin G.M., Feng X., Functional and Biomimetic Materials for Engineering of the Three-Dimensional Cell Microenvironment, *Chem. Rev.*, 117, 12764-12850, **2017**.
5. Hollister S. J., Porous Scaffold Design for Tissue Engineering, *Nat. Mater.*, 4, 518-524, **2005**.
6. Cunha C., Panseris S., Antonini S., Emerging Nanotechnology Approaches in Tissue Engineering for Peripheral Nerve Regeneration, *Nanomed.*, 7, 50-59, **2011**.
7. Boni R., Azam A., Shavandi A., Clarkson A.N., Current and Novel Polymeric Biomaterials for Neural Tissue Engineering, *J. Biomed. Sci.*, 25, 1-21, **2018**.
8. Olszta M. J., Cheng X., Jee S. S., Kumar R., Kim Y. Y., Kaufman M. J., Douglas P., Gower L. B., Bone Structure and Formation: A New Perspective, *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.*, 58, 77-116, **2007**.
9. Mashak A., A Brief Overview on Biodegradable Polymers in Drug Delivery Systems, *Polym*, 4, 23-35, **2014**.
10. Jahanmardi Y., Tavanaie M.A., Tehrani Bagha A.R., Drug Delivery of Nanofibers Based on Biodegradable Synthetic Polymer Blends: A Review, *Polym*, 7, 13-29, **2016**.
11. Khezli S., Zandi M., Barzin J., Polyethersulfone-mat Nanofibrous Electrospun Substrates for Application in Membranes: A Review, *Polym*, 5, 4-15, **2015**.
12. Beachley V., Wen X., Polymer Nanofibrous Structures: Fabrication, Biofunctionalization, and Cell Interactions, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 868–892, **2010**.
13. Pedram Rad Z., Mokhtari J., Eskafi Z., A Brief Review on Fabrication Methods of Three-dimensional Porous Scaffolds by Electrospinning-Part II: Chemical Methods, *Polym*, 6, 36-51, **2016**.
14. Chung H.J., Park T.G., Surface Engineered and Drug Releasing Pre-Fabricated Scaffolds for Tissue Engineering, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 59, 249-262, **2007**.
15. Asmatulu R., Yildirim M. B., Khan W., Adeniji A., Wamocha H., Nanofiber Fabrication and Characterization for the Engineering Education, *Ind. Eng.*, 105, 1-9, **2007**.
16. Ramalingam M., Ramakrishna S., Design Strategies of Tissue Engineering Scaffolds with Controlled Fiber Orientation, *Tissue. Eng.*, 13, 1845-1871, **2007**.
17. Badrossamay M.R., McIlwee H.A., Goss J.A., Parker K.K., Nanofiber Assembly by Rotary Jet spinning, *Nanomater Lett.*, 10, 2257-61, **2010**.
18. Zhao J., Han W., Chen H., Tu M., Zeng R., Shi Y., Preparation, Structure and Crystallinity of Chitosan Nano-fibers by a Solid-liquid Phase Separation Technique, *Carbo Polym*, 83, 1541-1546, **2011**.
19. Mooney D.J., Baldwin D.F., Suh N.P., Vacanti J.P., Langer R., Novel Approach to Fabricate Porous Sponges of Poly (D, L-lactic-co-glycolic acid) without the Use of Organic Solvents, *Biomater. Sci., Polym. Ed.*, 7, 23-38, **1996**.
20. Nam Y.S., Yoon J.A., Park T.G., A Novel Fabrication Method of Macroporous Biodegradable Polymer Scaffolds Using Gas Foaming Salt as a Porogen Additive, *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl Biomater.*, 25, 1-7, **2000**.
21. Rouholamin D., Smith P.J., Ghassemieh E., Control of Morphological Properties of Porous Biodegradable Scaffolds Processed by Supercritical CO₂ Foaming, *J. Mater. Sci.*, 48, 3254-3263, **2013**.
22. Whang K., Thomas C.H., Healy K.E., Nuber G., A Novel Method to Fabricate Bioabsorbable Scaffolds, *Polymer.*, 36, 837-842, **1995**.
23. Mikos A.G., Sarakinos G., Vacanti J.P., Langer R.S., Cima L.G., Biocompatible Polymer Membranes and Methods of Preparation of Three Dimensional Membrane Structures. Google Patents., **1996**.
24. Cima L.G., Vacanti J., Vacanti C., Ingber D., Mooney D., Langer R., Tissue Engineering by Cell Transplantation Using Degradable Polymer Substrates, *J. Biomech. Eng.*, 113, 143-151, **1991**.
25. Mikos A.G., Bao Y., Cima L.G., Ingber D.E., Vacanti J.P., Langer R., Preparation of Poly (glycolic acid) Bonded Fiber Structures for Cell Attachment and Transplantation, *J. Biomed. Mater. Res.*, 27, 183-189, **1993**.
26. Kim B.S., Mooney D.J., Engineering Smooth Muscle Tis-

- sue with a Predefined Structure. *J Biomed Mater Res A*, 41, 322-32, **1998**.
27. Bhardwaj N., Kundu S.C., Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique Biotechnology, *Advances.*, 28, 325-347, **2010**.
28. Xie J., Li X., Xia Y., Putting Electrospun Nanofibers to Work for Biomedical Research, *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 1775-1792, **2008**.
29. Liu H., Ding X., Zhou G., Li P., Wei X., Fan Y., Electrospinning of Nanofibers for Tissue Engineering Applications, *J. Nanomater.*, 2013, 1-11, **2013**.
30. Yang Y., Leong K. W., Nanoscale surfacing for Regenerative Medicine, Wiley Reviews Interdisciplinary, *Nanomed. Nanobiotechno.*, 2, 478-495, **2010**.

واژه‌های کلیدی:

پیزوالکتریک
پلی وینیلیدن فلورید
ساختار بلوری
نانوذرات

اثر نانوذرات بر ساختار بلوری و خواص پیزوالکتریک پلی وینیلیدن فلورید

نیلوفر قانادی دهقی*

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

چکیده ...

پلی وینیلیدن فلورید از پلیمرهای هوشمند پاسخگو به میدان الکتریکی و با خواص مناسب پیزوالکتریک است که کاربرد وسیعی در ساخت محرک‌های پیزوالکتریک (Piezoelectric Actuators) دارد. کارایی محرک‌ها مستقیماً به نوع ساختار بلوری پلی وینیلیدن فلورید وابسته است. استفاده از نانوذرات علاوه بر آثار تقویت‌کنندگی سامانه نانو کامپوزیتی، با تغییراتی که در ساختار بلوری پلیمر ایجاد می‌کند بر کارایی پیزوالکتریک سامانه اثر می‌گذارد. مقاله حاضر به بررسی این موضوع در کارهای پژوهشی انجام شده در سال‌های اخیر می‌پردازد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
n.ghaedidehaghi@modares.ac.ir

۱ مقدمه

محرك‌های مکانیکی (Mechanical Actuators)، ابزار قابل کنترلی هستند که ورودی آن‌ها میدان گرمایی، الکتریکی یا مغناطیسی و خروجی آن‌ها انرژی مکانیکی است. با توجه به توسعه کاربرد محرك‌ها، به تازگی از پلیمرهای هوشمند برای ساخت آن‌ها استفاده می‌شود [۱]. پلیمرهای فعال الکتریکی از معمول‌ترین پلیمرهای کاربردی در این زمینه است. ساز و کار (Mechanism) پاسخگویی در این پلیمرها، عکس‌العمل در برابر میدان الکتریکی است. این پلیمرها که در سال ۱۹۹۰ شناخته شده‌اند [۱]، کاربردهای زیادی در پزشکی، صنعت و مهندسی عمران دارند.

۲ پلیمرهای فعال الکتریکی

این پلیمرها با توجه به سازوکار عملکردی و چگونگی تغییر ماهیت به دو گروه عمده پلیمرهای الکترونیکی و یونی تقسیم می‌شوند:

۲-۱ پلیمرهای فعال الکتریکی الکترونیکی

به منظور حفظ تغییر مکان ایجاد شده در اثر اعمال ولتاژ DC مورد استفاده قرار می‌گیرند و کاربردهای زیادی در ربات‌ها دارند. الاستومرهای دی‌الکتریک و پلیمرهای فروالکتریک، جزء این گروه محسوب می‌شوند. این گروه از لحاظ کاربردی دو دسته‌اند: دسته‌ای که در حسگری از هدایت الکتریکی خود و دسته دوم که از فعالیت الکتریکی (Electroactivity) خود در ایفای نقش محرك، بهره می‌گیرند.

۲-۲ پلیمرهای فعال الکتریکی یونی

در غشاهای مبادله‌گر یونی، محرك‌های الکترومکانیکی، حسگرهای حرارتی-شیمیایی، الکترولیت‌های جامد، باتری‌های قابل شارژ و سامانه‌های رهایش دارو کاربرد دارند. پلیمرهای یونی نیز به چند زیرگروه پلیمرهای رسانا، پلیمرهای یونی، کامپوزیت‌های پلیمر یونی-فلز و پلیمر-کربن تقسیم می‌شوند.

در دو گروه معرفی شده، پلیمرهای پیروالکتریک و پلیمرهای رسانا از حیث کاربرد و مطالعه، بسیار مورد توجه هستند. در واقع، پلیمرهای رسانا و پیروالکتریک در صدر فهرست پلیمرهای فعال الکتریکی به عنوان پلیمر

هوشمند، قرار دارند.

ویژگی پیروالکتریک آن‌ها به دلیل ساختار شبکه‌ای نامتقارن و قطبش پذیری لحظه‌ای (Spontaneous Polarization) در اثر چرخش ساختاری است. بنابراین، هوشمندی این مواد در تبدیل پیوسته و برگشت پذیر انرژی مکانیکی به الکتریکی و برعکس است. معروف‌ترین پلیمر پیروالکتریک با کاربرد تجاری گسترده، پلی وینیلیدین فلورید (Poly Vinylidene Fluoride)(PVDF) است.

۳ پلی وینیلیدین فلورید

PVDF ماده‌ای پیروالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک است. این پلیمر نیمه بلورین، وزن مولکولی بالا و عموماً در حدود ۵۰٪ قسمت آمورف دارد. PVDF خواص متنوعی چون فرایندپذیری آسان، خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی خوبی دارد. کاوا (Kawai) [۲] نشان داده است که PVDF فعالیت پیروزی (Piezo Activity) بالایی دارد. PVDF و کوپلیمرهای آن نسبت به مابقی پلیمرها، پیروفعال تر (Piezoactive) هستند [۳]. از حیث ساختار بلوری PVDF به خصوص در فاز β به عنوان پلیمری الکتروفعال و پیروالکتریک، بسیار مورد توجه و مطالعه است [۳].

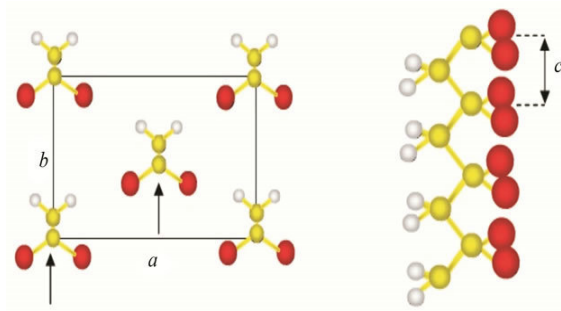
۳-۱ ساختار بلوری و خواص پیروالکتریک

پلی وینیلیدین فلورید

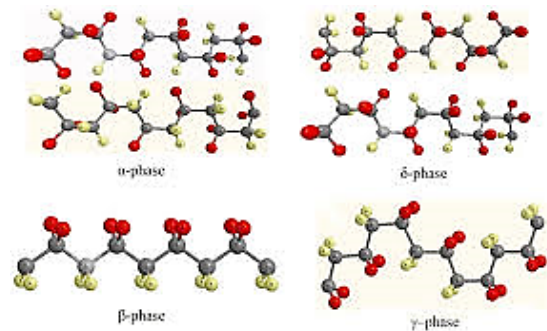
چهار فاز بلوری در PVDF حضور دارد که عبارتند از: δ ، γ ، β ، α و ϵ (شکل ۱) [۴،۲۳].

فاز α به صورت ترمودینامیکی پایدارترین فاز بلوری در PVDF است. اما خواص الکتریکی PVDF بسیار متأثر از حضور فاز β است و حضور این فاز در ساختار، قطبیت القا می‌کند. فاز β با صورت‌بندی (Conformation) پیوندهای تمام ترانس (All Trans Bonds)، بیشترین مقدار دوقطبی لحظه‌ای را در میان ϵ فاز بلوری دیگر داراست و باعث تقویت خواص پیروالکتریک و دی‌الکتریک می‌شود (شکل ۲) [۴،۵].

خواص پیروالکتریک وابسته به میزان فاز β در پلیمر و بلورینگی کلی PVDF است. میزان فاز β در اثر کشش مکانیکی، قطبی کردن، اعمال تاریخچه حرارتی، الکتروریسی و افزودن نانوذرات بهبود می‌یابد. حضور میدان الکتریکی و نیروی کششی هم‌زمان در الکتروریسی



شکل ۲ صورت بندی فاز β با پیوندهای تمام ترانس [۴]



شکل ۱ صورت بندی $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ در PVDF [۴]

ثابت دی الکتریک PVDF با افزودن نانوذره به سامانه، افزایش می یابد.

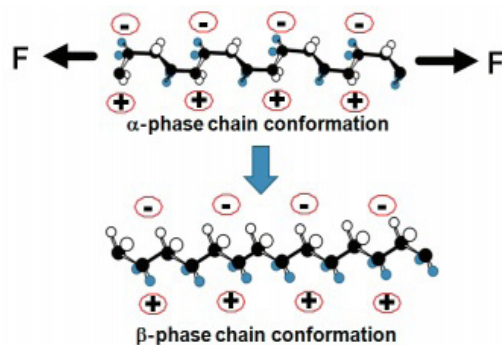
به خاطر افزایش فاز β ، ولتاژ خروجی هم مانند جریان خروجی برای نمونه با نانوذره های مختلف افزایش می یابد. استفاده از گرافن، اکسید گرافن و هالوسیت (Halloysite) به عنوان نانوذره در ماتریس PVDF باعث قطبی شدن موثر پلیمر شده، به دلیل افزایش نیروهای دو قطبی-دوقطبی هسته گذاری فاز β را تسهیل می کند. از بین نانوذرات، چون اکسید گرافن برهم کنش بیشتری با ماتریس PVDF نشان می دهد و دارای ثابت دی الکتریک بالاتری است، بیشترین فاز β و ثابت دی الکتریک را در سامانه نانوکامپوزیتی ایجاد می کند [۵]. نانولوله هالوسیت ساختاری میله ای دارد که باعث می شود زنجیره های PVDF در جهت الکتروریسی به

باعث تبدیل فاز α به β می شود [۴].

در حالت معمول، فاز β با کشش و اعمال جریان DC به دست می آید، اما با کویلرسازی نظیر-PVDF-TRFE، اعمال کشش ضرورتی ندارد [۶]. علاوه بر آن بلورینگی PVDF-TRFE بهتر از PVDF است [۳].

قطبی سازی با تبدیل فاز α به β که شکل قطبی تر آن است، انجام می گیرد. وقتی PVDF به صورت تک محوره (Uniaxial) تحت کشش قرار گیرد، زنجیره های پلیمر در بلورها به صورت طولی آرایش یافته، میزان تشکیل فاز β افزایش می یابد (شکل ۳) [۷].

با آماده سازی مناسب نمونه، فاز فروالکتریک (β) با صورت بندی تمام ترانس) در این پلیمرها القا می شود. پلیمرهای خالص به علت دارا بودن ثابت دی الکتریک پایین (۲-۳) با وجود داشتن استحکام شکست دی الکتریک بالا (بیشتر از 300 kVmm^{-1}) با محدودیت مواجه هستند [۸].



شکل ۳ تبدیل صورت بندی فاز α به فاز β با کشش تک محوره (O: اتم

هیدروژن، •: اتم فلورین، •: اتم کربن) [۷]

۳-۲ تأثیر نانوذرات بر ساختار بلوری و خواص

پیزوالکتریک پلی وینیلیدن فلورید

افزودن نانوذرات از روش هایی است که به بهبود فاز β کمک می کند. متداول ترین نانوذره های مورد استفاده نانولوله های کربن، نانوسیم نقره، نانو خاک رس، ZnO، گرافن، ذرات سرامیکی و رسانا هستند. جیانگ (Jiang) [۹] نشان داد که افزودن نانوذره همراه با کشش مکانیکی، فاز β را بهبود می بخشد و در نتیجه افزایش بیشتری در خواص پیزو نشان می دهد.

افزودن نانوذره به عنوان عامل هسته گذار برای ایجاد فاز β و عامل ممانعت کننده برای فاز α عمل می کند.

های عامل دار شده (Functionalized) با COOH نسبت به CNT خالص، نانولوله‌های کربنی بهتری برای PVDF مورد استفاده در ساخت محرک و حسگر هستند؛ اما CNT های عامل دار شده با SO₃ این گونه نیستند. علت این پدیده را به برهم‌کنش قوی بین گروه‌های CF₂ در PVDF و گروه کربونیل در COOH نسبت می‌دهند (شکل ۴) [۱۲، ۱۳].

ویدهت (Vidhate) و همکارانش [۷] با مقایسه دو نانوکامپوزیت PVDF/CNT تهیه شده به دو روش فراصوت و اختلاط مکانیکی، نشان دادند که در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش فراصوت، فازهای α و β توأمان وجود دارد، در حالی که در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش اختلاط مکانیکی فاز β مشاهده نمی‌شود.

با تهیه نانولوله‌های کربن تک‌دیواره (SWCNT) توجه زیادی به استفاده از آن‌ها در محرک‌ها معطوف شده است. در ۲۰۰۴ محرک‌های الکترومکانیکی حاوی نانوالیاف کربن (CNF) با خواص تحریک و پاسخگویی خوب، استحکام و سختی مناسب، توسعه یافت، ولی خواص آن پایین‌تر از خواص محرک‌های حاوی نانولوله‌های کربن تک‌دیواره بود [۱۴].

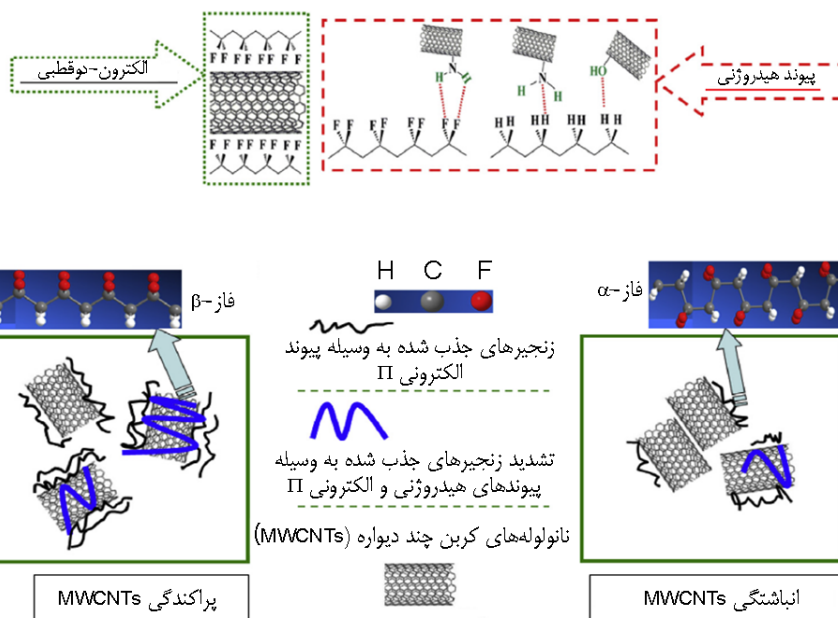
به طور کلی، نانولوله کربن تک‌دیواره باعث ایجاد

آسانی آرایش یابند. بررسی پاسخ مناسب پیزوالکتریک نانوالیاف PVDF حاوی هالوسیت نشان داده در مقایسه با پودر PVDF، فاز β در نانوالیاف PVDF، بالای ۴۹٪ افزایش یافته است. حضور نانوذرات اکسیدگرافن، گرافن، نانولوله‌های هالوسیت باعث افزایش ۱۰ درصدی کارایی پیزوالکتریک سامانه شده است [۵].

فخری (Fakhri) و همکاران [۱۰] نشان دادند که نانوذرات Go/Cu و Go/Ag فاز فعال الکتریکی را بهبود می‌دهند و باعث ایجاد ثابت دی‌الکتریک بالا به همراه اتلاف دی‌الکتریک پایین در مقایسه با فیلم PVDF خالص می‌شوند.

در بیش از یک دهه قبل، توانایی مواد ساختاری (Structural Material) در حس کردن کرنش مربوط به خود، در کامپوزیت‌های پلیمر/نانولوله‌های کربن (CNT) گزارش شده است [۱۱]. چنین سامانه‌های نانوکامپوزیتی جدید، شامل پلیمر حاوی CNT با بهره‌گیری از ترکیب خواص الکتریکی و مکانیکی بالای CNT، کارایی بالایی نشان داده‌اند.

مختاری (Mokhtari) [۱۱] تقویت‌کننده‌های مختلفی را بررسی کرد و نشان داد که در حضور CNT، فاز β و ولتاژ خروجی بیشتری در مقایسه با بقیه نانوذرات مشاهده می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است که CNT



شکل ۴ نقش نانولوله‌ها در تشکیل فاز β در PVDF: الف) پیوند شیمیایی بین زنجیرهای PVDF و نانولوله عامل دار شده، ب) زنجیرهای جذب شده روی سطح نانولوله کربن [۱۳]

تمام ترانس در الکتروریسی می شود (شکل ۵). افزودن توآمان نانولوله کربن چندلایه و نانورس (Cloisite30B) فاز β را در PVDF به بالای ۸۰٪ می رساند [۱۶].

نانورس، تأثیر بیشتری در تشکیل فاز β در PVDF نسبت به CNT دارد که به تفاوت هندسه و سطح موثر نانورس نسبت داده می شود. همچنین، برهم کنش های قوی بین گروه های قطبی PVDF و بار منفی سطح نانورس وجود دارد. بدین ترتیب، برهم کنش یون-دوقطبی قوی تری بین سطح نانورس و PVDF در مقایسه با برهم کنش های الکترون-دوقطبی بین CNT و PVDF وجود دارد. مشاهدات انجام شده بیانگر این است که با افزودن نانورس، فاز α از سامانه حذف می شود [۱۶].

نانوبلور سلولزی (CNC) (Cellulose Nanocrystal) دارای نانوبلورهای میله ای شکلی است که از منابع تجدیدپذیر (نباتات و باکتری ها) به دست می آید و نوعی از مواد سلولزی است که پلیمر فعال الکتریکی تلقی شده است. CNC عموماً به عنوان عامل تقویت کننده (به ویژه در الکتروریسی) برای پلیمرهای مختلف مثل PVDF به کار می رود و به خودی خود پیزوالکتریک است. الیاف کامپوزیتی PVDF/CNC شامل کسر β بیشتری نسبت به الیاف PVDF خالص است. بیشترین کسرفاز β در ۲٪ وزنی CNC افزوده شده به PVDF به دست آمده است. در این کسر وزنی، بلورینگی هم بیشترین مقدار را دارد. در بررسی الیاف PVDF و CNC مشخص شده که بیشترین فاز β در سامانه، نزدیک ۹۰٪ است [۱۸].

در سال های اخیر تلاش های بسیاری به توسعه نانوکامپوزیت پلیمر/سرامیک، با ثابت دی الکتریک و قدرت شکست بالا، توآمان، اختصاص یافته

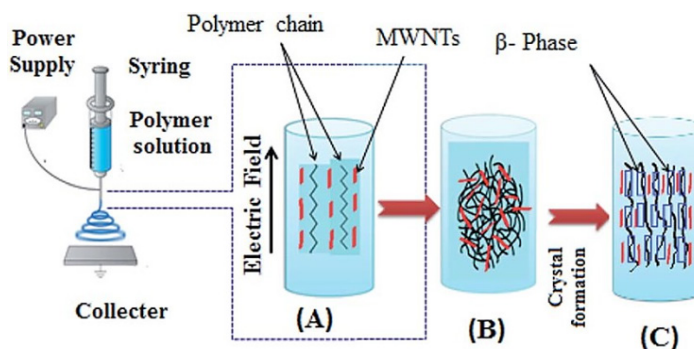
خواص الکتریکی و ریزساختار بهتر می شود، در حالی که نانولوله کربنی چند دیواره باعث تسهیل تبدیل α به β در PVDF می شود.

ویدت و همکاران [۷] نشان دادند که نانورس نظیر مونت موریلونیت (Montmorillonite) به عنوان عامل هسته گذار عمل می کند و باعث تشکیل فاز γ می شود. برای بیش از ۱٪ وزنی نانورس، فازهای α و β توآمان مشاهده می شود.

افزودن نانورس به PVDF در فرایند الکتروریسی روی تحرک زنجیرهای پلیمر و به تبع آن تشکیل فاز β اثر دارد و برای افزایش خواص پیزوالکتریک سامانه مناسب است [۱۵].

نانورس اصلاح شده (Organoclay) نیز از موثرترین نانوذراتی است که تشکیل فاز β را تحت تأثیر قرار می دهد. شبکه نانورس، فعالیت سطحی آن و برهم کنش بین بار منفی نانورس و دو قطبی مثبت CH_2 در PVDF، باعث تشکیل ترجیحی و پایدار بلور β می شود. تبدیل کامل α به β در PVDF با اضافه کردن ۲٪ وزنی نانورس اصلاح شده، گزارش شده است [۱۶].

در نانوکامپوزیت PVDF/Clay اثر تحرک زنجیرهای پلیمری حین کشش در الکتروریسی، زنجیرهای PVDF در جهت خاصی بازآرایی می شوند و بلور β آرایش یافته، شکل می گیرد. قبل از بلورینگی، زنجیرها تمایل دارند آرایش فضایی شان را تغییر دهند، نانورس، با اثرگذاری بر تحرک زنجیرها، مانع آسودگی آنها شده، موجب بلورینگی در فاز قطبیده مخصوصاً فاز β می شود [۱۷]. محققان نشان داده اند که تلفیق الکتروریسی و استفاده از نانورس یا CNT باعث افزایش مقدار β و پایداری صورتبندی



شکل ۵ تأثیر حضور MWNT در فرایند الکتروریسی، بر تشکیل فاز β [۱۶]

به وسیله تشکیل پیوندهای بین سطحی، می شود که تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص دی الکتریک و پیزوالکتریک دارد. علاوه بر این، کشش تک جهته فیلم کامپوزیتی، باعث بلورینگی و استحکام شکست بالاتر کامپوزیت پلیمری شده که برای قطبی سازی نانوکامپوزیت در میدان الکتریکی بالاتر، مطلوب است [۸].

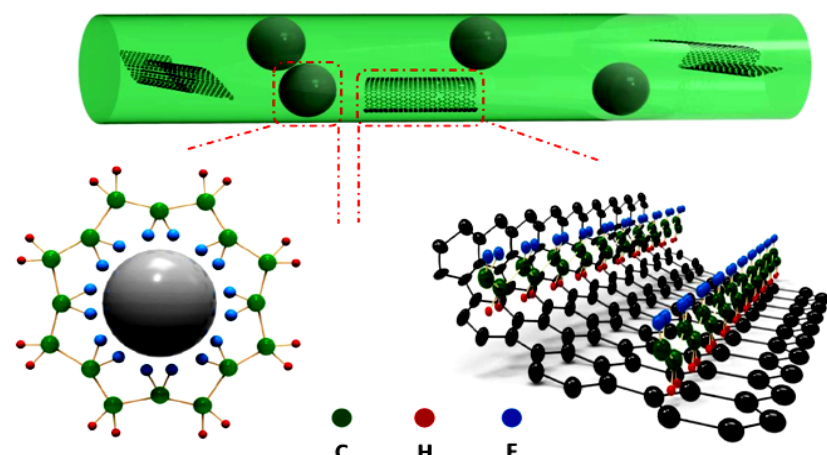
محققان نشان داده‌اند که نانوذرات $BaTiO_3$ و پلی دوپامین پوشش یافته با $BaTiO_3$ باعث افزایش مقدار فاز β در ماتریس PVDF و در نتیجه افزایش رفتار پیزوالکتریک و مقدار ضریب پیزوالکتریک می شود [۱۹]. شی (Shi) و همکاران [۲۰] اثر هم افزایی نانوصفحات گرافن و نانوذرات $BaTiO_3$ را روی افزایش کارایی نانوزنراتورهای پیزوالکتریک (Piezoelectric Nanogenerators) بر پایه نانوالیاف الکترورسی شده PVDF بررسی کردند. در این پژوهش مشخص شده که علاوه بر افزایش میزان فاز β در اثر فرایند الکترورسی، استفاده از ترکیب نانوذرات $BaTiO_3$ و نانوصفحات گرافن موجب افزایش فاز β و همچنین بهبود عملکرد پیزوالکتریک سامانه می شود (شکل ۶) [۲۰].

آن (An) و همکاران [۲۱] خواص فعال الکتریکی فیلم کامپوزیتی PVDF/nano TiO_2 را بررسی کردند. مشاهدات این گروه تحقیقاتی نشان داد که حضور TiO_2 باعث می شود میزان فاز β بیشتری نسبت به فاز α در فیلم نانوکامپوزیتی حضور داشته باشد؛ از سوی

است. سرامیک‌های فروالکتریک مانند PZT ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ و Zirconate Titanate)، $BaTiO_3$ ، $Nb_{2/3}O_3$ ثابت دی الکتریک بالایی دارند، اما شکنندگی و مشکلات فرایندی آن‌ها مانع استفاده از آن‌ها به عنوان خازن و وسایل ذخیره انرژی بالا شده است [۸].

در نانوکامپوزیت پلیمر/سرامیک نوع ۰-۳ که ذرات سرامیکی صفر بعدی در بستر پلیمری ۳ بعدی پیوسته قرار دارند، غلظت خیلی بالایی از ذرات سرامیکی نیاز است (<۵۰% حجمی) تا ثابت دی الکتریک بالا رود. این امر خواص مکانیکی را در نانوکامپوزیت تضعیف کرده، باعث ایجاد خلل و فرج، حفره و دیگر نواقص ساختاری می شود. علاوه بر این با وجود نواقص ساختاری، استحکام شکست دی الکتریک نانوکامپوزیت نیز کاهش می یابد. اخیراً ثابت شده است با جایگزینی ذرات سرامیکی با نسبت منظر بالا در مقایسه با ذرات کروی، ثابت دی الکتریک نانوکامپوزیت پلیمری در کسر حجمی بسیار پایین تری، افزایش می یابد [۸].

بررسی خواص پیزوالکتریک و دی الکتریک نانوکامپوزیت PVDF/PZT نشان می دهد، حضور PZT آرایش یافته می تواند تغییرات آرایش یافتگی دو قطبی را در PVDF فروالکتریک القا کند. اصلاح سطحی الیاف سرامیکی باعث پراکنش همگن الیاف در ماتریس پلیمری می شود؛ همچنین اصلاح سطحی باعث ایجاد سطح واسط قوی تر بین الیاف سرامیکی و ماتریس پلیمری



شکل ۶ نمودار سازوکار شکل گیری فاز β در نانوذرات $BaTiO_3$ و نانوصفحات گرافن در الیاف نانوکامپوزیت [۲۰]

است که هم‌افزایی تأثیر میدان الکتریکی و نقش نمک‌های هیدراته، بهبود چشمگیری در تشکیل فاز β به وجود نمی‌آورد؛ اما قطبی شدن و آرایش یافتگی را به طور موثر افزایش و در نتیجه ضریب پیزوالکتریک الیاف الکترورسی شده حاوی نمک‌های هیدراته را افزایش می‌دهد.

خلیفه (Khalifa) و همکاران [۲۴] به بررسی اثر هم‌افزایی الکترورسی و حضور نانوذرات ATH (Alumina Trihydrate) بر بلورینگی و کارایی پیزوالکتریک نانو الیاف PVDF پرداختند. نتایج این پژوهش حاکی از این است که با افزایش هسته‌گذاری به وسیله نانوذرات ATH، می‌توان عملکرد پیزوالکتریک PVDF را افزایش داد. پیوند هیدروژنی بین اتم فلئور در PVDF و گروه هیدروکسیل در ATH به تشکیل صورت‌بندی تمام‌ترانس در فاز β کمک می‌کند. در این نانوکامپوزیت در حضور ۱۰٪ وزنی ATH، ۷۰٪ فاز β مشاهده شده است.

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش به برخی از مهم‌ترین تحقیق‌های اخیر انجام شده در خصوص اثر نانوذرات بر ساختار بلوری PVDF و بهبود خواص پیزوالکتریک آن، با افزایش فاز β اشاره شد. به طور کلی حضور نانوذرات مختلف در تشکیل فاز بلوری β در نانوکامپوزیت‌های برپایه PVDF، افزایش خواص پیزوالکتریک و کارایی محرک‌های نانوکامپوزیتی تأثیر دارد. با بهینه‌سازی این اثر، می‌توان به جزء محرک با کارایی ایده‌آل نزدیک شد.

قدردانی

این مقاله برگرفته از سمینار کارشناسی ارشد این جانب است که با راهنمایی و ویرایش استاد راهنما، آقای دکتر مهرداد کوبی ارائه شده است.

دیگر، نانوذرات TiO_2 ساختار آمورف را در فیلم حفظ کرده، مانع بلورینگی PVDF شده، میزان بلورینگی را کاهش می‌دهد. ساختار لایه‌های بلوری TiO_2 مشابه فاز β در PVDF است. همانند تأثیر افزودن نانورس بر تشکیل فاز β در PVDF، پیوندهای هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل روی سطح نانوذرات TiO_2 و پیوند قطبی C-F در PVDF تشکیل می‌شود. با آرایش یافتن زنجیرهای پلیمری روی سطح TiO_2 ، فاز β در PVDF تشکیل می‌شود و با پخش یکنواخت نانوذرات TiO_2 در PVDF انتقال از فاز شبه پایدار β (Metastable) به فاز پایدار α با محدودیت مواجه می‌شود.

KNN (Potassium Sodium Niobite) خواص فروالکتریک و پیزوالکتریک بالایی دارد، حضور ذرات سرامیکی KNN در ماتریس PVDF فرایند هسته‌گذاری و رشد سینتیکی گویچه‌های بلور را تحت تأثیر قرار داده، به عنوان عامل هسته‌گذار برای فاز β عمل می‌کند. این اثر به عوامل مختلفی همچون اندازه و پیوندهای بین سطحی بین ماتریس پلیمری و نانو ذرات بستگی دارد. ساختار بلوری نانوکامپوزیت KNN شامل فاز β است و تحت فرایند کشش، آرایش یافتگی دو قطبی‌های C-H در زنجیر مولکولی افزایش می‌یابد. نتایج بررسی‌های انجام شده در خصوص کامپوزیت PVDF/KNN نشان می‌دهد میزان فاز β در حضور KNN به ۸۶٪ می‌رسد [۲۲].

افزایش ثابت پیزوالکتریک همچنین در نانوکامپوزیت PVDF/Magnetite نیز مشاهده شده است. ۲٪ وزنی نانوذره Magnetite، ضریب پیزوالکتریک را ۵ مرتبه نسبت به PVDF خالص افزایش می‌دهد [۸].

یوسری (Yousry) و همکاران [۲۳] به بررسی اثر حضور نمک‌های هیدراته (Hydrated Salt) در الیاف الکترورسی شده پرداختند. مشاهدات این گروه تحقیقاتی، بیانگر این

مراجع

۱. مهدویان، خاکزاد، پلیمرهای هوشمند: معرفی و کاربرد، سپارش، ۱۰-۱۷، ۱۳۹۱.
2. Kawai H., The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride), *Japanese Journal of Applied Physics*, 8, 975-976, **1969**.
3. Persano L., Dagdevirenc., Su Y., Zhang Y., Girardo s., Pisignanod., Huang Y., Rogersj., High Performance Piezoelectric Devices Based on Aligned Arrays of Nanofibers of Poly (Vinylidene fluoride-CoTrifluoroethylene), *Nature Communications*, 4, 75-84, **2013**.
4. Cořta L., Bretas R.,Gregorio R., Effect of Solution Concentration on the Electrospray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF, *Materials Sciences and Applications*, 1, 247-252, **2010**.
5. Abbasipour M., Khajavi R., Yousefi A., Yazdanshenas M., Razaghian F., The Piezoelectric Response of Electrospun PVDF Nanofibers with Graphene Oxide, Graphene, and Halloysite Nanofillers: A Comparative Study, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-017-7491-4, **2017**.
6. Neppalli R., Wanjale S., Birajdar M., Causin V., The Effect of Clay and of Electrospinning on the Polymorphism, Structure and Morphology of Poly(Vinylidene Fluoride), *European Polymer Journal*, 49, 90–99, **2013**.
7. Vidhate S., Shaito A., Chung J., D'Souza N., Crystallization, Mechanical, and Rheological Behavior of Polyvinylidene Fluoride/Carbon Nanofiber Composites, *Composite Structures*, 157, 121-130, **2008**.
8. Chang J., Shen Y., Chu X., Zhang X., Song Y., Lin Y., Nan C., Li L., Large d33 and Enhanced Ferroelectric/Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride)-based Composites Filled with Pb (Zr0.52Ti0.48) O₃ Nanofibers, *RSC Adv.*, 5, 51302–51307, **2015**.
9. Jiang Z., Zheng G., Zhan K., Han Z., Yang J., Formation of Piezoelectric β -Phase Crystallites in Poly (Vinylidene Fluoride)-Graphene Oxide Nanocomposites under Uniaxial Tensions, *J. Phys.*, 48, 14-18, **2015**.
10. Fakhri P., Mahmood H., Jaleh B., Pegoretti A., Improved Electroactive Phase Content and Dielectric Properties of Flexible PVDF Nanocomposite Films Filled with Au- and Cu-doped Graphene Oxide Hybrid Nanofiller, *Synth. Met* 220, 653–660, **2016**.
11. Mokhtari F., Shamshirsaz M., Latifi M., Asadi S., Comparative Evaluation of Piezoelectric Response of Electrospun PVDF (PolyvinylideneFluoride) Nanofiber with Various Additives for Energy Scavenging Application, *J. Text. Inst.*, 108, 1–9, **2016**.
12. Mishra S., Synthesis of PVDF/CNT and Their Functionalized Composites for Studying Their Electrical Properties to Analyze Their Applicability in Actuation & Sensing, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 509, 684–696, **2016**.
۱۳. حسینی سید مصطفی، یوسفی علی اکبر، نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید) و خواص آنها، سپارش، ۶، ۱۸-۳۲، ۱۳۹۵.
14. Park J., Actuation of Electrochemical, Electromagnetic, and Electro-Active Actuators for Carbon Nanofiber and Ni Nanowire Reinforced Polymer Composites, *Composies Part B*, 1161–1169, **2008**.
15. Khalifa M., Mahendran A., Anandhan S., Probing the Synergism of Halloysite Nanotubes and Electrospinning on Crystallinity, Polymorphism and Piezoelectric Performance of Poly(Vinylidene Fluoride), *RSC Adv.*, 6, 114052–114060, **2016**.
16. Hosseini M., Yousefi A., Electrospun PVDF/MWCNT/ OMMT Hybrid Nanocomposites: Preparation and Characterization, *Iran. Polym. J.*, 26, 331–339, 2017.
17. Xin Y., Tian H., Guo C., Li X., Lin J., Wang C., Full-Fiber Piezoelectric Sensor by Straight PVDF/Nanoclay Nanofibers, *Materials Letters*, 164, 136–139, **2016**.
18. Fu R., Chen S., Lin Y., Zhang S., Jiang J., Li Q., Gu Y., Improved Piezoelectric Properties of Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride) Fibers Blended with Cellulose Nanocrystals, *Materials Letters*, 187, 86–88, **2017**.
19. Jia N., Xing Q., Xia G., Sun J., Song R., Huang W.,

- Enhanced β -Crystalline Phase in Poly (Vinylidene Fluoride) Films by Polydopamine-Coated BaTiO_3 Nanoparticles, *Materials Letters*, 139, 212–215, **2015**.
20. Shi K., Sun B., Huang X., Jiang P., Synergistic Effect of Graphene Nanosheet and BaTiO_3 Nanoparticles on Performance Enhancement of Electrospun PVDF Nanofiber Mat for Flexible Piezoelectric Nanogenerators, *Nano Energy*, 52, 153-162, **2018**.
21. An N., Liu H., Ding Y., Zhang M., Tang Y., Preparation and Electroactive Properties of a PVDF/nano- TiO_2 Composite Film, *Applied Surface Science*, 257, 3831–3835, 2011.
22. Abdullah I Y., Yahaya M., HJ Jumali M H., Shan-shool H M., Enhancement Piezoelectricity in Poly (Vinylidene Fluoride) by Filler Piezoceramics Lead-Free Potassium Sodium Niobate (KNN), *Opt Quant Electron*, 48, 45-54, **2016**.
23. Yousry Y M., Yao K., Chen S., Liew, L., Ramakrishna S., Mechanisms for Enhancing Polarization Orientation and Piezoelectric Parameters of PVDF Nanofibers, *Adv. Electron. Mater*, DOI: 10.1002/aelm. 201700562, **2018**.
24. Khalifa M., Deeksha B., Mahendran A., Anandhan S., Synergism of Electrospinning and Nano-Alumina Trihydrate on the Polymorphism, Crystallinity and Piezoelectric Performance of PVDF Nanofibers, *JOM*, 70, 1313-1318, **2018**.

واژه‌های کلیدی:

ژل‌ریسی
پلی‌اتیلن با وزن مولکولی
فوق سنگین
خواص مکانیکی
ریسندگی

مروری بر ژل‌ریسی الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین

محسن گرجی*، علی رضائی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی

چکیده ...

با توجه به پیشرفت روزافزون در زمینه تولید الیاف با کارایی بالا، در این مقاله مروری سعی بر معرفی و واکاوی تولید الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین و همچنین بررسی خواص و ویژگی‌های آن است. الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین، الیافی هستند که وزن مولکولی‌شان بین ۳ تا ۶ میلیون است و به علت خواص مکانیکی منحصر به فردشان، در صنایع نظامی (زره‌های شخصی و وسایل نقلیه ضدگلوله)، دریایی، ماشین‌آلات، دستکش‌های ضدبرش، تجهیزات کوه‌نوردی، نخ ماهی‌گیری، طناب‌های چتر ورزشی، چتربال، کشتی و ... کاربرد ویژه‌ای دارند. در این تحقیق روش‌های مختلف تولید این الیاف ارائه شده و روش صنعتی ژل‌ریسی همراه با کشش داغ مورد توجه بیشتر قرار گرفته است. با توجه به ویژگی‌ها و خواص الیاف تولیدی از جمله خواص مکانیکی (استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول و ...) و خواص حرارتی، به بررسی تأثیر مؤلفه‌های مختلف مواد و فرایند بر تولید هرچه بهتر این الیاف پرداخته شده است. در انتها، به استفاده از فناوری‌های نوین در تولید الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین توجه و به اختصار قابلیت‌های مختلف این حوزه معرفی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mgorji@aut.ac.ir

۱ مقدمه

پلی اتیلن‌ها از خانواده پلیمرهای گرمانرم (Thermoplastic) هستند که از طریق پلیمری شدن گاز اتیلن (C_2H_4) به دست می‌آید. با کنترل کاتالیزور و روش پلیمری شدن این ماده، می‌توان خواص مختلفی چون چگالی، بلورینگی، درجه شاخه‌ای، وزن مولکولی و ... را کنترل و در نتیجه به مواد با قابلیت‌های متفاوت دست پیدا کرد. این پلیمر با توجه به درجه پلیمری شدن، دارای وزن مولکولی سبک، متوسط و سنگین و فوق سنگین است. پلی اتیلن‌های با وزن مولکولی بین ۳-۶ میلیون را پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین (UHMWPE) (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene) می‌نامند [۱].

در این مطالعه، به جای استفاده از عبارت پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین (UHMWPE) از پلی اتیلن UHM استفاده می‌شود.

پلی اتیلن UHM تحت عنوان پلی اتیلن مدول بالا (High Modulus Polyethylene (HMPE)) یا پلی اتیلن با عملکرد بالا (High Performance Polyethylene (HPPE)) نیز شناخته می‌شود. این پلیمر دارای زنجیره مولکولی بسیار بلندی است (۲۵۰-۱۰۰ هزار مونومر در یک مولکول) و باعث می‌شود تا با تقویت پیوند بین مولکولی، بار به طور مؤثرتری به پیکره (Backbone) پلیمر منتقل شود که این امر منجر به پیدایش ماده‌ای بسیار سخت (Rigid)، با بالاترین استحکام ضربه نسبت به تمامی گرمانرم‌های ساخته شده می‌شود [۲]. این پلیمر، بی‌بو، بی‌مزه و غیرسمی است و به شدت نسبت به مواد شیمیایی خورنده، به جز اسیدهای اکسیدکننده مقاوم است. همچنین دارای جذب رطوبت بسیار پایین، ضریب اصطکاک خیلی کم، قابلیت خودروان‌شوندگی (Self-lubricant) و مقاومت بالا در برابر سایش است. در برخی اشکال، ۱۵ برابر مقاوم‌تر از فولاد کربن است. ضریب اصطکاک این ماده به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از نایلون و استال (Acetal (R1R2C(OH)OR) بوده و با ضریب اصطکاک (PTFE Poly Tetra Fluoro Ethylene) تفلون برابر است هر چند پلی اتیلن UHM مقاومت سایشی بهتری نسبت به PTFE دارد [۲].

پلی اتیلن UHM از زنجیره‌های بسیار بلند پلی اتیلن که همه در یک جهت قرار گرفته‌اند، ساخته شده است. این مولکول استحکامش را تا حد زیادی از طول هر تک مولکول (زنجیره) گرفته است. پیوندهای

واندروالس بین مولکول‌ها برای هر اتم، نسبتاً ضعیف است؛ اما به دلیل طویل بودن مولکول، همپوشانی‌های بزرگی به وجود می‌آید که قدرت تحمل نیروهای برشی را افزایش می‌دهد. هر زنجیره به زنجیره‌های دیگر با پیوندهای واندروالس زیادی متصل شده است که باعث بالا رفتن استحکام بین مولکولی کلی می‌شود [۲]. وقتی این پلیمر به شکل لیف درآید، زنجیره‌های پلی اتیلن می‌توانند در یک آرایش یافتگی موازی بیش از ۹۰٪ و بلورینگی ۷۵-۳۹٪ قرار گیرند.

تحریک حرارتی محلی، نظم بلوری زنجیره پلی اتیلن را در محل تحریک به واسطه پیوند ضعیف بین مولکولی پلیمر به راحتی برهم می‌زند؛ بنابراین پلی اتیلن UHM مقاومت حرارتی بسیار ضعیف‌تری نسبت به سایر الیاف با استحکام بالا دارد. نقطه ذوب آن حدود ۱۳۶-۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بوده، بهتر است که این الیاف در شرایط دمایی بیشتر از ۱۰۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد برای دوره زمانی طولانی استفاده نشود. همچنین این الیاف در دمای کمتر از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد ترد و شکننده می‌شوند. ساختار ساده مولکول، خواص شیمیایی و سطحی را نیز افزایش می‌دهد. برای مثال گروه‌های قطبی در اکثر پلیمرها به راحتی با آب پیوند می‌دهند و چون اتیلن چنین گروه‌هایی ندارد، پلی اتیلن UHM به آسانی آب و رطوبت جذب نمی‌کند و پیوند آن را به دیگر پلیمرها مشکل می‌سازد. به همین دلیل، پوست با آن ارتباط برقرار نکرده، سطح لیف لغزنده احساس می‌شود. از آنجایی که این پلیمر دارای گروه‌های شیمیایی مثل گروه‌های استری، آمیدی یا هیدروکسیلی نیست (که نسبت به حمله عوامل تهاجمی حساس هستند)، نسبت به آب، رطوبت، اکثر مواد شیمیایی، نور UV و ریزاندام‌واره‌ها بسیار مقاوم است [۲].

پلی اتیلن UHM به شکل‌های گوناگون قابل کاربرد است که از رایج‌ترین این اشکال می‌توان به میله‌ها، صفحات، غشاها و الیاف اشاره کرد. الیاف پلی اتیلن UHM به دلیل آرایش یافتگی و کشیدگی کامل زنجیره‌های مولکولی دارای خواصی چون مدول زیاد هستند. از خواص مکانیکی لیف پلی اتیلن UHM می‌توان به استحکام و مدول کششی بسیار زیاد (استحکام کششی بیش از ۳ GPa و مدول کششی بیش از ۱۵۰ GPa) اشاره کرد. در جدول ۱ برخی از خواص الیاف پلی اتیلن UHM در مقایسه با برخی الیاف با کارایی بالا آورده شده است.

جدول ۱ برخی از خواص لیف پلی اتیلن UHM در مقایسه با الیاف مرسوم با کارایی بالا [۲].

مواد	استحکام نهایی (MPa)	مدول یانگ (GPa)	نسبت استحکام به وزن (KN.m/kg)	چگالی (g/cm ³)
لیف پلی اتیلن UHM	۲۳۰۰-۳۵۰۰	۱۵۰	۳۶۱۹	۰٫۹۷
لیف کولار (آرامید)	۲۷۵۷	۷۰٫۵-۱۱۲٫۴	۲۵۱۴	۱٫۴۴
لیف کربن	۴۱۳۷	۳۰۰-۴۰۰	۲۴۵۷	۱٫۷۵
لیف شیشه E	۳۴۵۰	۸۰	۱۳۰۷	۲٫۵۵
لیف شیشه S	۴۷۱۰	۹۰	۱۹۰۶	۲٫۴۷
آلیاژ فولاد ASTM A36	۴۰۰	۲۰۰	۲۵۴	۷٫۸
آلیاژ آلومینیوم	۲۴۸-۴۸۳	۷۰	۲۲۲	۲٫۶۳-۲٫۸

مکانیکی به دست آمده راضی کننده نبود [۷]. پس از آن، با استفاده از روش اکستروژن در حالت جامد به تولید این گونه الیاف پرداختند [۸]. بدین صورت که قطعه‌ای جامد از پلیمر با فشار زیاد از روزنه‌ای (دای) عبور داده می‌شود و شکل می‌گیرد. در این روش فشارهای خیلی بالا مورد نیاز است و محدودیت‌های ناشی از وزن مولکولی (همانند روش ذوب‌ریسی) در روش اکستروژن در حالت جامد نیز خود را آشکار می‌کند. یکی دیگر از روش‌ها، استفاده از فن رشد در سطح است که توسط پنینگ (Penning) و همکاران توسعه داده شد. اگر محلول پلی اتیلن UHM در محدوده دمایی مشخص (بالا تر از دمای بلورینگی محلول ساکن) هم‌زده شود، رسوب لیفی بر روی میله هم‌زن ایجاد می‌شود که از توده‌های سیخ کباب تشکیل شده است. از این خاصیت استفاده کرده و به تولید این گونه الیاف پرداختند. لیفی به داخل محلول در حال جریان وارد شده، خلاف جهت جریان کشیده می‌شود. به این ترتیب الیاف روی لیف مورد نظر رشد می‌کنند (شکل ۱ الف)). این روش نقطه عطفی در تولید الیاف پلی اتیلن UHM بود زیرا در این روش الیاف پلی اتیلن با خواص مکانیکی ناب از محلول رقیق پلی اتیلن UHM قابل تولید است. اما این روش هم با مشکلاتی مواجه است. با افزایش دما (و به تبع آن مدول) بیشینه سرعت تولید، کاهش می‌یابد. در نتیجه سرعت تولید این روش خیلی پایین بوده، قابلیت صنعتی شدن ندارد. به علاوه به منظور تولید الیاف با خواص مناسب و یکنواخت، لازم است که غلظت محلول همواره ثابت بماند که کنترل این امر در مقیاس صنعتی بسیار دشوار است. با این وجود روش رشد،

تولیدکنندگان مختلفی به تولید پودر پلی اتیلن UHM می‌پردازند که از معروف‌ترین آن‌ها می‌توان به شرکت Good Fellow [۳] و شرکت مواد شیمیایی میتسوئی (تحت نام تجاری MIPELON) [۴] اشاره کرد. در میان تولیدکنندگان الیاف پلی اتیلن UHM، دو شرکت هلندی DSM که الیاف پلی اتیلن UHM را با نام تجاری Dyneema عرضه کرده [۵] و شرکت HoneyWell که در ایالات متحده آمریکا بوده، محصول خود را تحت عنوان الیاف Spectra به بازار عرضه می‌کند، از مشهورترین تولیدکنندگان این الیاف هستند [۶].

۲ تولید الیاف پلی اتیلن

در اکثر فرایندهای ریسندگی الیاف مصنوعی، پلیمری که قرار است ریسیده شود به حالت سیال درآمده، از طریق اکسترودر به رشته‌ساز رفته، ریسیده می‌شود تا الیاف شکل بگیرند. مهم‌ترین انواع ریسندگی الیاف مصنوعی ذوب‌ریسی، تریسی، خشک‌ریسی و زلریسی است. اگر پلیمر مورد نظر گرمانرم باشد، به راحتی قابل ذوب است؛ در غیر این صورت باید در حلال، حل شده یا به‌طور شیمیایی عمل شود تا به شکل مشتقات گرمانرم یا قابل انحلال در بیاید. اگر از محلول پلیمری استفاده شود، بعد از مرحله ریسندگی، باید حلال را خارج کرد. روش‌های زیادی برای تولید الیاف پلی اتیلن UHM وجود دارد. در ابتدا با استفاده از فرایند ذوب رسی به تولید این الیاف پرداختند که با توجه به مشکلات موجود (گره‌خوردگی در زنجیره مولکولی بلند) موفق به اعمال کشش‌های بالا نشدند و به همین دلیل خواص

جدول ۲ مقایسه مدول و استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM تولید شده در روش های مختلف.

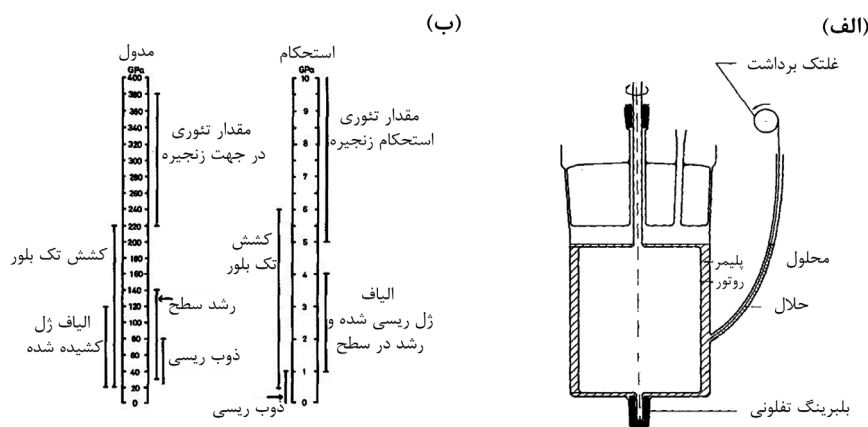
روش ریسندگی	مرجع	مدول (GPa)	استحکام (GPa)
ریسندگی مذاب	[۷]	۷۰	۱
اکستروژن در حالت جامد	[۸]	۷۰	۱
رشد در سطح	[۹-۱۲]	۱۰۰	۳
ژل ریزی	[۲۱ و ۲۰]	۱۰۰ <	۳-۴
کشش مجموعه های حاوی تک بلورهای پلی اتیلن	[۲۳ و ۲۲]	۲۲۰	۶
فرایند عاری از حلال	[۲۴]	۱۱۰	۳/۵

مکانیکی عالی در الیاف تولیدی می شود. اما در این روش برای رشد و ایجاد تک بلورها، کوچکترین تغییر در دما می تواند قابلیت کشش پذیری و به تبع آن خواص مکانیکی حاصله را تنزل بخشد [۲۲ و ۲۳]. در روشی دیگر که به فرایند عاری از حلال معروف است به جای تولید محلول رقیق از پلی اتیلن، با استفاده از روش های خاصی پلی اتیلن UHM را به گونه ای تولید می کنند که فاقد گره خوردگی باشد و سپس همانند روش قبل، الیاف را تولید می کنند که این روش هم به دلیل حساس بودن فرایند به دما، مورد پذیرش واقع نشد [۲۴]. در جدول ۲ مدول و استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM که از روش های مختلف فوق به دست آمده، مقایسه شده است.

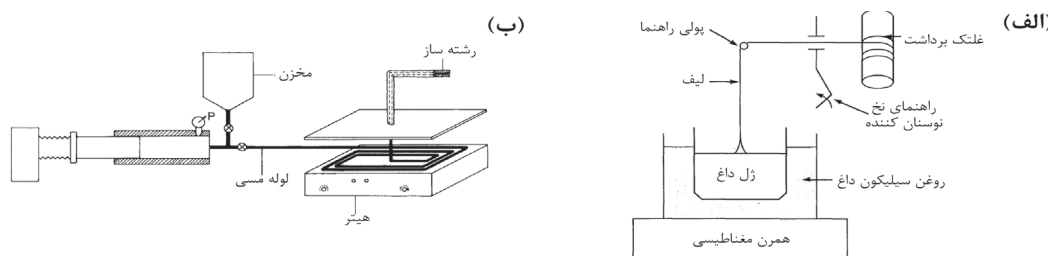
همچنین در شکل ۱ (ب) نیز طرحواره بازه های مدول و استحکام کششی برای حالت نظری و روش های فوق آورده شده است.

از روش های دیگری که بر پایه ژل ریزی طراحی شده

سطح اطلاعات گسترده ای در مورد چگونگی شکل گیری الیاف ارائه کرد و ویژگی های الیاف ریسیده شده از این روش، به روش ژل ریزی نزدیک تر است [۱۹-۹]. با توجه به مشکلات ارائه شده، اسمیت (Esmit) و لمسترا (Lemstra) در سال ۱۹۸۰ روش جایگزینی برای آن استفاده کردند که بر مبنای ژل ریزی همراه با کشش داغ است که می تواند در سرعت های بالا به طور مداوم انجام پذیر باشد (این موضوع به طور گسترده در ادامه توضیح داده خواهد شد) [۲۰ و ۲۱]. از روش های دیگر می توان به روش کشش مجموعه ای از تک بلورهای پلی اتیلن اشاره کرد. بدین صورت که با استفاده از مجموعه ای از تک بلورهای پلی اتیلن که به اندازه کافی فشرده شده باشند می توان به نسبت های کشش بسیار زیاد و در نتیجه مدول کششی بالا دست یافت. تک بلورهای پلی اتیلن را با استفاده از اکستروژن در حالت جامد تولید می کنند و سپس مرحله کشش با نسبت بالا به آن اعمال می کنند که منجر به خواص

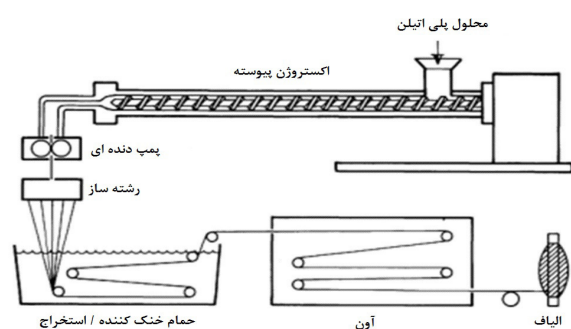


شکل ۱ (الف) طرحواره روش رشد سطحی [۱۳]. (ب) مقایسه مدول و استحکام کششی با مقدار نظری [۱۱].



شکل ۲ (الف) روش ژل‌ریسی بدون نازل [۲۵]، (ب) روش تعلیقی رسی [۲۶].

است و اگر این محلول رقیق نباشد، محلولی با گرانی مناسب برای ریسندگی به دست نمی‌آید. مولکول‌های پلی‌اتیلن انرژی پتانسیل کمی دارند؛ به همین دلیل زنجیره این مولکول بسیار منعطف بوده، به آسانی خم می‌شود. بنابراین هرچه وزن مولکولی این پلیمر بالاتر رود، انعطاف آن بیشتر می‌شود. در نتیجه هنگام انحلال پلی‌اتیلن UHM پدیده گره‌خوردگی مولکول‌ها رخ می‌دهد. برای رفع این مشکل، باید انحلال سریع و محلول خیلی رقیق باشد و بلافاصله ژل‌ریسی انجام شود. به همین منظور در اختراعات متعددی به این موضوع مهم پرداخته شده، تجهیزاتی برای انحلال بهتر پلی‌اتیلن UHM تعبیه شده است که به صورت پیوسته انحلال را انجام می‌دهد و محلول را به مرحله بعدی منتقل می‌کند [۲۷] یا به وسیله شانه‌هایی طول زنجیره را مستقیم کرده، از گره خوردن جلوگیری می‌کند [۲۸] و [۲۹] یا با استفاده از دو مخزن فرایند انحلال را تسریع و محلول را همگن‌تر می‌کند [۳۰-۳۳]. محلول مناسب به دست آمده در این مرحله، «ژل» نام دارد که از آن در فرایند ژل‌ریسی استفاده می‌شود.



شکل ۳ طرحواره دستگاه ژل‌ریسی.

می‌توان به ریسندگی بدون نازل که الیاف را به طور مستقیم با وارد کردن سرخ به مخزنی که حاوی ژل است، بیرون کشیده، روی غلتک می‌پیچند (شکل ۲ (الف)) [۲۵]. در روش دیگری که به نام تعلیقی رسی است، تعلیقی به لوله مسی وارد شده، در حین ریسندگی، با عبور لوله حاوی تعلیقی از روی گرم‌کن، انحلال انجام شده، با خروج محلول از رشته‌ساز، الیاف تولید می‌شود (شکل ۲ (ب)) [۲۶].

۱-۲ ژل‌ریسی همراه با کشش داغ

ژل‌ریسی را به نام تر-خشک رسی نیز می‌شناسند که بیشتر برای تهیه الیاف با استحکام بالا و خواص منحصربه‌فرد به کار می‌رود. در حالت ژل، زنجیره‌های پلیمری در کنار هم پیوند می‌خورند و این پیوندها نیروهای درون زنجیره‌ای قوی تولید کرده که باعث افزایش استحکام کششی می‌شود. زنجیره‌های پلیمری درون الیاف، درجه آرایش‌یافتگی بالایی دارند که استحکام بالایی را نتیجه می‌دهند. روش ژل‌ریسی با توجه به مراحل و فرایند تولید الیاف پلی‌اتیلن UHM به عنوان روشی صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد که در ادامه به توضیح اجزای مختلف هر قسمت از این روش پرداخته می‌شود. در شکل ۳، طرحواره مراحل تولید الیاف پلی‌اتیلن به روش ژل‌ریسی نشان داده شده است.

۱-۱-۲ آماده‌سازی محلول

به منظور ریسندگی الیاف، پودر پلی‌اتیلن UHM در حلال مناسبی حل می‌شود. این حلال می‌تواند مایعی آلی یا معدنی مانند دکالین، پارافین و ... باشد. این محلول باید به صورت تعلیقی بسیار رقیقی باشد، زیرا وزن مولکولی پلیمر بسیار بالا و طول زنجیره آن بلند

۲-۱-۲ ریسندگی

پس از فرایند انحلال، ژل به اکسترودر منتقل می‌شود. در این راستا دستگاه‌های خودکاری اختراع شده‌اند که ژل را به اکسترودر وارد می‌کنند [۳۴]. می‌توان از اکسترودرهای تک‌ماردون یا دوماردون یا هر دو همچنین از چندین اکسترودر پس از یکدیگر استفاده کرد. ماردون اکسترودرها می‌توانند شکل سطحی خاصی داشته باشند [۳۵]. پس از آن، محلول از پمپ دنده‌ای به رشته‌ساز انتقال می‌یابد. رشته‌ساز، صفحه‌ای سوراخ‌دار است که معمولاً سوراخ‌های آن مدور بوده، تراکم این سوراخ‌ها در واحد سطح اهمیت زیادی دارد. با عبور ژل از این سوراخ‌ها، الیاف ژل‌مانند (ژل‌لیف‌ها) تشکیل می‌شوند.

۲-۱-۳ خنک‌سازی و استخراج حلال

ژل‌لیف‌ها مسیری را در هوا از رشته‌ساز تا حمام خنک‌کننده طی می‌کنند تا خشک شوند. به دلیل بالا بودن دمای ژل-لیف‌ها، آن‌ها را از حمام خنک‌کننده که می‌تواند حاوی آب یا ماده خنک‌کننده دیگر باشد، عبور می‌دهند تا سرد شوند. در مواقعی که سرعت ریسندگی بالاست، برای جلوگیری از پدیده پیچش الیاف و جلوگیری از اختلالات، الیاف را به جای عبور از هوا مستقیماً وارد کانال آب می‌کنند تا تحت کنترل بیشتری قرار گیرند [۳۶ و ۳۷].

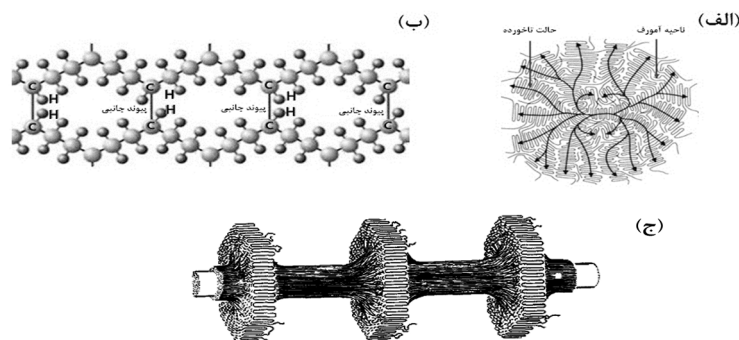
الیاف تشکیل شده حاوی بخشی حلال و بخشی پلیمر هستند. برای استخراج حلال از الیاف، آن‌ها را از حمامی حاوی مایع استخراج‌کننده (عامل استخراج) عبور می‌دهند که این مایع استخراج باید فرّار باشد [۳۸ و ۳۹]. در این حمام حین عبور الیاف، حلال فرّار موجود در حمام، جایگزین بخشی از حلال موجود در ژل‌لیف‌ها می‌شود. بخش دیگر حلال موجود در الیاف بدون جایگزینی خارج خواهد شد. نرخ خروج حلال بسیار مهم است و اگر با سرعت زیادی خارج شود سبب ایجاد حفره و تخلخل در الیاف می‌شود [۳۹]. گاهی از غلتک‌های فشارنده نیز برای خروج حلال کمک می‌گیرند [۴۰] یا حذف حلال را در چندین مرحله به آرامی و با دقت بالا انجام می‌دهند [۴۱].

۲-۱-۴ خشک کردن و کشش

به منظور کسب آرایش‌یافتگی مناسب و تبخیر حلال

فرّار موجود در الیاف، توصیه می‌شود که الیاف را ۳ الی ۴ مرتبه در شرایط هوای داغ (Hot Air) کشید. نسبت کشش کل برای دستیابی به حداکثر آرایش‌یافتگی باید بالا باشد. همچنین می‌توان برای خشک کردن الیاف از دستگاه‌های خشک‌کن قبل از کشش استفاده کرد [۴۲]. پس از آن الیاف دیگر حالت ژل نداشته، شکل جامد به خود می‌گیرند. این قسمت از کلیدی‌ترین قسمت‌های ریسندگی محسوب می‌شود و محققان زیادی بر روی این قسمت تحقیق کرده‌اند. به طور مثال با استفاده از جعبه داغ، هوای اطراف الیاف را گرم کرده، کشش در این حالت انجام می‌شود [۴۳ و ۴۴] یا با استفاده از کشش دو مرحله‌ای به صورت جداگانه یا پیوسته به تولید الیاف می‌پردازند [۴۵ و ۴۶]. پس از آن الیاف به دور بوبین پیچیده می‌شوند.

در مرحله کشش، زنجیره‌های طویل مولکول از حالت تاخورده (Lamellae) به حالت کشیده و مستقیم (Straight) درخواهند آمد. لازم به ذکر است حالت تاخورده، حالتی فیزیکی از پلیمر است که در آن پلیمر حالتی تا شده داشته و آرایش یافته نیست که طرحواره آن در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. نکته مهم دیگر در استحکام این الیاف، شکل پیوند جانبی (Crosslink) پلیمرهاست. برای دستیابی به استحکامی مطلوب، باید مولکول‌های پلیمر دارای پیوند بین مولکولی قوی باشند. از آنجایی که پلی‌اتیلن مولکولی غیرقطبی است، دستیابی به چنین چیزی مشکل است. از این رو ترجیح بر آن است که پلی‌اتیلن کاملاً خطی نبوده و دارای شاخه باشد، که اصطلاحاً به آن حالت سیخ‌کباب می‌گویند (شکل ۴ (ج)). این شاخه‌ها خود از یک یا چند مولکول اتیلن تشکیل می‌شوند (شکل ۴ (ب)). اگر این شاخه‌ها باعث پیوند دو زنجیره مولکولی شود، پیوند جانبی رخ داده، استحکام لیف بالا می‌رود. الیافی که کمتر از ۶۰٪ آرایش‌یافتگی دارند، جز الیاف معمولی حساب شده، الیاف با کارایی بالا تا ۸۵٪ آرایش‌یافتگی دارند [۴۷]. نکته‌ای که در مورد الیاف پلی‌اتیلن UHM مهم است، وزن مولکولی پلیمر و درصد آرایش‌یافتگی الیاف است. هرچه وزن مولکولی بالاتر باشد، زنجیره مولکولی بلندتر می‌شود که این امر در استحکام و مدول الیاف نقش بسزایی دارد. باید توجه داشت که این زنجیره هرچند هم که بلند باشند باید نسبت به محور لیف، آرایش



شکل ۴ (الف) نشان دهنده مولکول در حالت تاخورد (Lamella)، (ب) حالت پیوند جانبی در مولکول پلی اتیلن، (ج) طرحواره حالت سیخ کباب [۴۷].

حل شده و در محلول باقی می ماند. به همین دلیل، پودر پلی اتیلن UHM الک می شود تا اندازه ذرات از ۰/۵ mm بزرگ تر نباشد [۴۸].

در حالت کلی، وقتی محلولی با انحلال پلی اتیلن UHM (۱۰-۲ درصد وزنی) در دمای نسبتاً بالا (معمولاً ۱۴۰ °C) آماده می شود، به ناچار تخریب اکسایشی حرارتی رخ می دهد، که خواص لیف نهایی را تنزل می بخشد. به منظور آماده سازی الیاف پلی اتیلن UHM، افزودن مقدار مناسبی آنتی اکسیدان یا عامل پایدارکننده حرارتی، روشی معمول برای مقاومت در برابر تخریب پلی اتیلن UHM حین انحلال است. آلکیل و پراکسی رادیکال ها، هیدروپراکسیدها و برش بتا پس از تجزیه هیدروپراکسیدها به کربوکسیل و گروه انتهایی رادیکال آلکیلی به عنوان عناصر عمده در اکسایش کلی شناخته شده اند. زیائو (Xiao) [۴۹]، تخریب و پایداری محلول دکالین/پلی اتیلن را با ۳ آنتی اکسیدان فنولی، اوکتادکیل بتا- (۳و۵-دی-ترت-بوتیل-۴-هیدروکسی فنل) پروپیونات (۱۰۷۶)، تتراکسی {متیلن-بتا- (۳و۵-دی-ترت-بوتیل-۴-هیدروکسی فنل) پروپیونات} متان (۱۰۱۰) و او۱ و او۳-تریس (۲-متیل-۴-هیدروکسی-۵-ترت-بوتیل فنیل)-بتان (CA) و آنتی اکسیدان کمکی، دیلاریل تیودی پروپونات (DLTP) بررسی کرد. از تحلیل داده های به دست آمده از این مطالعه، نتیجه گرفته می شود که تأثیر ۱۰۷۶ در بین ۱۰۷۶ و ۱۰۱۰ و CA از بین آنتی اکسیدان های فنولی بیشتر بوده، آنتی اکسیدان کمکی نیز در پایداری محلول پلی اتیلن UHM / دکالین وقتی با یکی از سه آنتی اکسیدان فنولی ترکیب می شود، مؤثر است.

یافته باشد تا بتواند مقاومت بیشتری در برابر نیروها داشته، استحکام بالایی از خود نشان دهد و این امر با کمک چند مرحله کشش امکان پذیر است.

۳ عوامل مؤثر بر تولید الیاف پلی اتیلن ۳-۱ آماده سازی محلول

پلی اتیلن UHM به سختی در حلال حل می شود و محلول فقط در دمای ۱۰۰ °C و بالاتر وجود دارد و وقتی سرد شود، سفت می شود و به حالت ژل برمی گردد. همچنین محلول همگن ریسندگی نباید شامل ذرات ژل، جامد یا حباب گاز باشد. تجربه نشان می دهد که حل شدن پلی اتیلن مانند بقیه پلیمرها، شامل ۲ مرحله است: متورم شدن پلیمر و حل شدن ذرات ژل متورم شده. با اضافه کردن پودر پلی اتیلن UHM به حلال پترولاتوم (Petrolatum)، متورم شدن در دمای ۱۲۰ °C - ۱۱۰ و حل شدن در دمای ۱۴۰ °C - ۱۳۵ انجام می شود. گرم کردن آرام (۳-۴ °C/min) تعلیقی پودر پلی اتیلن UHM در حلال همراه با هم زدن زیاد برای به دست آوردن محلول همگن نیاز است. اگر برای حل کردن پلیمر در حلال داغ (بالای ۱۳۰ °C) از نرخ گرمایی خیلی بالا استفاده شود، متورم شدن بدون قاعده انجام شده و ذرات پلی اتیلن UHM به صورت توده چگال به هم می چسبند و نمی توانند حل شوند [۴۸]. نتایج خوب فقط در زمان استفاده از تجهیزاتی که دارای خاصیت خود تمیزکنندگی سطح (Self-Cleaning Surface) در طول عملیات است، به دست می آید. همچنین ذرات پلیمر پراکنده درشت (اندازه ذرات ۱-۲ mm) خیلی کم

۲-۳ غلظت

آزمایش‌ها نشان می‌دهد که همواره غلظت بهینه‌ای وجود دارد که تولید استحکام حداکثری برای هر نمونه از پلیمر را تضمین می‌کند. هر انحرافی نتیجه نامطلوب دارد. وقتی که غلظت کاهش یابد، ژل، هم چسبی (Cohesion) را از دست می‌دهد و وقتی افزایش می‌یابد، قابلیت کشیدگی به علت افزایش تعداد پیوندهای مولکولی، کمتر شده، خواص مکانیکی الیاف کاهش می‌یابد. در تولید صنعتی الیاف پلی‌اتیلن UHM به روش ژل‌ریسی، افزایش غلظت، در صورتی که اثرات سوئی بر خواص مکانیکی الیاف نداشته باشد، مفید است و اجازه افزایش قابل توجه در قابلیت تولید را می‌دهد [۴۸].

در جدول ۳ نمونه‌ای از الیاف پلی‌اتیلن UHM با غلظت‌های مختلف آورده شده است. مشخص است که وقتی غلظت محلول و در نتیجه قابلیت تولید تجهیزات ۲/۲ برابر افزایش یابد (در مقایسه با حالت بهینه)، الیاف تقریباً ۸۵٪ استحکام و سفتی را نگه می‌دارند. افزایش غلظت، هم چسبی ژل را زیاده‌تر می‌کند و چگالی زنجیره انتقال یافته در ساختار الیاف کشیده شده کاهش یافته، خواص مکانیکی آن تنزل می‌یابد [۴۸].

۳-۳ وزن مولکولی

افزایش وزن مولکولی از $2/4 \times 10^6$ به $(6-7) \times 10^6$ ، نسبت کشش و در نتیجه خواص مکانیکی الیاف کشیده شده را افزایش می‌دهد. افزایش اضافی وزن مولکولی، قابلیت حل شدن پلیمر را سخت می‌کند؛ بنابراین ذرات ژل همواره در محلول ژل حضور دارند، ریسندگی ناپایدار شده، در

نتیجه باعث نایکنواختی در الیاف نهایی می‌شود [۴۸]. در مطالعه دیگری مشاهده شد دو نمونه الیاف پلی‌اتیلن UHM با وزن مولکولی $M_w = 4 \times 10^6$ و $M_w = 1/5 \times 10^6$ ، منحنی استحکام و مدول بر حسب نسبت کشش (λ) یکسانی را ارائه داده‌اند که تا حد زیادی غافلگیرکننده است؛ زیرا هر دو، اختلال در میدان ریسندگی و مرحله کشش و همچنین نقص‌هایی در لیف جامد را نشان دادند که این عوامل به طول زنجیره مولکولی بستگی دارد. این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که زنجیره‌های بلند در طول ریسندگی و کشش داغ تنزل پیدا کرده، به طوری که به وزن مولکولی تقریباً یکسان می‌رسند [۵۰].

۴-۳ دمای ریسندگی

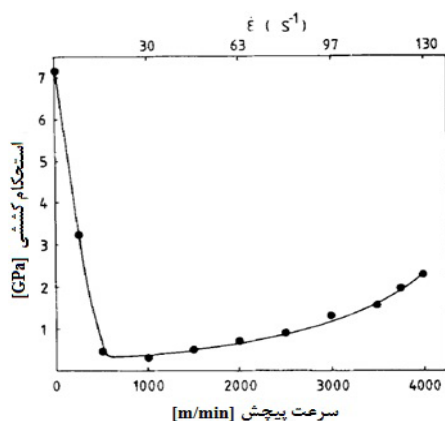
دمای محلول ریسندگی (T_{sp})، هیدرودینامیک فرایند ریسندگی را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزایش T_{sp} باعث تسریع استراحت (Relaxation) تنش شده، جذب سطحی ماکرومولکولی روی دیواره کانال رشته‌ساز کاهش یافته، در نتیجه شرایط ریسندگی بهبود می‌یابد. به هر حال، افزایش بیش از حد T_{sp} می‌تواند باعث ایجاد پتانسیل تخریب (Degradation) پلیمر شده، فرایند، به علت کاهش گرانیوی محلول به زیر حد قابل قبول ناپایدار شود [۴۸].

۵-۳ هندسه روزنه

ناپایداری‌های جریان کشسان نیز می‌تواند به وسیله میدان جریان در روزنه باشد. به منظور درک تأثیر میدان جریان در خروجی اکسترودر، روزنه استوانه‌ای با روزنه مخروطی شکل دارای زاویه ورودی ۷۴ درجه جایگزین

جدول ۳ خواص مکانیکی الیاف تولید شده از محلول پلی‌اتیلن UHM/پترولاتوم در غلظت‌های متفاوت [۴۸].

غلظت (%)	استحکام در پارگی (GPa)	مدول کشسانی (GPa)	ازدیاد طول در پارگی (%)
۳،۰	۲،۳۰	۷۸	۴،۹
۴،۰	۲،۷۵	۹۴	۴،۶
۴،۵	۲،۸۳	۹۰	۵،۰
۵،۰	۲،۶۷	۹۲	۴،۵
۱۰،۰	۲،۴۰	۷۵	۴،۸



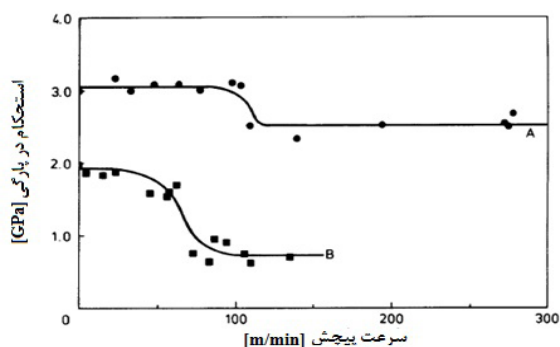
شکل ۶ استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM به عنوان تابعی از سرعت پیچش و نرخ جریان ازدیاد طول در خط ریسندگی [۵۳].

تولید قرار دارد.

در یکی از مطالعات پنینگ (Pennings) و همکارانش [۵۳] الیاف ریسیده شده در دمای 220°C دارای استحکام کششی در محدوده $7/2 - 0/3$ GPa است. این تغییرات، تابع سرعت غلتک برداشت، از 1 m/min تا 4000 m/min است. شکل ۶ این تغییرات را نشان می دهد و در ضمن نرخ جریان ازدیاد طول مربوط را بیان می کند [۵۳]. در چندین تحقیق دیگر این پدیده اثبات شده است که با افزایش سرعت پیچش، استحکام الیاف کاهش می یابد [۵۲، ۵۴، ۵۵]. نتیجه اصلی بررسی ها این است که ژل ریزی پلی اتیلن UHM در سرعت بالا امکان پذیر است، در حالی که شرایطی از قبیل نرخ اکستروژن و دمای بالا که از پارگی شبکه درگیر جلوگیری می کند، استفاده شوند [۵۵].

۳-۸ تأثیر افزودنی ها

با توجه به تحقیقات گسترده ای که در مورد اضافه کردن افزودنی های مختلف به محلول ژل شده است، نشان داده شد که افزودنی ها قادر به کاهش جریان های ناپایدار در هنگام ریسندگی هستند. استفاده از افزودنی با وزن مولکولی پایین می تواند در جلوگیری از ناپایداری اکستروژن پلیمر مؤثر باشد. از معروف ترین افزودنی های مورد استفاده، آلومینیوم استئارات (Aluminum Stearate) است که تقریباً به اندازه یک درصد وزنی در محلول اضافه می شود و اجازه بالا بردن سرعت برداشت را



شکل ۵ استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM در برابر سرعت پیچش. رشته ساز با روزنه مخروطی (A) و روزنه استوانه ای (B) [۵۱].

شد. این جایگزینی باعث کاهش مشخصی در استحکام کششی شده که توسط منحنی شکل ۵ نشان داده می شود. در واقع این نتایج اظهار می کنند که افزایش تنش های برشی در دیواره و شیب سرعت ازدیاد طول در روزنه استوانه ای، ناپایداری جریان را بالا می برد [۵۱]. این حقیقت که لایه ژل نازکی روی دیواره روزنه باقی می ماند، نشان می دهد که جذب سطحی مولکول های پلی اتیلن UHM روی دیواره روزنه ممکن است نقش آسکار در تعیین محدوده انتقال مواد ژل در اکستروژر، ایفا کند. این موضوع با مشاهده این که بعد از سرد شدن اکستروژر، ژل پلی اتیلن UHM به مقدار زیادی به ماریچ و دیواره روزنه می چسبند، اثبات شده است [۵۲].

۳-۶ سرعت ریسندگی

اغلب، افزایش سرعت ریسندگی (v_{sp})، جریان محلول را منحرف می کند و به علت افزایش تغییر شکل کشسان، خواص مکانیکی محصول نهایی را تنزل می بخشد. به هر حال، آزمایش ها در ریسندگی ژل لیف از محلول پلی اتیلن UHM نشان می دهد که افزایش v_{sp} از $1/5$ به $7/5$ متر بر دقیقه، خواص مکانیکی الیاف کشیده شده نهایی را بهبود می بخشد [۴۸]. بنابراین نمی توان به صورت قطعی در این باره نظر داد و با توجه به مواد مورد استفاده باید سرعت بهینه را به دست آورد.

۳-۷ سرعت برداشت

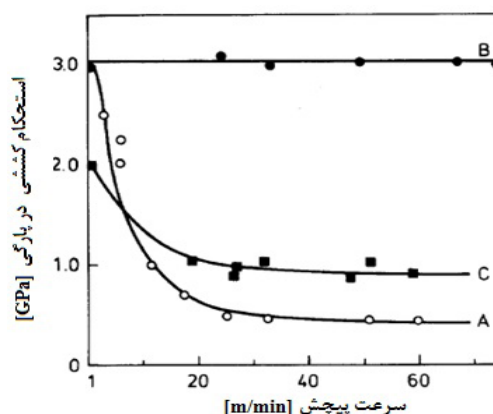
از مؤلفه های متغیر فرایند تولید، می توان به سرعت غلتک برداشت اشاره کرد. این غلتک در انتهای مراحل

که این افزودنی در ژل ریزی تأثیر خواهد داشت. اضافه کردن ۰/۳۵ درصد وزنی دوده با اندازه ذرات کوچک در محلول ۵ درصد وزنی پلی اتیلن، ۷ درصد وزنی دوده در لیف را نتیجه می دهد. در این حالت استحکام کششی بعد از استخراج و کشش داغ ۳/۲ GPa است. غلظت بالاتر دوده در ژل، برای مثال ۱ درصد وزنی، متناظر با ۲۰ درصد وزنی در لیف نهایی استحکام کششی را کم کرده و به ۱/۵ GPa می رساند؛ زیرا ظاهراً درگیری ها نمی توانند به آسانی بلغزند و بنابراین به زودی موجب اغتشاش کشسان می شود [۵۱]. در شکل ۷ تأثیر اضافه کردن دوده بر روی استحکام الیاف نشان داده شده است.

۹-۳ استخراج

فرایند استخراج ژل، فرایندی است که عامل استخراج در ژل نفوذ می کند و جایگزین حلال اصلی می شود. معمولاً عامل استخراج باید دارای شرایط سازگاری عالی با حلال اصلی، نقطه جوش پایین و تبخیر بالا، حالت پایدار درشت مولکول های ژل در طول یا بعد از فرایند استخراج، در دسترس، قیمت پایین و امکان استفاده در مقیاس صنعتی باشد [۵۶]. ریزساختار الیاف پلی اتیلن UHM ژل ریزی شده قبل از کشش داغ، به شرایط ریسندگی و فرایند استخراج بستگی دارد. پنینگ [۵۷] نشان داد که استحکام کششی در پارگی الیاف به دست آمده به وسیله کشش داغ در نسبت کشش بیشینه، رابطه نزدیکی با ریزساختار الیاف ژل استخراج شده دارد. در مرحله استخراج، در هنگام تبخیر حلال، گسترش تنش در الیاف در طول فرایند تبخیر رخ می دهد که به علت نیروهای کشسان ناحیه آمورف و کشیدگی سطحی همراه با ایجاد سطح مشترک جدید پلی اتیلن/هوا به جای سطح مشترک حلال/پلی اتیلن است. به خصوص در مورد هگزان این تنش ها به تغییرات ریزساختاری منجر می شود [۵۷]. در کار تحقیقاتی دیگری، یوفنگ (Yufeng) [۵۶] با استفاده از صوت، مقدار استخراج را بررسی کرد. شکل ۸ تغییر نرخ استخراج نسبت به زمان را نشان می دهد. می توان مشاهده کرد که نرخ استخراج در ابتدا به سرعت افزایش می یابد و سپس به سطحی مشخص، همگرا می شود. نرخ توازن - استخراج (Balance - Extraction Rate) کشش ریسندگی نزدیک ۹۰٪ است. تحقیقات تکمیلی نشان داد که نرخ توازن - استخراج کشش ریسندگی با نسبت حمام و تعداد دفعاتی که استخراج صورت می گیرد مرتبط است [۵۶].

می دهد [۵۱]. به علاوه زمانی که اکسترودر خنک می شود، مواد ژل به ماردون نمی چسبند. بنابراین جذب سطحی (Adsorption) مولکول های پلی اتیلن UHM شدیداً به وسیله آلومینیوم استنارات کاهش می یابد. احتمالاً یون آهن آلومینیوم استنارات، اثر متقابل قوی تری با سطح آهنی روزنه دارد. بنابراین جذب سطحی، لایه ای آلومینیوم استنارات را بین محلول پلیمر جاری و دیواره روزنه شکل خواهد داد و همچنین سبب کاهش احتمال وقوع ناپایداری اغتشاش کشسان (Elastic Turbulence) می شود. همچنین در محلول های شامل حلال پارافین، گرانیروی حلال به وسیله اضافه کردن آلومینیوم استنارات در محلول ریسندگی افزایش می یابد. در ماده ای با گرانیروی بیشتر از سر خوردن زنجیره پلی اتیلن UHM از میان درگیری جلوگیری خواهد شد که این افزایش گرانیروی به علت تجزیه آلومینیوم استنارات در روغن پارافین است [۵۲]. در شکل ۷ منحنی سرعت پیچش بر حسب استحکام در حضور افزودنی های مختلف (آلومینیوم استنارات و دوده) ارائه شده است که به وضوح این امر را تأیید می کند. از افزودنی های دیگر، دوده است. دوده، شدت نایکنواختی های اکسترود شده را کاهش می دهد. با جذب بخشی از زنجیره مولکول پلی اتیلن روی سطح ذرات کربن، به نظر می رسد آزاد کردن مولکول ها با تأخیر مواجه شده، استحکام پلیمر مذاب افزایش می یابد. از این رو می توان انتظار داشت



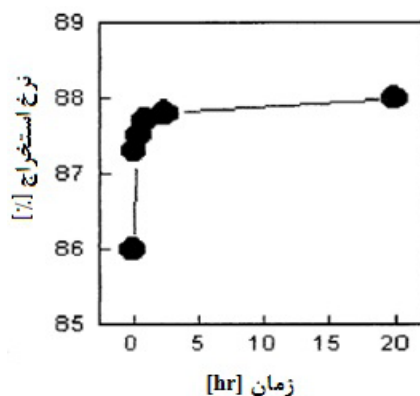
شکل ۷ استحکام کششی الیاف پلی اتیلن UHM در برابر سرعت پیچش. منحنی A اطلاعات برای ژلی شامل ۵ wt% پلی اتیلن UHM در روغن پارافین؛ منحنی B تأثیر اضافه کردن ۱ wt% آلومینیوم استنارات در ژل؛ منحنی C ژل همچنین شامل ۱ wt% از دوده [۵۱].

رابطه استحکام کششی و نسبت کشش، در نسبت های کشش بالا، از حالت خطی خارج شده، به مقدار معینی همگرا می شود. از مؤلفه های مؤثر بر قابلیت کشش می توان به نوع و غلظت حلال اشاره کرد. برای این منظور، اسمیت (Smith) و همکاران [۵۹] دو محلول با غلظت های مختلف تهیه کرده، تأثیر آن را روی قابلیت کشش بررسی کردند. بدین ترتیب با این پدیده جذاب مواجه شدند که الیاف پلی اتیلن UHM که از محلول رقیق رسیده شده است قابلیت کشش افزایش یافته ای را در مقایسه با الیاف به دست آمده از محلول غلیظ نمایش می دهند [۵۹].

از دیگر مؤلفه ها می توان به تأثیر دمای کشش اشاره کرد. دامنه بالای دما که پلی اتیلن خطی می تواند به طور مؤثر با نسبت کشش بالا کشیده شود، به وزن مولکولی و پراکندگی آن بستگی دارد. نتایج به دست آمده از تحقیق اسمیت و همکاران [۶۰] را می توان بدین گونه شرح داد که کشش داغ ژل های پلی اتیلن UHM روی حضور حلال در الیاف ژل تأثیر ندارد و همچنین نسبت کشش پیشینه برای الیاف ژل استخراج شده و خشک شده به تدریج با افزایش دمای کشش افزایش می یابد. در برخی از تحقیقات به کشش دو مرحله ای اشاره شده است که می تواند کشش هر مرحله را کاهش دهد و همچنین قابلیت کشش را بالاتر برده، در نتیجه منجر به خواص مکانیکی بهتر در الیاف تولیدی شود [۶۱].

۱۱-۳ قطر لیف

برای بررسی این مؤلفه، الیاف را با قطرهای مختلف سوراخ رشته ساز تولید کردند و برای این که تأثیر

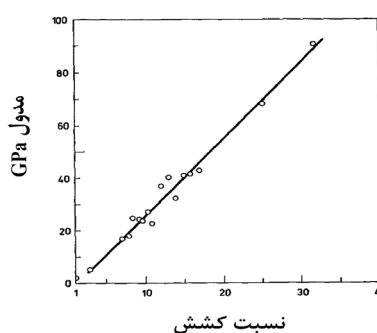
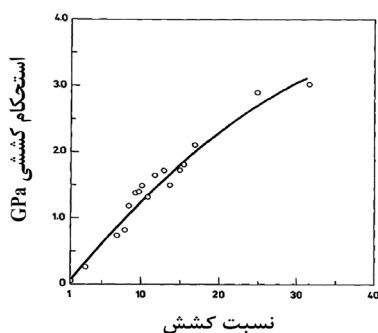


شکل ۸ تغییرات نرخ استخراج با زمان [۵۶].

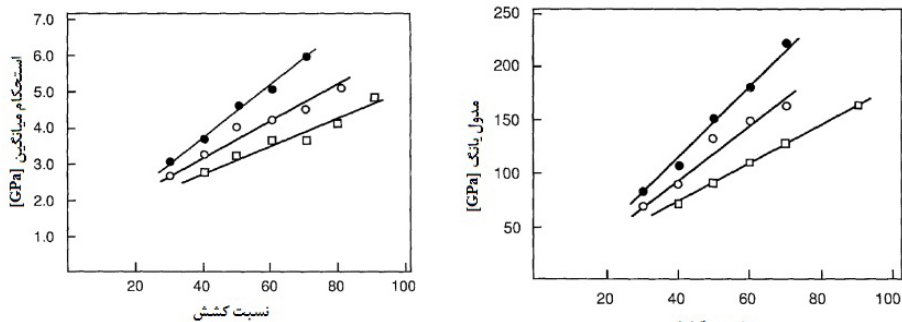
ژل تازه رسیده شده پلی اتیلن UHM آماده شده تحت کشش ریسندگی و دمای خنک سازی پایین، به وسیله استخراج (مقدار استخراج) و شرایط خشک کردن مناسب (در شرایط جمع شدگی آزاد) می تواند در قابلیت کشش بعدی خوب و سرانجام ساختار بهتر و رفتار عالی، نتیجه بخش باشد [۵۶].

۱۰-۳ تأثیر مرحله کشش

فرایند کشش به طور مؤثر خواص مکانیکی الیاف را بهبود می بخشد. نسبت کشش با مدول و همچنین استحکام رابطه ای مستقیم دارد [۵۸]. در شکل ۹ این رابطه به خوبی نشان داده شده است. مشابه خواص مکانیکی، ویژگی های گرمایی به شدت به نسبت کشش وابسته است. همان گونه که در شکل ۹ نشان داده شده است، مدول یانگ با نسبت کشش رابطه ای خطی دارد؛ ولی



شکل ۹ رابطه مدول یانگ و استحکام کششی در برابر کشش الیاف پلی اتیلن UHM [۵۸].



شکل ۱۰ تأثیر نسبت کشش روی استحکام کششی و مدول یانگ الیاف پلی اتیلن UHM، رسیده شده با استفاده از روزنه با قطر ۰/۵ mm (●)؛ ۱/۰ mm (○) و ۲/۰ mm (□) [۶۲].

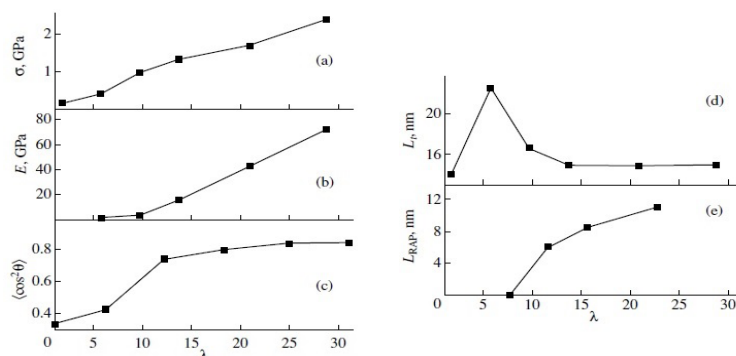
(θ) زاویه بین محور آرایش یافتگی و محور مولکول) نیز به عنوان یکی از مؤلفه‌های تعیین آرایش یافتگی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش نسبت کشش، اندازه ناحیه بلور زیاد شده، به مقدار مشخصی همگرا می‌شود. طرحواره تغییر در ساختار لیف پلی اتیلن UHM در کشش می‌تواند مانند شکل ۱۲ باشد. در کشش، آرایش یافتگی ژلیف‌های پلی اتیلن UHM به علت مستقیم شدن چین‌های بلورهای لایه‌ای بالا می‌رود، که به نوبه خود تداوم بلوری را در جهت محور لیف افزایش داده، خواص کشسانی بالای لیف نهایی را تضمین می‌کند [۶۴].

در مطالعه‌ای دیگر، تغییرات در ریزساختار لیف پلی اتیلن UHM ژل‌ریسی شده با حلال کروسن، حین فرایند کشش بررسی شد. با افزایش نسبت کشش، زنجیرهای درشت مولکول‌های چین خورده، کشیده

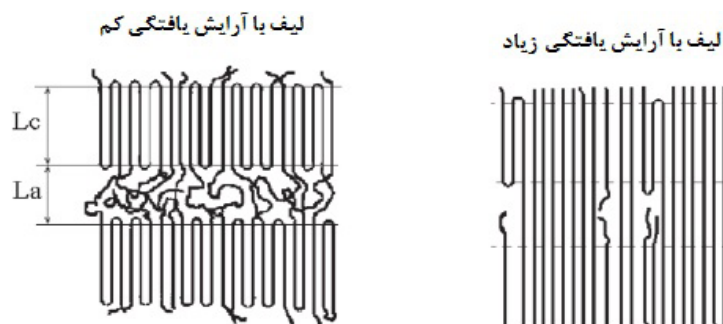
هندسه رشته‌ساز را حذف کنند، سرعت ریسندگی را به پایین‌ترین حد خود رسانند. بدین ترتیب الیاف با قطرهای مختلف و آرایش یافتگی و خواص فیزیکی یکسان از رشته‌ساز خارج شد. نشان داده شده است که هر چه قطر لیف کمتر باشد، بدیهی است که میزان کشش بیشینه آن کمتر بوده ولی استحکام و مدول بالاتری نسبت به الیاف با قطرهای بیشتر دارد [۶۲]. شکل ۱۰ این موضوع را نشان می‌دهد.

۱۲-۳ ریزساختار

نتایج تحقیقات پیچیده روی خواص مکانیکی و ساختار الیاف پلی اتیلن UHM به عنوان تابعی از نسبت کشش (λ) در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۱۱ مشخص است، با افزایش نسبت کشش، استحکام کششی و مدول یانگ و $\cos 2\theta$



شکل ۱۱ ارتباط استحکام (a)؛ مدول کشسان (b)؛ آرایش یافتگی مولکولی در بلورها (c)؛ معکوس اندازه بلور (d)؛ محور طولی فاز آمورف سفت (e) در برابر نسبت کشش الیاف پلی اتیلن UHM [۶۳].



شکل ۱۲ مدل ساختاری لیف پلی اتیلن UHM کم و زیاد آرایش یافته تولید شده با ژلریسی: L_c و L_a به ترتیب ابعاد طولی فاز بلور و آمورف [۶۴].

است و با الیاف تولیدی به روش ژلریسی با کشش داغ مقایسه شده است. میزان آرایش یافتگی و درجه بلورینگی در الیاف ژلریسی شده بالاتر بوده، همچنین استحکام و مدول کمتری در روش فلش ریسی به دست آمده است ولی همچنان در حد قابل قبولی است؛ اما سطح مخصوص میکروالیاف تولیدی بالاتر از الیاف ژلریسی شده است [۶۷].

الکتروریسی: روش الکتروریسی به عنوان روشی مؤثر و چندمنظوره برای تبدیل محلول به نانو/میکروالیاف ممتد در میدان‌های الکتریکی بالا شناخته شده است. در این روش محلول در میدان الکتریکی قوی قرار می‌گیرد و از نازل به سمت صفحه جمع کننده‌ای که در فاصله مناسب قرار گرفته است پرتاب می‌شود و در هنگام پرتاب، حلال فرار از محلول جدا شده، الیاف به وجود می‌آید.

متأسفانه پلی اتیلن UHM به علت گرانبروی بالا و حلالیت پایین در حلال‌های آلی، به سختی الکتروریسی می‌شود. برای الکتروریسی این ماده، پودر پلی اتیلن UHM در مخلوط p-زایلن و کلروهگزانون (CH) حل شد. چون الکتروریسی شامل تبخیر سریع حلال است، فراریت حلال نقشی عمده در تشکیل نانو ساختارها ایفا می‌کند. میانگین قطر لیف با افزایش فراریت حلال، کاهش می‌یابد. بهترین حلال فرار برای پلی اتیلن UHM p-زایلن است که حلال قابل قبول برای الکتروریسی پلی اتیلن UHM با توجه به دمای جوش 138°C است، ولی این حلال رسانایی الکتریکی (pS m^{-1}) ۳ و ثابت دی‌الکتریک $(2/4)$ خیلی کمی دارد. بنابراین CH به p-زایلن افزوده می‌شود تا رسانایی الکتریکی

می‌شوند. هم‌زمان در قسمت بلوری راست گوشه، در الیاف، محور b و محور a سلول واحد کاهش یافته ولی محور c به ندرت تغییر کرده، ابعاد بلورها تمایل به افزایش دارند [۶۵].

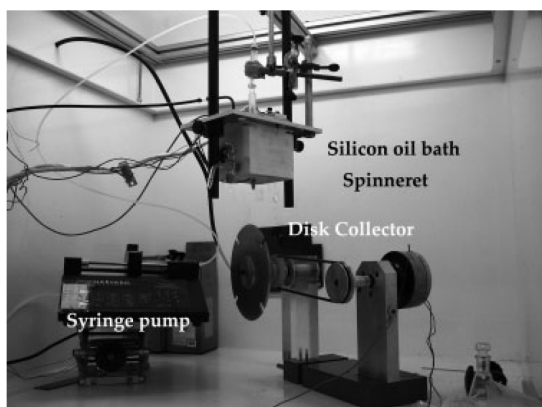
در برخی از تحقیقات روند بلورشدگی و رفتار ریزساختاری الیاف تولید شده با استفاده از روابط ریاضی، شبیه‌سازی رایانه‌ای شده است [۶۶].

۴ فناوری‌های نوین در حوزه پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین

۴-۱ روش‌های نوین ریسندگی

باوری عمومی وجود دارد که برخی ویژگی‌های مطلوب از جمله نسبت بالای سطح به حجم، انعطاف پذیری در عملکرد سطحی و همچنین خواص مکانیکی عالی زمانی به دست می‌آید که قطر الیاف تا حد میکرو/نانومتر کاهش یابد. مطمئناً پلی اتیلن UHM با این مشخصات مطلوب در کاربردهای زیادی توسعه خواهد یافت. به همین دلیل محققان به دنبال روش‌های نوینی هستند که این‌گونه الیاف را تولید کنند.

فلش ریسی: فلش ریسی (Flash Spinning)، روشی نوین در تولید رشته‌های پلیمری محسوب می‌شود. در این روش، پلیمر در حاللی حل می‌شود که این حلال فقط در دمای بالای نقطه جوش پلیمر قابل حل است. سپس محلول در منطقه‌ای با فشار و دمای کمتر اکستروژد می‌شود و در نهایت، گرما دادن شدید باعث می‌شود که حلال بخار شود و سپس رشته تولیدی سرد شده، شکل می‌گیرد. در تحقیقی به تولید میکروالیاف پلی اتیلن UHM با استفاده از این روش پرداخته شده



شکل ۱۳ دستگاه آزمایشگاهی تولید نانوالیاف پلی اتیلن UHM [۳۸].

وزن مولکولی بالای آن‌ها، نانولوله‌ها در همه حلال‌های مناسب برای پلی اتیلن UHM نامحلول است. در حقیقت، پیدا کردن حلالی که در آن نانولوله‌ها به طور ترمودینامیکی قابل حل باشد وضعیت ایده‌آلی خواهد بود که انرژی آزاد مخلوط شدن منفی است. به هر حال، وزن مولکولی و سختی زیاد نانولوله‌ها منجر به آنتروپی بسیار پایین مخلوط می‌شود. با توجه به جاذبه‌های متقابل نانولوله‌ها، آنتالپی اختلاط به طور کلی برای همه مخلوط‌های نانولوله-حلال قابل تصور، مثبت انتظار می‌رود و در نتیجه انرژی آزاد مثبت مخلوط، مانع حل شدن نانولوله می‌شود [۷۱]. حلال قابل قبول متقابل برای پلی اتیلن و CNT-دی کلروبنزن (o-Dichlorobenzene (o-DCB)) است. اگرچه حلال نسبتاً ضعیفی برای پلی اتیلن UHM است، اما خواص قابل قبولی برای الکترورسی دارد، از قبیل قابلیت رسانایی الکتریکی (17×10^6 pS/m)، ثابت دی‌الکتریک (۷/۵)، دمای جوش 180°C و تعلیقی شبه پایدار با CNT تشکیل می‌شود [۷۰].

تعلیقی CNT در o-DCB در دمای اتاق برای بیشتر از ۳ روز پایدار است. مشکل این است که پلی اتیلن UHM در دمای اتاق قابل حل در o-DCB نیست. پودر پلی اتیلن UHM در o-DCB داغ (حدود 140°C) با استفاده از هم‌زن مغناطیسی حل می‌شود. دستیابی به پراکندگی متقابل پلی اتیلن UHM و CNT به علت جدایی فازی یا انعقاد CNT دشوار است. در بررسی‌ها مشخص شد که حتی در بهترین حالت، انحلال مستقیم پلی اتیلن UHM در تعلیقی o-DCB/CNT، باعث جدایی فازی مخلوط

محلول و ثابت دی‌الکتریک آن بالاتر رود (به ترتیب $10^6 \times 23$ و $18/2$ برای CH). دمای جوش CH (153°C) بیشتر از p-زایلن است. هر دو حلال به هر نسبتی با هم قابل انحلال و فرار هستند. چون CH حلالی ضعیف برای پلی اتیلن UHM است، مخلوط CH/p-زایلن گرانیوی کمتری خواهد داشت که برای تولید الیاف ظریف نیز مطلوب است. مخلوط قبل از انحلال پودر پلی اتیلن UHM، تا دمای حدود 130°C گرما داده می‌شود. غلظت محلول در محدوده $0/2 - 0/1$ درصد وزنی متغیر است. سپس محلول آماده شده درون مخزن سرنگ (شکل ۱۳) ریخته شده، در حمام روغن سیلیکون غوطه‌ور می‌شود و تا دمای کنترل شده‌ای ($160 - 100^\circ\text{C}$) گرما داده می‌شود. سوزنی فلزی با قطر داخلی حدود $0/3$ mm به انتهای مخزن سرنگ متصل شده، به طور جداگانه تا دمای مورد نیاز ($170 - 90^\circ\text{C}$) گرما داده می‌شود. نرخ جریان حجمی مطلوب محلول در محدوده $0/3 - 0/3$ mL/min توسط پمپ دنده‌ای به وجود می‌آید. ولتاژ $25 - 7$ kV به سوزن اعمال می‌شود و جمع‌کننده در فاصله $2 - 30$ cm قرار دارد. حین فرایند ریسندگی، قرص جمع‌کننده فلزی با سرعت ثابتی می‌چرخد و نانوالیاف ریسیده شده را جمع می‌کند. وقتی فرایند تمام می‌شود، حرکت قرص متوقف می‌شود و دسته‌ای از نانوالیاف آرایش یافته از آن جدا می‌شود. این فرایند تحت شرایط محیطی در دمای حدود 25°C و رطوبت نسبی حدود ۵۵٪ انجام می‌شود [۳۸].

۲-۴ نانوالیاف پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربن

نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano Tube (CNT))، به علت خواص مکانیکی عالی، به عنوان گزینه‌ای ایده‌آل برای تقویت‌کنندگی نانوکامپوزیت‌ها در نظر گرفته شده است. در اصل، مدول یانگ و استحکام کششی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به ترتیب به حدود 1 TPa و 10 GPa می‌رسد [۶۹].

مسئله کلیدی در پراکندگی و الکترورسی سامانه‌های پلی اتیلن UHM/CNT انتخاب مناسب حلال است. قابلیت حل‌شوندگی پلی اتیلن UHM تنها به چند حلال آلی دکالین، تترالین، زایلن و روغن پارافین محدود شده است و اینها برای الکترورسی قابل قبول، ضعیف هستند [۷۰]. از سوی دیگر، آماده‌سازی محلول CNT دارای مشکل بزرگی است؛ با توجه به

پلی اتیلن UHM تشکیل شوند. CNT به طور یکنواخت روی سطح پودر پلی اتیلن UHM بدون این که با برش، کوتاه شود، پراکنده می شود. بعد از اینکه ذرات مرکب در دکالین حل شدند، می توان دید که CNT به طور یکنواخت، از نظر نوری همگن و بدون پدیده جمع شدن پراکنده می شود [۷۲]. پس از به دست آمدن محلول، می توان با استفاده از روش ژلریسی به تولید الیاف پلی اتیلن UHM/CNT پرداخت.

در تحقیقات دیگر از الیاف پلی اتیلن UHM به عنوان تقویت کننده کامپوزیت در ترکیب با ماتریس اپوکسی استفاده می شود که خواص خوبی را ارائه می دهد [۷۳].

۵ نتیجه گیری

الیاف تجاری پلی اتیلن UHM با استفاده از فرایند ژلریسی تولید می شود و مهم ترین ویژگی آن ها خواص مکانیکی عالی است که از خود نشان می دهند. این الیاف کاربرد متنوعی دارند. به ویژه در بخش نظامی و در تولید جلیقه و زره های ضد گلوله مورد توجه هستند. فرایند ژلریسی با توجه به خواص نهایی لیف به دست آمده و نیز امکان تجاری سازی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. خواص الیاف پلی اتیلن UHM همچون مدول و استحکام کششی بسیار خوب به دلیل نوع ساختار بلوری ناشی از آرایش یافتگی و کشیدگی کامل زنجیرهای پلی اتیلن UHM است. در این فرایند خواص مکانیکی بالای الیاف پس از مرحله کشش داغ حاصل می شود و برای دستیابی به خواص مناسب لازم است که الیاف حداقل تا ۳۰ برابر طول اولیه کشیده شوند. میزان کشش پذیری و در نتیجه خواص نهایی الیاف به ساختار آن قبل از فرایند کشش بستگی دارد. در این تحقیق ابتدا مؤلفه های فرایندی بررسی شده، سپس مؤلفه های تأثیرگذار در خواص نهایی لیف مورد توجه قرار گرفت. انحلال مطلوب، طراحی شکل روزنه، اضافه نمودن افزودنی هایی از جمله آلومینیوم استنارات، فرایند کشش مناسب و چند مرحله ای و سرعت برداشت مناسب از عواملی هستند که در تولید لیف با استحکام بالا نقشی اساسی را ایفا می کنند.

یکی دیگر از مواردی که مورد توجه قرار می گیرد روش های نوین ریسندگی از جمله الکتروریسی و فلش ریسسی است.

در عرض چند دقیقه می شود. فرایند معکوس (اضافه کردن CNT خالص به محلول پلی اتیلن UHM داغ o-DCB/ منجر به انعقاد فوری همراه با گرفتن بخشی از گروه های CNT در درون ژل نتیجه شده، می شود. به صورت تجربی نشان داده شد که اضافه کردن پودر پلی اتیلن UHM به محلول CNT داغ در o-DCB که قبلاً در حضور ۱ درصد وزنی اتانول فراصوت شده بود، ژل پلی اتیلن UHM همگن با CNT های به خوبی پخش شده را نتیجه می دهد [۷۰]. با به دست آوردن محلول، می توان آن را الکتروریسی کرد و به الیافی مرکب با خواص بهتر دست یافت.

۳-۴ ژلریسی الیاف مرکب پلی اتیلن/ نانولوله های کربنی

بیشترین استحکام لیف پلی اتیلن UHM تجاری تنها به ۱۰% مقدار نظری آن می رسد. ترکیب الیاف پلی اتیلن UHM/CNT کاربردهای بالقوه ای در کامپوزیت های استفاده شده در صنعت ساختمان سازی، اتومبیل و هوافضا دارد. بهترین حلال برای DCB، CNT است. CNT در دکالین که بهترین حلال برای ژلریسی پلی اتیلن UHM است، حل نمی شود. DCB متقابلاً با دکالین حل می شود. اما وقتی که محلول CNT/DCB قطره قطره به محلول دکالین/پلی اتیلن UHM در محدوده دمایی ۹۰-۱۸۰°C اضافه شود، تجمع CNT رخ می دهد. پراکنده کردن CNT در پلی اتیلن UHM بدون اسید یا روش اصلاح پیوندی سخت است. به منظور برطرف کردن جدایش فازی، DCB به جای دکالین استفاده شد. DCB، آنتی اکسیدان و پودر پلی اتیلن UHM در محفظه واکنشی در دمای ۱۵۰°C با حفاظت نیتروژن (N₂) با هم مخلوط شدند تا محلول DCB/پلی اتیلن UHM با غلظت ۲% پلی اتیلن UHM به دست آید. محلول CNT/DCB قطره قطره به محلول DCB/پلی اتیلن UHM اضافه شد. فرایند ۱۰-۳۰ دقیقه به طول انجامید تا محلول همگن شد. ولی گرانیروی محلول به منظور کشش لیف، بسیار کم بود. دلیل آن این است که فراصوت یا DCB باعث تخریب پلی اتیلن UHM می شود؛ در نتیجه این روش، جواب خوبی برای ژلریسی پلی اتیلن UHM/CNT نمی دهد [۷۲].

ذرات پلی اتیلن UHM و CNT با آسیاب سه گانه با زمان عملیاتی ۶ ساعت مخلوط شد تا ذرات مرکب CNT/

مراجع

1. Reneker K., Polyethylene, <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>, Htm Available in 20, **2017**.
2. Reneker K., Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene, https://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-molecular-weight_polyethylene, Htm Available in 20, **2017**.
3. Goodfellow M., Supplier of Materials for Research and Development, <http://www.goodfellow.com>, Htm Available in 15, **2017**.
4. Mitsui Chemicals America, Inc., Ultra High Molecular Weight Polyethylene Powder, UHMWPE Powder, MIPELON, <http://www.mitsuichemicals.com/mipelon>. Htm Available in 12, **2017**.
5. DSM, Dyneema, http://www.dsm.com/products/dyneema/en_GB/home. Htm Available in 20, March 2017.
6. Honeywell, <http://honeywell.com>. Htm Available in 18, **2017**.
7. Ward Ian M., (ed.). Developments in Oriented Polymers—2. Springer Science & Business Media, **2012**.
8. Niikuni T., and Porter R.S., Preparation of Ultra-Oriented, High-Strength Filaments of Polyethylene, *Journal of Materials Science*, 9, 389-397, **1974**.
9. Bahram P.J., Gelation and the Production of Stiff Polyethylene Fibres, *Polymer*, 23, 1112-1122, **1982**.
10. Meihuizen C.E., Pennings A.J., Zwijnenburg A. and Stamcarbon BV., Process for Continuous Preparation of Fibrous Polymer Crystals, U.S. Pat. 4,137,394, **1979**.
11. Bahram L.P. and Keller, A., High-Strength Polyethylene Fibres from Solution and Gel Spinning, *Journal of Materials Science*, 20, 2281-2302, **1985**.
12. Pennings A.J., Zwijnenburg A., Lageveen R., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Solutions Subjected to Single Shear Flow, *Colloid & Polymer Science*, 251, 500-501, **1973**.
13. Zwijnenburg A., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions II. Polyethylene Crystals in Poiseuille Flow, *Colloid and Polymer Science*, 253, 452-461, **1975**.
14. Zwijnenburg A., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions III. Polyethylene Crystals in Couette Flow, *Colloid and Polymer Science*, 254, 868-881, **1976**.
15. Zwijnenburg A., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions IV. The Mechanical Properties of Fibrillar Polyethylene Crystals, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 14, 339-346, **1976**.
16. Zwijnenburg A., et al., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions V.: Structure and Morphology of Fibrillar Polyethylene Crystals, *Colloid and Polymer Science*, 256, 729-740, **1978**.
17. Pennings A.J., Zwijnenburg A., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions VI. Melting Behavior of Continuous Fibrillar Polyethylene Crystals, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 17, 1011-1032, **1979**.
18. Pennings A.J., Torfs J.C.M., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions. VII. Growth of Polyethylene Crystals on the Surface of a Rotor with a Horizontal Axis, *Colloid and Polymer Science*, 257, 547-549, **1979**.
19. Torfs J.C.M., Pennings A.J., Longitudinal Growth of Polymer Crystals from Flowing Solutions. VIII. Mechanism of Fiber Formation on Rotor Surface, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 303-320, **1981**.
20. Kavesh S. and Prevorsek, D.C., High Tenacity, High Modulus Polyethylene and Polypropylene Fibers and Intermediates Therefore, U.S. Patent No 4,413,110, **1983**.
21. Shiraki T, Yoshimura Y. and Nakashima K., Method of Making Stretched Filaments of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene, U.S. Patent No 5,256,358, **1993**.
22. Lemstra P.J., Kirschbaum R., Speciality Products Based on Commodity Polymers, *Polymer*, 26.9, 1372-1384, **1985**.
23. Porter R.S., Kanamoto T., Zachariades A.E., Property Opportunities with Polyolefins: a Review. Preparations and Applications of High Stiffness and Strength by Uniaxial Draw, *Polymer*, 35.23, 4979-4984, **1994**.
24. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P., High Strength/High Modulus Polyethylene: Synthesis and Processing of Ultra-High Molecular Weight Virgin Powders, *Polymer*, 30, 1814-1819, **1989**.
25. Mackley M.R., Solbai S., Die-free spinning: A Method for Producing High Performance Polyethylene Fibres and Tapes, *Polymer*, 28, 1111-1114, **1987**.
26. Smook J, Pennings A.J., Suspension Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 10, 291-297, **1983**.
27. Yoshida S., High-Strength High-Modulus Polyethylene Continuous-Dissolution and Spinning Device with Pectinate

- Unwinding Device, C.N. Pat. 101775668 A, **2009**.
28. Yoshida S., Comb-Shaped High-Strength High-Modulus Polyethylene Unwrapping and Extruding Spinning Device, C.N. Pat. 101812732 A, **2009**.
29. Yoshida S., High Strength and High Modulus Polyethylene Dissolution and Spinning Device with Comb-Shaped Unwinding Device, C.N. Pat. 201372326 Y, **2009**.
30. Cheng B., High-Strength High Modulus Polyethylene Continuous Dissolution and Spinning Device with Comb Unwrapping Device, C.N. Pat. 201372332 Y, **2009**.
31. Cheng B., Two-Stage Continuous Dissolving and Untwisting Spinning Apparatus of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Homogeneous Solution, C.N. Pat. 201372333 Y, **2009**.
32. Ohta T., Okada F. and Okumoto K., Stretched Polyethylene Filaments of High Strength and High Modulus, and Their Production, U.S. Pat. 4,617,233, **1986**.
33. Lemstra P.J., Meijer H.E.H. and Van Unen L.H.T., Process for the Continuous Preparation of Homogeneous Solutions of High Molecular Polymers, U.S. Pat. 4,668,717, **1987**.
34. Feng A., Preparation Technique of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers, C.N. Pat. 101691673 A, **2009**.
35. Feng A., Jelly Glue Spinning Machine Set of High-Strength High-Modulus Polyethylene Fiber and Method for Jelly Glue Spinning, C.N. Pat. 101603211 A, **2009**.
36. Feng A., Water Channel for Fast Solidifying UHMWPE Gel-Spun Fibers, C.N. Pat. 201442995 U, **2009**.
37. Xang P., Water Cooling Tank of High-Strength and High-Modulus Polyethylene Fiber, C.N. Pat. 101812735 A, **2010**.
38. Xang P., Non-Breakpoint Direct Spinning Continuous Production Method of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber, C.N. Pat. 101798711 A, **2010**.
39. Pual J.A., Gel Spun Polyethylene Fiber, E.P. Pat. 2,347,041 A1, **2009**.
40. Pual J.A., Apparatus for Removing Dissolvent in Polyethylene Fiber, C.N. Pat. 201224784 Y, **2008**.
41. Xang P., Continuous Efficient Extraction Plant for Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Gel Fiber, C.N. Pat. 101275306 B, **2008**.
42. Xang, P., Dryer System for High-Strength High-Modulus Superhigh Molecular Weight Polyethylene Fibers, C.N. Pat. 101818385 A, **2009**.
43. Xang P., Hot Air Drawing Box for High-Strength High-Modulus Superhigh Molecular Weight Polyethylene Fibers, C.N. Pat. 101818384 A, **2009**.
44. Xang P., High-Strength Polyethylene, Carbon Fiber and Aramid Fiber Drawing Hot Box, C.N. Pat. 201534894 U, **2009**.
45. Kavesh S. and Prevorsek D.C., High Tenacity, High Modulus Polyethylene and Polypropylene Fibers and Intermediates Therefore, U.S. Pat. 4,413,110, **1983**.
46. Joris G.G. and Reiner W.L., Process of Mixing Polyethylene with Hydrocarbon Waxes, and Product Thereof, U.S. Pat. 3,219,728 A, issued November 23, 1965.
47. Barham L.P.J., Keller A., High-strength Polyethylene Fibres from Solution and Gel Spinning, *Journal of Materials Science*, 20, 2281-2302, **1985**.
48. Alekseev V.G., Some Special Features of Spinning of Polyethylene Gel-Fibre, *Fibre Chemistry*, 27, 84-88, **1995**.
49. Xaio C., et al., Effects of Phenolic Antioxidants on Ultra-high Molecular Weight Polyethylene/Decalin Solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 2877-2881, **2000**.
50. Pennings A.J., Smook J., Mechanical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibres in Relation to Structural Changes and Chain Scissioning Upon Spinning and Hot-Drawing, *Journal of Materials Science*, 19, 3443-3450, **1984**.
51. Smook J., Savenije H.B., Pennings A.J., Effects of Additives on Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 13, 209-214, **1985**.
52. Smook J., Pennings A.J., Elastic Flow Instabilities and Shish-Kebab Formation During Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Journal of Materials Science*, 19, 31-43, **1984**.
53. Pennings A.J., Roukema M., Van Der Veen A., Further Studies on the High-Speed Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 23, 353-359, **1990**.
54. Smook J., Pennings A.J., Preparation of Ultra-High Strength Polyethylene Fibres by Gel-Spinning/Hot-Drawing at High Spinning Rates, *Polymer Bulletin*, 9, 75-80, **1983**.
55. Pennings A.J., et al., High-Speed Gel-Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 16, 167-174, **1986**.
56. Yufeng Z., et al., Study on Gel-Spinning Process of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 670-675, **1999**.
57. Hoogsteen W., Ten Brinke G., Pennings A.J., The Influence of the Extraction Process and Spinning Conditions on Morphology and Ultimate Properties of Gel-Spun Polyethylene Fibres, *Polymer*, 28, 923-928, **1987**.
58. Smith P., Lemstra P.J., Ultra-High-Strength Polyethylene

- Filaments by Solution Spinning/Drawing, *Journal of Materials Science*, 15, 505-514, **1980**.
59. Smith P., Lemstra P.J., Ultrahigh-Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning/Drawing, 2. Influence of Solvent on the Drawability, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 180, 2983-2986, **1979**.
60. Smith P., Lemstra P.J., Ultra-High Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning/Drawing. 3. Influence of Drawing Temperature, *Polymer*, 21, 1341-1343, **1980**.
61. Ohta Y., Murease H., Hashimoto T., Effects of Spinning Conditions on the Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular-Weight Polyethylene Fibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 2639-2652, **2005**.
62. Penning J.P., De Vries A.A., Pennings A.J., The Effect of Fibre Diameter on the Drawing Behaviour of Gel-Spun Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibres, *Polymer Bulletin*, 31, 243-248, **1993**.
63. Pakhomov P. M., et al., Structural Transformations in the Course of Gel Spinning of High-Strength Polymer Fibers, *Physics of the Solid State*, 47, 1028-1033, **2005**.
64. Pakhomov P.M., et al., The Structure of High-Strength Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Fibres Fabricated by the Gel-Spinning Method, *Fibre Chemistry*, 38, 200-206, 2006.
65. Xiao C.F., et al., Structural Changes of Gel Drawn, Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers with Kerosene as a Solvent, *Polymer Engineering & Science*, 40, 238-246, **2000**.
66. Cheo C., Crystallization Behavior During the Gel Spinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer Bulletin*, 22, 293-298, **1999**.
67. Xia L., Xi P., Cheng B.A., Comparative Study of UHMWPE Fibers Prepared by Flash-Spinning and Gel-Spinning, *Materials Letters*, 147, 79-81, **2015**.
68. Rein D.M., et al., Electrospinning of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Nanofibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 766-773, **2007**.
69. Yao J., Bastiaansen C., Peijs T., High Strength and High Modulus Electrospun Nanofibers, *Fibers*, 2, 158-186, **2014**.
70. Rein D.M., et al., Elaboration of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene/Carbon Nanotubes Electrospun Composite Fibers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 1003-1008, **2010**.
71. Rein D.M., Cohen Y., Zussman E., Preparation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers. Electrospun with Carbon Nanotubes, 17th International Conference on Composite Materials. Edinburgh International Convention Centre (EICC). Edinburgh, UK. **2009**.
72. Hao X.Y., et al., Dispersion of Pristine CNTs in UHMWPE Solution to Prepare CNT/UHMWPE Composite Fibre, *Materials Research Innovations*, 17, 123-125, **2013**.
73. Zhamu A., Zhong W.H., Stone J.J., Experimental Study on Adhesion Property of UHMWPE Fiber/Nano-Epoxy by Fiber Bundle Pull-out Tests, *Composites Science and Technology*, 66, 2736-2742, **2006**.

واژه‌های کلیدی:

گرافن
اکسیدگرافن
اکسیدگرافن کاهش یافته
نقاط کوانتومی گرافن
سامانه‌های دارورسانی نوین

مروری بر کاربرد گرافن و مشتقات آن در سامانه‌های نوین دارورسانی

آرزو مشاک^{۱*}، آزاده غایی^۲

۱ پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه سامانه‌های نوین دارورسانی

۲ دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین، گروه مهندسی علوم زیستی، بخش

مهندسی پزشکی

چکیده ...

بهبود کیفیت و کمیت دارودرمانی، مستلزم تلاش برای ابداع داروهای جدید یا ساخت ابزارهایی با توانایی دارورسانی کنترل شده است. اخیراً گرافن و مشتقات آن به دلیل خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی-شیمیایی و نوری از قبیل مساحت سطح بالا، گروه‌های فعال قابل تغییر، زیست‌سازگاری و اثر حرارتی-نوری، به عنوان حامل‌های دارو مورد توجه قرار گرفته‌اند. گرافن، اکسیدگرافن و نوع کاهش یافته آن، نقاط کوانتومی گرافن و کامپوزیت‌های گرافن به عنوان گزینه‌های امیدبخش برای رهایش کنترل شده داروهای مختلف از قبیل داروهای ضدسرطان، داروهای با انحلال‌پذیری کم، آنتی‌بیوتیک‌ها، آنتی‌بادی‌ها، پپتیدها و ژن‌ها معرفی شده‌اند. در این مقاله برخی از پیشرفت‌های اخیر در مورد کاربرد گرافن و مشتقات آن در سامانه‌های دارورسانی نوین بررسی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.mashak@ippi.ir.ac

۱ مقدمه

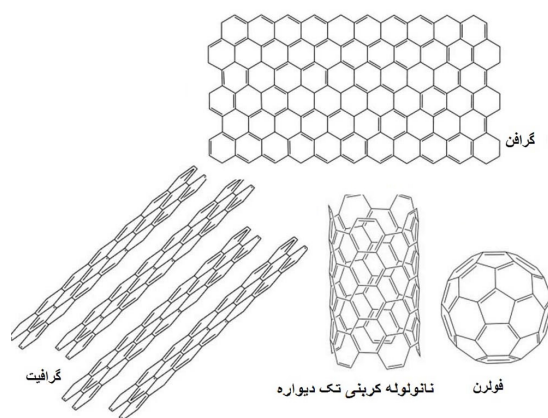
جداسازی کردند و به دلیل همین موفقیتشان، جایزه نوبل فیزیک را در سال ۲۰۱۰ دریافت کردند [۵].

گرافن دارای ساختاری لانه زنبوری است که از تک صفحاتی از اتم کربن با آرایش الکترونی sp^2 تشکیل شده است. ساختار شش وجهی بنزن مانند، شبکه گرافنی را به پلی مولکول آروماتیک عظیمی تبدیل کرده است. خواص منحصر به فرد گرافن از جمله سبکی و نازکی، خواص الکتریکی فوق العاده، خواص نوری، خواص حرارتی و مقاومت مکانیکی کاربرد آن را در زمینه های مختلف از جمله الکتریکی، ساخت حسگرها، صنعت تصفیه، صنایع نساجی و تولید باتری و خازن و همچنین در داروسازی به عنوان حامل دارو و مهندسی بافت گسترش داده است [۶]. البته حتی بدون عامل دار کردن بیشتر، ساختار گرافن ویژگی هایی را ارائه می دهد که در رهایش دارو مفید است. از جمله می توان به اتصال دارو به گرافن از طریق برهم کنش غیر کووالانسی مولکول های دارویی آروماتیک و نقش مساحت سطح زیاد را نام برد. همان گونه که ذکر شد به دلیل این که در ساختار گرافن هر اتم کربن به سه اتم دیگر متصل است؛ یک الکترون آزاد باقیمانده برای هر اتم می تواند با همپوشانی، تشکیل اربیتال π بدهد و برهم کنش $\pi-\pi$ را موجب شود از این ویژگی در سامانه های دارورسانی برای بارگذاری و رهایش کنترل شده دارو استفاده می شود.

رهایش داروی بارگذاری شده بر صفحات گرافنی با پخش آن ها در سیال های زیستی امکان پذیر است. در حقیقت گرافن دارای خصلت آب گریزی است. از این رو لایه های گرافیتی در حلال های غیر قطبی یا در حضور مواد فعال سطحی از طریق پوسته پوسته شدن (Flake)، حل می شوند [۷]. راهکار غلبه بر مشکل عدم پخش شدگی گرافن در آب، استفاده از مواد فعال سطحی است. در صورت استفاده از مواد فعال سطحی، مولکول های این مواد از طرف نواحی آب گریزی، سطح پوسته ها را پوشانده در حالی که دنباله های آب دوست به سمت محلول آبی کشیده می شوند؛ به طوری که تعلیقی تشکیل می دهند البته این امر باعث تغییر هندسه پوسته ها و ضخیم تر شدن آن ها می شود (شکل ۲) [۲]. عقیده بر این است که هم مواد فعال سطحی و هم مولکول های حلال غیر قطبی جذب شده بر سطح پوسته ها می تواند سمیت روش آماده سازی را بالا ببرد. به همین دلیل کاربرد گرافن خالص در پزشکی محدود است و مشتقات گرافنی

کربن به عنوان یکی از عناصر اصلی تشکیل دهنده حیات است که در پوسته زمین به فراوانی یافت می شود. در سال های اخیر آلوتروپ های کربنی در مقیاس نانو مورد توجه محققان قرار گرفته اند. فولرن صفر بعدی، نانولوله کربنی یک بعدی، گرافن دوبعدی و همچنین گرافیت از مهم ترین آلوتروپ های کربن هستند (شکل ۱) [۱-۲].

هر اتم کربن می تواند با چهار اتم کربن دیگر پیوند برقرار کرده، شبکه ای سه بعدی به نام الماس تشکیل دهد. در صورتی که یک اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند برقرار کند به جای شبکه سه بعدی، صفحه ای دو بعدی ایجاد می شود. این ورقه ها را گرافن می نامند. گرافن عنصر ساختاری چندین آلوتروپ کربنی است؛ به طوری که از اجتماع چند ورقه گرافن، گرافیت به دست می آید. چنانچه تک لایه گرافیتی حول یک محور بچرخد و لوله شود نانولوله کربنی و در صورتی که به شکل کروی پیچانده شود فلورن حاصل می شود [۳]. تاریخچه گرافن کوتاه است. یکی از اولین تفسیرهای نظری در مورد ساختار گرافن توسط فلیپ والاس در سال ۱۹۴۷ زمانی که خواص الکترونیکی گرافیت را مطالعه می کرد، ارائه شد [۴]. اما در آن زمان دانشمندان بر این باور بودند که چنین ساختاری نمی تواند به تنهایی در طبیعت وجود داشته باشد. در حالی که در دهه ۸۰ میلادی مقاله منتشر شده توسط چانگ نشان داد که گرافن می تواند تولید شود؛ تا این که در سال ۲۰۰۴، کنساتین نوواسلوف و آندره گیم، گرافن را

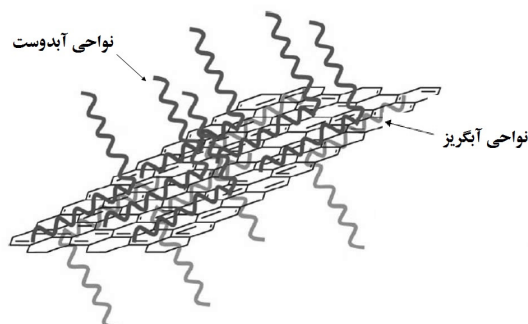


شکل ۱ آلوتروپ های کربنی: گرافن، فولرن، نانولوله کربنی و گرافیت [۲].

اکسید گرافن در ساختار شیمیایی خود دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است، گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل بر روی صفحات و گروه‌های کربوکسیل، کربونیل، فنل و لاکتون در لبه‌های صفحه قرار دارند (شکل ۳). گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی می‌توانند پیوند هیدروژنی با دیگر مولکول‌ها داشته باشند در حالی که گروه کربوکسیل بار سطحی منفی ایجاد می‌کند. بدین ترتیب، اکسید گرافن به خوبی در آب و حلال‌های قطبی پراکنده می‌شود. همچنین به خاطر خاصیت دوگانه‌دوستی از آن به عنوان مواد فعال سطحی نیز استفاده می‌شود [۹].

اگرچه گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار فعال، پایداری اکسید گرافن در محلول را زیاد می‌کنند و فعالیت شیمیایی آن را افزایش می‌دهند؛ باعث کاهش خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی آن می‌شوند. اکسید گرافن کاهش یافته از طریق کاهش اکسید گرافن با حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به دست می‌آید. با وجود این، جذب فیزیکی پلیمرها یا مولکول‌های کوچک‌تر بر روی صفحات گرافنی از طریق برهم‌کنش واندروالس یا برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی ابر الکترونی $\pi-\pi$ امکان‌پذیر است. مطالعات نشان می‌دهد اکسید گرافن کاهش یافته به واسطه زیست‌سازگاری مناسب در زمینه کشت سلولی، زیست‌حسگرها و مهندسی بافت به کار می‌رود.

یکی دیگر از مشتقات گرافن، نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) است که از یک تا ۱۰ لایه گرافن یا اکسید گرافن کاهش یافته، تشکیل شده، اندازه جانبی آن نیز کمتر از ۳۰ نانومتر است. GQD ها را از طریق دو



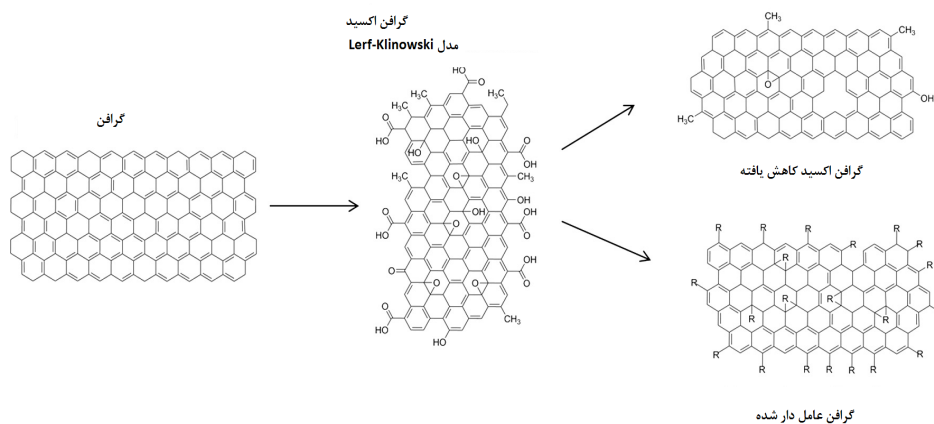
شکل ۲ انحلال‌پذیری گرافن با استفاده از مولکول‌های فعال سطحی [۲].

جایگزین، ترجیح داده می‌شود.

۲ مشتقات گرافن

مشتقات گرافن از جمله اکسید گرافن GO، اکسید گرافن کاهش یافته rGO و نقاط کوانتومی گرافن GQDs را می‌توان از گرافن یا گرافیت تهیه کرد. این مواد به واسطه خواص سطحی، تعداد لایه‌ها و اندازه آن‌ها، از یکدیگر قابل تشخیص هستند.

اکسید گرافن، متداول‌ترین مشتق گرافنی است که طی واکنش اکسایش از گرافیت به روش هامر اصلاح شده تهیه می‌شود. در این فرایند، اکسیدکننده‌های قوی مثل اسیدسولفوریک، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم به کار می‌روند. خواص شیمیایی گرافن معمولاً توسط مدل Lerf-klinowski تشریح می‌شود [۸].



شکل ۳ ساختار شیمیایی گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته [۹].

منیزیم فریت، سولفید روی و هیدروکسی آپاتیت نیز برای تهیه کامپوزیت‌های گرافنی استفاده می‌شود. از دیگر کاربردهای گرافن می‌توان به نقش تقویت‌کنندگی در کامپوزیت‌های پلیمری نام برد. گرافن به عنوان تقویت‌کننده، خواص مکانیکی پلیمرها (مانند هیدروژل‌ها) را بهبود می‌بخشد [۱۴]. Das و همکارانش نشان دادند که مدول کشسانی و سختی پلی‌وینیل الکل و پلی‌متیل متاکریلات با افزودن مقدار ۰/۶ درصد وزنی گرافن افزایش می‌یابد [۱۵].

۳ گرافن و مشتقات آن در سامانه‌های هدفمند، کنترل شده و چندمنظوره

در طول سال‌های اخیر، با کاربرد موفق نانولوله‌های کربنی در پزشکی، گرافن عامل دار شده نیز برای استفاده در سامانه‌های دارورسانی مورد توجه قرار گرفت. همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، اکسیدگرافن و اکسیدگرافن کاهش یافته به دلیل مساحت سطح بالا، ساختار مزدوج $\pi-\pi$ و زیست‌سازگاری مناسب، پتانسیل خوبی برای کاربرد در سامانه‌های ره‌ایش دارو دارند. حضور گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی اکسیدگرافن و مشتقات آن، اتصال به پلیمرها، داروها و مولکول‌های عاملی دیگر را امکان‌پذیر می‌کند. از مزایای مواد پایه گرافنی در ره‌ایش کنترل شده دارو، توانایی در عبور از غشای سلولی و مساحت سطح ویژه بالای آن‌ها است. این خصلت، محل‌های اتصال چندگانه‌ای را در سامانه‌های هدفمند دارورسانی در اختیار قرار می‌دهد. پس از انتشار گزارش Dai و همکارانش در سال ۲۰۰۸ میلادی مبنی بر کاربرد اکسیدگرافن پلی اتیلن گلیکول دار شده برای ره‌ایش SN38 (آنالوگ کمپوتسین CPT)، این ماده به‌طور گسترده به‌عنوان حامل داروهای جدید در سامانه‌های دارورسانی مورد استفاده قرار گرفت [۱۶]. از آن پس سامانه‌های دارورسانی نوین پایه گرافنی برای ره‌ایش کنترل شده داروهای ضدسرطان، داروهای با انحلال‌پذیری کم، آنتی‌بیوتیک‌ها، آنتی‌بادی‌ها، پپتیدها و ژن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این بخش کاربرد گرافن و اکسیدگرافن در سامانه‌های هدفمند، کنترل شده و چندمنظوره بحث خواهد شد.

پس از اولین موفقیت گروه تحقیقاتی Dai در افزایش حلالیت کمپلکس تشکیل شده و بازده ره‌ایش داروی

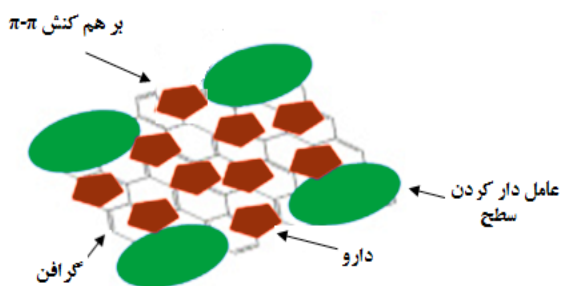
رویگرد از بالا به پایین (Top-down) و از پایین به بالا (Bottom-up) می‌توان تهیه کرد. در این روش، صفحات گرافنی به نقاط کوانتایی گرافنی خیلی کوچک برش داده می‌شود از روش‌های فیزیکی، شیمیایی یا الکتروشیمیایی برای این منظور استفاده شده است. نقاط کوانتومی گرافن به دلیل سمیت کم و زیست‌سازگاری مطلوب در زیست‌حسگرها، تصویربرداری سلولی، ره‌ایش دارو و درمان فتودینامیک (Photodynamic) استفاده می‌شود [۹]. به‌طور کلی مشتقات گرافنی به دلیل حضور الکترون‌های در سطح و گروه‌های عاملی مثل COOH-COC-- و هیدروکسیل OH- می‌توانند با موادی چون پلیمرها، مواد معدنی و سلول‌ها از طریق برهم‌کنش کووالانسی یا غیرکووالانسی عامل‌دار شده، خواص فیزیکی شیمیایی و زیستی خود را ارتقا دهند. همچنین فرایند عامل‌دار کردن برای بهبود پایداری در آب و کاهش سمیت استفاده می‌شود. پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) از جمله موادی است که برای این منظور مورد توجه قرار گرفته است. از این‌رو، از $H_2N-PEG-NH_2$ ، ۱-اتیل-۳-دی‌متیل آمینو پروپیل کربودی‌ایمید (EDC) و N-هیدروکسی سوکسینیمید (NHS) برای پلی‌اتیلن گلیکول‌دار کردن استفاده می‌شود [۱۰-۱۱].

کامپوزیت‌های نانواکسیدگرافن با دکستران نیز برای پایداری فیزیولوژیکی و بهبود فرایند ره‌ایش دارو از طریق برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ تهیه می‌شوند. برای مثال Jin و همکارانش هیبریدهای اکسیدگرافن عامل‌دار شده با دکستران/هماتین حاوی دوکسورویسین را برای بین بردن سلول‌های سرطانی MCF-7/ADR مقاوم به دارو تهیه کردند. نتایج نشان داد که پایداری و ظرفیت بارگذاری هیبرید تهیه شده افزایش یافته است. همچنین ره‌ایش دارو به اسیدیته محیط ره‌ایش وابسته بوده به طوری که در محیط ره‌ایش با pH کمتر، داروی بیشتری آزاد می‌شود [۱۲].

هیبریدهای معدنی-آلی پایه گرافنی نیز در فناوری زیست‌تصویر، زیست‌حسگر و ره‌ایش کنترل شده دارو مورد توجه قرار گرفته‌اند. Solanki و همکارانش، اکسیدگرافن را بر روی سطح باردار ذرات سیلیکا از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک، کپسوله کردند. نانوذرات هیبرید GO-Si با استفاده از پوشش نانوصفحات اکسیدگرافن بر روی سطح نانوذرات سیلیکا با قطر ۳۰۰ نانومتر به‌دست آمدند [۱۳]. از مواد معدنی دیگری مانند

برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی هستند (شکل ۴) [۲۳]. برهم‌کنش $\pi-\pi$ بین ساختار گرافنی و مولکول‌های دارای سامانه الکترونی π گسترده اتفاق می‌افتد. ایجاد این برهم‌کنش علاوه بر نیاز به حضور سامانه π به شکل هندسی، به گونه‌های برهم‌کنش دهنده نیز وابسته است. آرایش‌های صورت‌به‌صورت (Face-to-face) و لبه‌به‌صورت (Edge-to-face) (شکل ۵) می‌تواند به تشکیل برهم‌کنش $\pi-\pi$ منجر شود. این احتمال وجود دارد که برهم‌کنش $\text{CH}\dots\pi$ نیز در لبه صفحات گرافنی از اثر اتم هیدروژن با حلقه فیلی به حالت عمود بر صفحات گرافنی به وجود آید. ولی سهم قابل ملاحظه از برهم‌کنش $\pi-\pi$ در حالت مسطح بودن هر دو مولکول ایجاد می‌شود. حالت هندسی مسطح گرافن ناشی از آرایش الکترونی sp^2 کربن است. شایان گفتن است ساختار اکسیدگرافن به دلیل آرایش الکترونی sp^3 ، کربن‌هایی که با اکسیژن واکنش داده‌اند از حالت مسطح خارج شده‌اند و نواحی فقیرتری از پوشش‌های الکترونی π را در سطح خود دارد. به همین دلیل برهم‌کنش‌های واندروالسی، یونی و هیدروژنی به دلیل حضور تعداد زیادی گروه‌های اکسیژن‌دار در تثبیت دارو نقش بیشتری ایفا می‌کنند.

برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ تحت تأثیر مولفه‌هایی مانند توانایی در الکترون‌دهندگی یا پذیرندگی مولکول دارو، استخلاف‌های موجود در ساختار، اندازه و مسطح بودن آن‌ها قرار می‌گیرد. روش اتصال غیرکووالانسی به دلیل سهولت رهایش مولکول‌های دارو نسبت به روش کووالانسی برتری دارد [۲۴].



شکل ۴ طرحواره بارگذاری دارو بر مشتقات گرافنی [۲۴].

SN38، آن‌ها رهایش داروی ریتوکسان (Rituxan) را نیز از اکسیدگرافن پگیله شده مطالعه کردند. آن‌ها نشان دادند که انباشتگی $\pi-\pi$ در بارگذاری دارو نقش دارد [۱۷]. رهایش پاکلیتاکسل از نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/PEG توسط Xu و همکارانش در سال ۲۰۱۴ میلادی مورد مطالعه قرار گرفت. دارو از طریق انباشتگی $\pi-\pi$ و برهم‌کنش‌های آب‌گریزی بر روی کامپوزیت بارگذاری شده است [۱۸]. در تحقیقی که توسط Angelopoulou و همکارانش انجام شد کopolymerهای PLA-PE برای افزایش پایداری اکسیدگرافن در محیط آبی استفاده شده است. این سامانه برای رهایش داروی پاکلیتاکسل طراحی شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت تهیه شده ظرفیت بارگذاری و رهایش کنترل شده دارو را افزایش داده است و سمیت مناسب در مقابل سلول‌های سرطانی A 549 نشان می‌دهد [۱۹].

رهایش دوکسوروبیسین از نانوذرات بارگذاری شده با نقاط کوانتومی گرافن برای درمان تومورهای RG2 توسط Su و همکارانش مطالعه شده است. انتقال دوکسوروبیسین به کمک پرتو نزدیک فروسرخ دارای طول موج ۸۰۸ nm از طریق آزادسازی نقاط کوانتومی گرافن حاوی دارو در تومور اتفاق می‌افتد [۲۰]. همچنین Some و همکارانش از نقاط کوانتومی گرافن برای رهایش داروی ضدسرطان کورکومین استفاده کردند. در این تحقیق اثر هم‌افزایی کامپوزیت گرافن/کورکومین بر سلول‌های سرطانی HCT ۱۱۶ مطالعه شد [۲۱].

۴ بارگذاری دارو

به‌طور کلی سه روش برای بارگذاری دارو بر گرافن و مشتقات آن ارائه می‌شود:

- برهم‌کنش غیرکووالانسی با مولکول‌های دارو
- اتصال کووالانسی با داروها
- تشکیل هیبرید با دیگر نانوحامل‌ها [۲۲].

۴-۱ کمپلکس غیرکووالانسی

کمپلکس فیزیکی اکسیدگرافن با دارو از اختلاط ساده آن‌ها به دست می‌آید به طوری که خواص طبیعی هر کدام حفظ می‌شود. پیوند $\pi-\pi$ ، نیروی واندروالسی، برهم‌کنش آب‌گریزی، نیروی جاذبه الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی از جمله

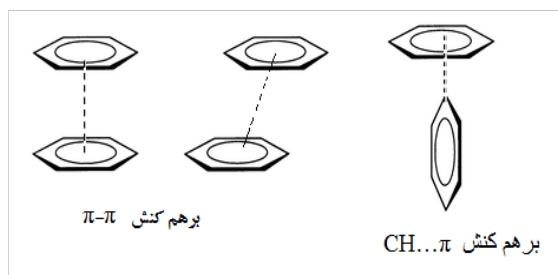
دارد. سامانه پاسخنگو به pH توسط Tan و همکارانش از اتصال اکسیدگرافن کربوکسیل دار شده به هیدروکسی پروپیل- β -سیکلودکسترین (HP- β -CD) برای رهایش هدفمند پاکلیتاکسل (PTX) طراحی شد. سامانه تهیه شده ظرفیت بارگذاری و پایداری خوبی نشان داد [۲۸]. نتایج مشابهی از جذب فیزیکی دوکسوروبیسین (DOX) بر روی نانوصفحات اکسیدگرافن کاهش یافته (rGO) که با کلستریل هیالورونیک اسید پوشش داده شده بود به دست آمد [۲۹].

۲-۴ اتصال کووالانسی

ایجاد پیوند کووالانسی بین گرافن و مولکول‌های دارو در سامانه‌های رهایش هدفمند، مورد توجه قرار گرفته است. برخلاف اختلاط غیرکووالانسی، اتصال کووالانسی به شرایط سخت‌تری برای آغاز واکنش شیمیایی و تولید ترکیب جدید نیاز دارد که می‌تواند به تغییرات قابل ملاحظه‌ای از لحاظ ساختاری و خواص فیزیکی شیمیایی مولکول‌های دارو منجر شود. رفتار رهایشی و سمیت سلولی مهم‌ترین چالش این تغییر است.

Wojtoniszak و همکارانش مستقیماً داروی ضدسرطان متوتروکسات (MTX) را از طریق پیوند آمیدی به اکسیدگرافن متصل کردند و اثر ضدسرطانی آن را مطالعه کردند [۳۰]. نتایج نشان داد رهایش MTX/GO در محیط بافر فسفات‌سالین (PBS) حاوی پلی سدیم ۴-استایرن سولفونات و پلی اتیلن گلیکول کندتر از محیط PBS است ولی با این حال MTX/GO در برابر سلول‌های MCF7 سمیت کمتری نسبت به MTX آزاد نشان می‌دهد.

Tia و همکارانش داروی سیس‌دی آمین دی کلروپلاتین II معروف به سیس‌پلاتین (CDDP) را بر روی نانواکسیدگرافن عامل‌دار شده با PEG متصل کردند [۳۱]. سامانه به دست آمده دارای رفتار رهایشی حساس به pH بوده، سمیت آن نسبت به سلول‌های سرطانی قابل ملاحظه بود. هرچند که در مقایسه با سیس، پلاتین آزاد اثر کمتری نشان داده است. در تحقیقی که توسط Silicka و همکارانش انجام شد هیدروکسیل کمپوتوسین را به طور کووالانسی و غیرکووالانسی بر روی اکسیدگرافن بارگذاری کردند [۳۲]. نتایج نشان داد که اثر سمیت GO-HCPT بر سلول‌های MCF-7 در سامانه، دارای پیوند کووالانسی کمتر از نمونه‌های پیوند شده به صورت غیرکووالانسی بود.



شکل ۵ نمایش برهم کنش‌های π - π و $\text{CH}\dots\pi$.

مقالات زیادی به بررسی رهایش دارو از سامانه‌های پایه گرافنی پرداخته‌اند که از اتصال غیرکووالانسی استفاده شده است. Rao و همکارانش کربوکسی متیل سلولوز (CMC) بهینه شده با اکسیدگرافن را برای رهایش کنترل شده دوکسوروبیسین HCl به کار بردند. در این تحقیق اکسیدگرافن آمین‌دار شده برای تشکیل کمپلکس GO-CMC مورد استفاده قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که برهم کنش‌های π - π و پیوند هیدروژنی در بارگذاری دارو نقش دارند و رهایش دارو وابسته به اسیدیته محیط است به طوری که در محیط اسیدی با pH ۵، رهایش دارو به ۶۵/۲ درصد می‌رسد. همچنین آزمایش‌های سمیت سلولی MTT با استفاده از سلول‌های HeLa و NIH-3T3 نشان داد که سامانه، زیست‌سازگاری خوبی دارد و فاقد سمیت سلولی است [۲۵].

برای رهایش کنترل شده دگزامتازون سامانه‌ای از ترکیب هیدروکسیل پروپیل بتاسیکلودکسترین و نانومواد گرافنی کربوکسیله شده (GO-COOH) توسط Xiao و همکارانش طراحی شده است. در این تحقیق از گلو تارآلدئید به عنوان عامل شبکه‌ای کننده برای تهیه نانوکره GO-COOH-HP- β -CD استفاده شده است. نتیجه حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که کمپلکس تشکیل شده با الزامات ایمنی مواد در محیط فیزیولوژی مطابقت دارد و عملکرد ضدالتهابی قابل ملاحظه‌ای از خود نشان می‌دهد [۲۶].

Kavitha و همکارانش اکسیدگرافن را با پلی (۲-دی) اتیل آمینو (اتیل متاکریلات) (PDEA) عامل‌دار کرده، به عنوان سامانه حساس به pH برای رهایش کمپوتوسین استفاده کردند [۲۷]. آن‌ها دریافتند سامانه از نظر بارگذاری و فعالیت زیستی دارو در وضعیت مناسبی قرار

برخلاف اکسیدگرافن، اکسیدگرافن کاهش یافته به دلیل کاهش گروه‌های فعال در ساختار خود، کمتر در سامانه‌های دارورسانی با پیوند کووالانسی، استفاده می‌شود.

۴-۳ هیبرید گرافن

ترکیب گرافن به ویژه اکسیدگرافن و مشتقات آن با دیگر نانومواد، توانایی آن‌ها را در دارورسانی و درمان سرطان بهبود می‌بخشد. نانوذرات سوپرمغناطیسی (MNPS) مانند Fe_3O_4 به دلیل پایداری شیمیایی، زیست‌سازگاری، دسترسی آسان و سهولت ترکیب با اکسیدگرافن، مورد توجه محققان قرار گرفته است.

Gupta و همکارانش نانوهیبرید سوپرمغناطیسی اکسید آهن-اکسیدگرافن کاهش یافته (Fe_3O_4 -rGO) را برای رهایش دوکسورویسین سنتز کردند [۳۳]. رهایش DOX از طریق محیط اسیدی سلول‌های سرطانی (pH ۴/۳) اتفاق می‌افتد. نتایج نشان داد که بازده درمانی DOX به وسیله Fe_3O_4 -rGO به دلیل خواص مغناطیسی برجسته و خواص حرارتی آن افزایش یافته است.

در تحقیقی دیگر، Yang و همکارانش نانوهیبرید GO- Fe_3O_4 را برای رهایش دوکسورویسین هیدروکلرید تهیه کردند. آن‌ها دریافتند که نانوهیبرید تهیه شده، پتانسیل زیادی برای رهایش دارو دارد به این دلیل که می‌تواند در محیط اسیدی کلوخه شود و با نیروی مغناطیسی خارجی به طور منظم حرکت کند. مطالعات نشان داد که بارگذاری دارو و منحنی رهایش هیبریدهای حاوی اکسیدگرافن، تحت تأثیر اندازه سامانه است [۳۴].

Siriviriyannun و همکارانش نانوهیبرید حاوی GO و دندریمر پلی (آمیدو آمین) را برای رهایش DOX سنتز کردند. آن‌ها دریافتند که بارگذاری دارو و رهایش، وابسته به اندازه هیبرید است. در جزئیات، ظرفیت بارگذاری دارو در سامانه هیبریدی کوچک‌تر، کم‌تر از نوع بزرگ‌تر بود در حالی که رهایش DOX از هیبرید کوچک‌تر، نسبت به نوع بزرگ‌تر، بیشتر بود [۳۵].

استفاده از این هیبریدها می‌تواند به دلیل خصلت ذاتی ضدسرطان آن‌ها باشد. هیبرید پایه اکسیدگرافنی به خاطر توانایی تولید گونه‌های اکسیژن واکنش پذیر (ROS) با جذب نور نزدیک فروسرخ (NIR) می‌توانند به عنوان عامل ضدسرطان استفاده شوند. در تحقیق دیگری، Hu و همکارانش نانوهیبرید GO/TiO_2 را سنتز کردند و سمیت آن بر سلول‌های سرطانی را به دلیل تولید گونه‌های اکسیژن

واکنش پذیر با پرتو نور مرئی تشریح کردند [۳۶]. Lerra و همکارانش از نانوذرات اکسیدگرافن و اکسید آهن مغناطیسی برای رهایش دوکسورویسین استفاده کردند. برای این منظور، سامانه‌ای از ترکیب نانوذرات اکسیدگرافن و اکسید آهن مغناطیسی به عنوان هسته و آلبومین سرم انسانی- کورکومین به عنوان پوشش طراحی شد. نتایج آزمون رهایش دارو نشان داد رهایش به اسیدیته محیط وابسته بوده، در ۵ pH بیشترین رهایش به دست آمد. به طوری که مقدار داروی آزاد شده حدود ۴۵٪ در محیط اسیدی در برابر ۲۸٪ در محیط خنثی بود. همچنین حضور نانوهیبرید در سیتوپلاسم سلول‌های SH-SY5Y ثابت شده است. آزمون زنده مانی سلولی (Viability Assays) نشان داد که بازده بالایی به واسطه همکاری عملکرد پوشش حاوی کورکومین و نانوذرات حاوی دوکسورویسین به دست می‌آید. در حالی که بخش کورکومین قادر است میزان سمیت سلولی دوکسورویسین را در سطح پایین نگه دارد. از طرفی دیگر تحریک نانوذرات اکسید آهن توسط میدان مغناطیسی منجر به رهایش هدفمند در محل مورد نظر می‌شود [۳۷].

۵ نتیجه گیری

گرافن، اکسیدگرافن، اکسیدگرافن کاهش یافته، نقطهات کوانتومی گرافن و کامپوزیت‌های آن می‌توانند دارو یا عوامل فعال زیستی را به دلیل وسعت مساحت سطح خود با ظرفیت بارگذاری بالا حمل کنند. گروه‌های اکسیژن دار موجود بر سطح گرافن و نوع کاهش یافته آن، اصلاح سطح را توسط گروه‌های عاملی مختلف از قبیل لیگاند‌های هدفمند، پلیمرها و دیگر نانومواد در جهت بهبود عملکرد دارورسانی امکان پذیر می‌سازد. برهم‌کنش π - π ، نیروی واندروالس، برهم‌کنش آب‌گریزی، نیروی جاذبه الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی و همچنین پیوندهای کووالانسی از جمله برهم‌کنش‌های شناخته شده بین دارو و این مواد هستند که بر رهایش دارو اثر می‌گذارند. با وجود همه مزایای ذکر شده سمیت و جذب پروتئین سرم از جمله مشکلات استفاده از این مواد هستند که باعث محدودیت در کاربرد آن‌ها می‌شود. اصلاح سطح، کوچک کردن اندازه و بهبود انحلال پذیری در آب، راهکاری برای کاهش سمیت است. علاوه بر این، مساله زیست تخریب پذیری و

جدول ۱ نمونه‌هایی از سامانه‌های دارورسانی تهیه شده از گرافن و مشتقات آن [۳۸-۵۳].

ردیف	نوع اتصال	داروی بارگذاری شده	اجزای سازنده سامانه	ردیف
۳۸	پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش $\pi-\pi$	دوکسوروبیسین	گرافن اکسید عامل دار شده با آلزینات سدیم	۱
۳۹	پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش $\pi-\pi$	کورکومین	نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل و اکسیدگرافن شبکه شده با آزو	۲
۴۰	پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش $\pi-\pi$	متوترکساید	اکسیدگرافن مزدوج شده با دوپامین	۳
۴۱	برهم‌کنش $\pi-\pi$	دوکسوروبیسین	اکسیدگرافن کاهش یافته مزدوج شده با اسیدفولیک	۴
۴۲	برهم‌کنش $\pi-\pi$	کمپوتستین	اکسیدگرافن اصلاح شده با اسیدفولیک/پلی‌اتیلن‌گلیکول	۵
۴۳	برهم‌کنش‌های آبگریزی و $\pi-\pi$	پاکلیتاکسل	اکسیدگرافن مغناطیسی مزدوج شده با aptamer	۶
۴۴	برهم‌کنش‌های آب-گریزی و $\pi-\pi$	SNX-2112	اکسیدگرافن عامل دار شده با کیتوسان و هیالورونیک‌اسید	۷
۴۵	پیوند غیر کووالانسی	SiRNA	اکسیدگرافن عامل دار شده با پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI)	۸
۴۶	پیوند کووالانسی	متوترکساید	اکسیدگرافن حاوی نانوذرات نقره	۹
۴۷	پیوند آمیدی	میتوکسانترون	اکسیدگرافن کاهش یافته پوشش دار شده با نانوذرات طلا	۱۰
۴۸	پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش $\pi-\pi$	لیدوکائین HCl	هیدروژل اکسیدگرافن کاهش یافته / پلی‌وینیل‌الکل	۱۱
۴۹	پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و الکترواستاتیک	رودامین B	کامپوزیت نانوصفحات گرافن/اکسید آهن IV	۱۲
۵۰	پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش $\pi-\pi$	۵-فلورواوراسیل	گرافن / نانو لوله کربنی/اکسید آهن IV	۱۳
۵۱	نامشخص	ویتامین B12	هیدروژل اکسیدگرافن / پلی-وینیل‌الکل	۱۴
۵۲	برهم‌کنش $\pi-\pi$	پاکلیتاکسل	اکسیدگرافن / آلبومین	۱۵
۵۳	برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و آب‌گریزی، پیوند هیدروژنی	آدریامايسين	اکسیدگرافن	۱۶

اهم سامانه‌های دارورسانی حاوی گرافن و مشتقات آن فهرست شده است.

حذف آن‌ها که در مقالات بسیاری بررسی شده است، از اهمیت بسیاری برخوردار است که باید قبل از استفاده کلینیکی، مورد توجه جدی قرار بگیرد. در جدول ۱

مراجع

1. Karthik P. S., Himaja A. L., Singh S.P., Carbon-Allotropes: Synthesis Methods, Applications and Future Perspectives, *Carbon Letters*, 15, 219-237, **2014**.
2. McCallion C., Burthem J., Rees-Unwin K., Golovanov A., Pluen A., Graphene in Therapeutics Delivery: Problems, Solutions and Future Opportunities, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 104, 235-250, **2016**.
3. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews*, 110, 132-145, 2010.
4. Wallace P. R., The Band Theory of Graphite, *Physical Review*, 71, 622-634, **1947**.
5. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A., Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature*, 438, 197-200, **2005**.
6. Zuchowska A., Chudy M., Dybko A., Brzozka Z., Graphene as a New Material in Anticancer Therapy-In Vitro Studies, *Sensors and Actuators*, 243, 152-165, **2017**.
7. Fu C.L., Yang X.N., Molecular Simulation of Interfacial Mechanics for Solvent Exfoliation of Graphene from Graphite, *Carbon*, 55, 350-360, **2013**.
8. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S., The Chemistry of Graphene Oxide, *Chemical Society Reviews*, 39, 228-240, **2010**.
9. Zhao H., Ding R., Zhao X., Li Y., Qu L., Pei H., Yildirim L., Wu Z. Zhang W., Graphene-based Nanomaterials for Drug and/or Gene Delivery Bioimaging and Tissue Engineering, *Drug Discovery Today*, 22, 1302-1317, **2017**.
10. Chen W., Wen X., Zhen G., Zheng X., Assembly of Fe₃O₄ Nanoparticles on PEG-Functionalized Graphene Oxide for Efficient Magnetic Imaging and Drug Delivery, *RSC Advances*, 5, 69307-69311, **2015**.
11. Sixiang Shi S., Feng Chen F., Emily B. Ehlerding E.B., and Weibo Cai W., Surface Engineering of Graphene-based Nanomaterials for Biomedical Applications, *Bioconjugate Chemistry*, 25, 1609-1619, **2014**.
12. Jin R., Ji X., Yang Y., Wang H., Cao A., Self-Assembled Graphene-Dextran Nanohybrid for Killing Drug-Resistant Cancer Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 7181-7189, **2013**.
13. Solanki A., Chueng S.D., Yin P.T., Kappera R., Chhowalla M., Lee K.B., Axonal Alignment and Enhanced Neuronal Differentiation of Neural Stem Cells on Graphene-Nanoparticle Hybrid Structures, *Advanced Materials*, 25, 5477-5482, **2013**.
14. Wang H., Xie G., Ying Z., Tong Y., Zeng Y., Enhanced Mechanical Properties of Multi-Layer Graphene Filled Poly(vinyl chloride) Composite Films, *Journal of Materials Science and Technology*, 31, 340-344, **2015**.
15. Das B., Prasad K.E., Ramamurty U., Rao C.N.R., Nano-Indentation Studies on Polymer Matrix Composites Reinforced by Few-Layer Graphene, *Nanotechnology*, 20, 125705 (5pp), **2009**.
16. Liu Z., Robinson J.T., Sun X., Dai H., PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 10876-10877, **2008**.
17. Sun X., Liu Z., Welsher K., Robinson J.T., Goodwin A., Zanic S., Dai H., Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery, *Nano Research*, 1, 203-212, **2008**.
18. Xu Z., Wang S., Li Y., Wang M., Shi P., Huang X., Covalent Functionalization of Graphene Oxide with Biocompatible Poly(ethylene glycol) for Delivery of Paclitaxel, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 17268-17276, **2014**.
19. Angelopoulou A., Voulgari E., Diamanti E.K., Gournis D., Avgoustakis K. Graphene Oxide Stabilized by PLA-PEG Copolymers for the Controlled Delivery of Paclitaxel, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 93, 18-26, **2015**.
20. Su Y.L., Yu T.W., Chiang W.H., Chiu H.C., Chang C.H., Chiang C.S., S. H. Hu, Hierarchically Targeted and Penetrated Delivery of Drugs to Tumors by Size-Changeable Graphene Quantum Dot Nanoaircrafts for Photolytic Therapy, *Advanced Functional Materials*, 27, 1700056, **2017**.
21. Some S., Gwon A.R., Hwang E., Bahn G.H., Yoon Y., Kim Y., Kim S.H., Bak S., Yang J., Jo D.G., Lee H., Cancer Therapy Using Ultrahigh Hydrophobic Drug Loaded Graphene Derivatives, *Scientific Reports*, 4, 6314, **2014**.
22. Liu J., Dong J., Zhang T., Peng Q., Graphene-Based Nanomaterials and Their Potentials in Advanced Drug Delivery and Cancer Therapy, *Journal of Controlled Release*, 286, 64-73, **2018**.
23. Lee X.J., Lim H.N., Abdul Rahman M.B., Abdullah C.A., Muthoosamy K., Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials: Chapter 7- Functionalization of Graphene for Nanodelivery of Drugs, *Micro and Nano Technologies*, 157-176, **2019**.
24. Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R., Noncovalent Functional-

- ization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chemical Reviews*, 116, 5464–5519, **2016**.
25. Rao Z., Ge H., Liu L., Zhu C., Min L., Liu M., Fan L., Li D., Carboxymethyl Cellulose Modified Graphene Oxide as pH-Sensitive Drug Delivery System, *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1184-1192, **2018**.
26. Xiao Y., Zhang M., Fan Y., Zhang Q., Wang Y., Yuan W., Zhou N., Che J., Novel Controlled Drug Release System Engineered with Inclusion Complexes Based on Carboxylic Graphene, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 175, 18-25, **2019**.
27. Kavitha T., Abdi S.I., Park S.Y., pH-Sensitive Nanocar-gog Based on Smart Polymer Functionalized Graphene Oxide for Site-Specific Drug Delivery, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 5176–5185, **2013**.
28. Tan J., Meng N., Fan Y., Su Y., Zhang M., Xiao Y., Zhou N., Hydroxypropyl-Betacyclodextrin- Graphene Oxide Conju-gates: Carriers for Anti-Cancer Drugs, *Materials Science and Engineering C*, 61, 681–687, **2016**.
29. Miao W., Shim G., Kang C.M., Lee S., Choe Y.S., Choi H.G., Oh Y.K., Cholesteryl Hyaluronic Acid-Coated, Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Anti-Cancer Drug Delivery, *Biomaterials*, 34, 9638–9647, **2013**.
30. Wojtoniszak M., Urbas K., Peruzńska M., Kurzawski M., Drożdżik M., Mijowska E., Covalent Conjugation of Graphene Oxide With Methotrexate and Its Antitumor Activity, *Chemical Physics Letters*, 568-569, 151–156, **2013**.
31. Tian L., Pei X., Zeng Y., He R., Li Z., Wang J., Wan Q., Li X., Functionalized Nanoscale Graphene Oxide for High Ef-ficient Drug Delivery of Cisplatin, *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2709 (14 pp), **2014**.
32. Jdrzejczak-Silicka M., Urbas K., Mijowska E., Rakoczy R., The Covalent and Noncovalent Conjugation of Graphene Oxide with Hydroxy Camptothecin in Hyperthermia for Anti-cancer Activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 709, 112–124, **2017**.
33. Gupta J., Prakash A., Jaiswal M.K., Agarrwal A., Bahadur D., Superparamagnetic Iron Oxide-Reduced Graphene Oxide Nanohybrid-a Vehicle for Targeted Drug Delivery and Hyper-thermia Treatment of Cancer, *Journal of Magnetism and Mag-netic Materials*, 448, 332–338, **2018**.
34. Yang X., Wang Y., Huang X., Ma Y., Huang Y., Yang R., Duan H., Chen Y., Multifunctionalized Graphene Oxide Based Anticancer Drug-Carrier With Dual-Targeting Function and pH-Sensitivity, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3448–3454, **2011**.
35. Siriviriyannun A., Popova M., Imae T., Kiew L.V., Looi C.Y., Wong W.F., Lee H.B., Chung L.Y., Preparation of Graphene Oxide/Dendrimer Hybrid Carriers for Delivery of Doxorubi-cin, *Chemical Engineering Journal*, 281, 771–781, **2015**.
36. Hu Z., Huang Y., Sun S., Guan W., Yao Y., Tang P., Li C., Visible Light Driven Photodynamic Anticancer Activity of Graphene Oxide/TiO₂ Hybrid, *Carbon*, 50, 994–1004, **2012**.
37. Lerra L., Farfalla A., Sanz B., Cirillo G., Vittorio O., Voli F., Grand M.L., Curcio M., Nicoletta F.P., Dubrovskaa A., Hampel S., Iemma F., Goya G.F., Graphene Oxide Functional Nanohybrids with Magnetic Nanoparticles for Improved Vec-torization of Doxorubicin to Neuroblastoma Cells, *Pharma-ceutics*, 11, 1-17, **2019**.
38. Fan L., Ge H., Zou S., Xiao Y., Wen H., Li Y., Feng H., Nie M., Sodium Alginate Conjugated Graphene Oxide as a New Carrier for Drug Delivery System, *International Journal of Bi-ological Macromolecules*, 93, 582–590, **2016**.
39. Hou L., Shi Y., Jiang G., Liu W., Han H., Feng Q., Ren J., Yuan Y., Wang Y., Shi J., Zhang Z., Smart Nanocomposite Hydrogels Based on Azo Crosslinked Graphene Oxide for Oral Colon-Specific Drug Delivery, *Nanotechnology*, 27, 315105 (13pp), **2016**.
40. Masoudipour E., Kashanian S., Maleki N., A Targeted Drug Delivery System Based on Dopamine Functionalized Nano Graphene Oxide, *Chemical Physics Letters*, 668, 56–63, **2017**.
41. Park Y.H., Park S.Y., In I., Direct Noncovalent Conjugation of Folic Acid on Reduced Graphene Oxide as Anticancer Drug Carrier, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 190–196, **2015**.
42. Deb A., Vimala R., Camptothecin Loaded Graphene Oxide Nanoparticle Functionalized with Polyethylene Glycol and Fo-lic Acid for Anticancer Drug Delivery, *Journal of Drug Deliv-ery Science and Technology*, 43, 333–342, **2018**.
43. Hussien N.A., Işıklan N., Türk M., Aptamer-Functiona-lized Magnetic Graphene Oxide Nanocarrier for Targeted Drug Delivery of Paclitaxel, *Materials Chemistry and Physics*, 211, 479–488, **2018**.
44. Liu X., Cheng X., Wang F., Feng L., Wang Y., Zheng Y., Guo R., Targeted Delivery of SNX-2112 by Polysaccha-ride-Modified Graphene Oxide Nanocomposites for Treatment of Lung Cancer, *Carbohydrate Polymer*, 185, 85–95, **2018**.
45. Huang Y.P., Hung C.M., Hsu Y.C., Zhong C.Y., Wang W.R., Chang C.C., Lee M.J., Suppression of Breast Cancer Cell Mi-gration by Small Interfering RNA Delivered by Polyethylen-imine-Functionalized Graphene Oxide, *Nanoscale Research*

Letters, 11, 247 (8 pp), **2016**.

46. Thapa R.K., Kim J.H., Jeong J.H., Shin B.S., Choi H.G., Yong C.S., Kim J.O., Silver Nanoparticle-Embedded Graphene Oxide-Methotrexate for Targeted Cancer Treatment, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 153, 95–103, **2017**.

47. Jafarizad A., Aghanejad A., Sevim M., Metin P.Ö., Barar J., Omidi Y., Ekinçi D., Gold Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide-Gold Nanoparticle Composite Materials as Covalent Drug Delivery Systems for Breast Cancer Treatment, *Chemistry Select*, 2, 6663–6672, **2017**.

48. Liu H.W., Hu S.H., Chen Y.W., Chen S.Y., Characterization and Drug Release Behavior of Highly Responsive Chip-like Electrically Modulated Reduced Graphene Oxide–Poly(vinyl alcohol) Membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 17311–17320, **2012**.

49. Li X., Huang X., Liu D., Wang X., Song S., Zhou L., Zhang H., Synthesis of 3D Hierarchical Fe₃O₄/Graphene Composites

with High Lithium Storage Capacity and for Controlled Drug Delivery, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 21567–21573, **2011**.

50. Fan X., Jiao G., Gao L., Jin P., Li X., The Preparation and Drug Delivery of a Graphene–Carbon Nanotube–Fe₃O₄ Nanoparticle Hybrid, *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 2658–2664, **2013**.

51. Bai H., Li C., Wang X., Shi G., A pH-Sensitive Graphene Oxide Composite Hydrogel, *Chemical Communications*, 46, 2376–2378, **2010**.

52. Jokar S., Pourjavadi A., Adeli M., Albumin–Graphene Oxide Conjugates, Carriers for Anticancer Drugs, *RSC Advances*, 4, 33001–33006, **2014**.

53. Wu J., Wang Y.-S., Yang X.-Y., Liu Y.-Y., Yang J.-R., Yang R., Zhang N., Graphene Oxide Used as a Carrier for Adriamycin Can Reverse Drug Resistance in Breast Cancer Cells, *Nanotechnology*, 23, 355101 (9 pp), **2012**.

واژه‌های کلیدی:

مواد هوشمند
پلیمرهای حافظه شکیلی
پلیمرهای خودترمیم‌شونده

پلیمرهای حافظه شکیلی خودترمیم‌شونده

زهرا محسنیان*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

پلیمرهای حافظه شکیلی در اثر تحریک حرارتی، توانایی «به‌خاطرآوری» شکل دائمی خود را دارند و تحت برنامه‌ای معین می‌توانند در هر شکل موقتی تثبیت شوند. پلیمرهای خودترمیم‌شونده توانایی ترمیم آسیب و بازگرداندن عوامل یا کارایی از دست رفته یا تضعیف شده را به صورت درونی و بیرونی دارند. چالش اصلی در سامانه‌های خودترمیم‌شونده حذف دخالت انسان در فرایند ترمیم برای برقراری تماس در قطعات آسیب‌دیده است. به همین دلیل امروزه از اثر حافظه شکیلی در سامانه‌های خودترمیم‌شونده استفاده می‌شود. استفاده از این اثر، سبب بسته شدن ترک و ترمیم آن می‌شود و کاهش عوامل ترمیم و تسریع و بهبود ترمیم شونده‌گی را نتیجه می‌دهد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

z.mohsenian@modares.ac.ir

۱ مقدمه

پلیمرهای هوشمند، به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که توانایی پاسخ‌گویی به عوامل تحریک خارجی (فیزیکی یا شیمیایی) نظیر دما، میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی، مولکول‌های زیستی و مواد شیمیایی را دارند [۱]. پلیمرهای خودترمیم‌شونده (Self-healing Polymers) حافظه‌شکلی (Shape Memory) نمادی از سامانه‌های پلیمری پاسخ‌گو به عوامل چندگانه است. پلیمرهای خودترمیم‌شونده از توانایی ذاتی ترمیم خود؛ از طریق عامل ترمیم درونی یا عوامل تحریک بیرونی، نظیر بافت‌های زنده در بدن برخوردار است [۲]. از طرف دیگر پلیمرهای حافظه‌شکلی توانایی حصول و حفظ شکل موقت و بازگشت به شکل اولیه خود را دارند. سامانه پلیمری ترمیم‌شونده حافظه‌شکلی می‌تواند با بستن ترک، موجب بهبود و تسریع ترمیم‌شوندگی شده، امکان ترمیم ترک‌ها و حفره‌ها را به ویژه در موضعی که دسترسی به آن‌ها به آسانی میسر نیست، فراهم آورد. در ادامه ابتدا مفهوم و سازوکار پلیمرهای خودترمیم‌شونده و پلیمرهای حافظه‌شکلی تبیین می‌شود، سپس سامانه پلیمری حافظه‌شکلی خودترمیم‌شونده و کاربرد آن در ترمیم آسیب ناشی از خوردگی بررسی می‌شود.

۲ پلیمرهای خودترمیم‌شونده

هنگامی که سامانه‌های زنده آسیب می‌بینند، اغلب مایعی در محل آسیب‌دیده با هدف تأمین مواد مغذی حیاتی، پرکردن موضع آسیب‌دیده و فراهم کردن شرایط مناسب برای التیام ترشح می‌شود [۳]. نظیر ترشح شیر در درخت آسیب‌دیده و خون در شکستگی‌های استخوانی. طی گذشت زمان، سامانه‌های زنده با استحکام و عملکرد نزدیک به سامانه‌های آسیب‌ندیده ترمیم می‌شوند. مواد سنتزی خودترمیم‌شونده از این سامانه‌های زنده، الهام گرفته‌اند و آسیب را به‌طور خودکار در طول زمان ترمیم می‌کنند. مسیرهای مصنوعی خودترمیم‌شوندگی به گونه‌ای طراحی شده که ترمیم آسیب در مدت زمان کوتاه‌تری برای کاربردهای صنعتی نسبت به مسیرهای زیستی انجام شود. سه روش متفاوت برای دستیابی به قابلیت خودترمیم‌شوندگی موفق و کارا در پلیمرها و/یا کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری به اثبات رسیده است: (۱) روش‌های میکروکپسوله کردن، (۲) روش‌های شبکه‌ای لیفت و خالی/مزو تخلخل (Hollow Fiber/Mesoporous)

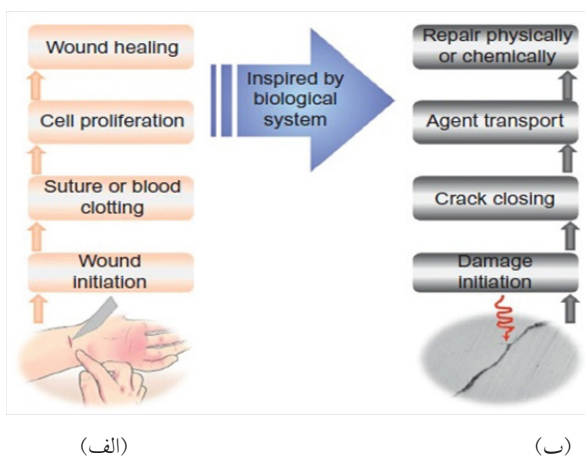
(Network) و (۳) روش‌های گرما فعال. در دوروش اول از عامل ترمیم مایع استفاده می‌شود که منطقه آسیب را پر می‌کند تا ترمیم را شروع کند، درحالی‌که روش سوم به عامل تحریک حرارتی برای رسیدن به ترمیم درسامانه حالت جامد نیاز دارد.

سازوکار خودترمیم‌شوندگی در روش سنتزی از سه مرحله تبعیت می‌کند (شکل ۱) [۲]:

(۱) فعال شدن یا فعال کردن ویژگی خود ترمیم شونده

(۲) انتقال عوامل ترمیم‌کننده یا مواد شیمیایی یا ذرات به محل آسیب‌دیده

(۳) ترمیم شیمیایی یا فیزیکی برای ترمیم کامل آسیب سازوکار کلی خودترمیم‌شوندگی در دو دسته بیرونی و درونی (ذاتی) مطرح است [۴]. تفاوت اصلی این دو دسته در شیمی آن‌هاست. سامانه‌های ترمیم بیرونی بر عامل ترمیم خارجی به صورت کپسول یا شبکه‌ای از راهگاه‌ها (Vascular Networks) متکی است. در این دسته، سامانه‌ها مشتمل بر عامل ترمیم و کاتالیزور که در ماتریس به صورت مستقل تعبیه شده‌اند، طراحی شده است. در این فرایندها، خودترمیم‌شوندگی بلافاصله پس از وقوع آسیب یا پارگی در شبکه راهگاه‌ها یا کپسول‌ها شروع می‌شود. دسته خود ترمیم‌شونده درونی (ذاتی) عموماً بر شیمی غیرکوالانسی یا شیمی کوالانسی دینامیکی (پویا) استوار هستند. در رویکرد شیمیایی

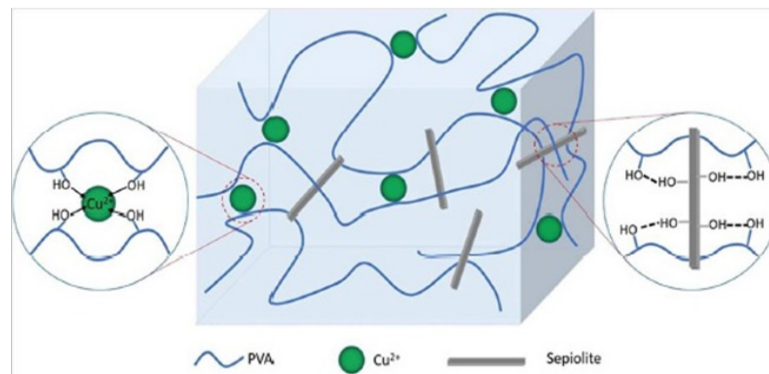


(الف)

(ب)

شکل ۱ خودترمیم‌شوندگی زیستی (الف)، خود ترمیم‌شوندگی مصنوعی

(ب) [۲].



شکل ۲ هیدروژل خودترمیم‌شونده PVA-Cu-Sep [۵].

سخت و نرم باشند، بخش‌هایی که تحت عامل تحریک خارجی مانند دما، فعال یا غیرفعال شوند و توانایی تغییر صورت‌بندی (Conformation) در آن‌ها راحت باشد. هر یک از این بخش‌ها دمای انتقال مربوطه خود را دارد. به طور کلی حافظه‌شکلی در پلیمرها براساس این نوع ساختار است. بخش سخت (فاز ثابت، نقاط شبکه) بخش‌هایی از پلیمر است که در دمای انتقال، ذوب یا نرم نمی‌شوند. این بخش می‌تواند شامل اتصالات عرضی شیمیایی، فازهای بلوری شبکه‌های درهم‌نفوذکننده (Interpenetrating Networks) باشد که نقش به‌خاطر سپردن شکل اولیه نمونه را برعهده دارد. بخش نرم (فاز برگشت پذیر، واحد کلید) بخش‌هایی از پلیمر است که با افزایش دما، نرم شده، ساختار اولیه ذخیره شده در حافظه خود را به خود می‌گیرد. این بخش تثبیت شکل موقت و بازبازی شکل دائم را توسط بلورینگی، دمای انتقال شیشه‌ای، اتصالات کووالانسی و غیر کووالانسی برگشت پذیر (واکنش‌های Diels-Alder، تعاملات سوپرامولکولی) برعهده دارد (شکل ۳).

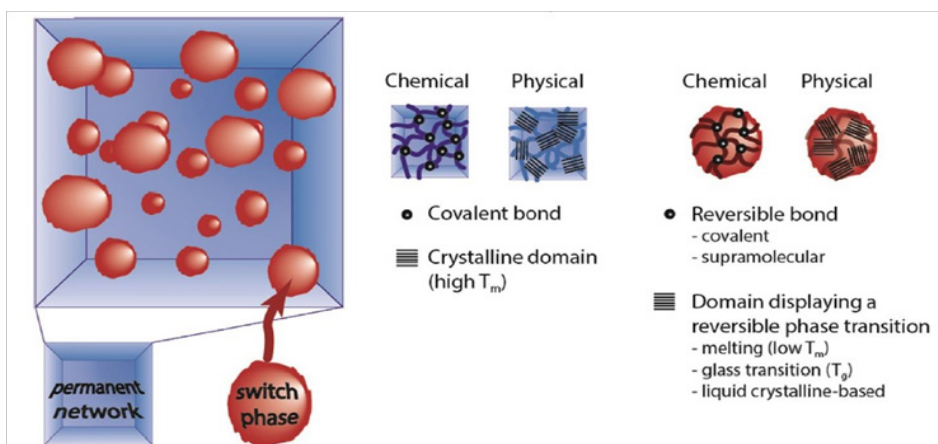
چرخه SMP با عامل تحریک حرارتی به صورت زیر است (شکل ۴) [۲]:

- ۱) تغییر شکل تحت بارگذاری از شکل دائم به شکل موقت در دمای بالاتر از دمای کلید ($TSW = T_m + T_g$)؛
 - ۲) حفظ شکل موقت در حالی که دما به پایین‌تر از TSW سرد می‌شود؛
 - ۳) حذف بار پس از تثبیت شکل موقت؛
 - ۴) بازبازی شکل دائم وقتی دما تا بالاتر از TSW افزایش یابد.
- پلیمرهای حافظه‌شکلی به تعداد دمای کلید می‌توانند

غیر کووالانسی از اتصال لیگاند-فلز، پیوند هیدروژنی یا برهم‌کنش میزبان-مهمان استفاده می‌شود، در حالی که در روش کووالانسی از واکنش دیلز-آلدر (Diels-Alder) و تبادل رادیکالی سود می‌برند. اخیراً از پیوند هیدروژنی، یونومرها و اتصالات هماهنگ (Coordinative) استفاده شده است. بازسازی پیوندهای شیمیایی در دسته درونی (ذاتی)، به کمک برخی عوامل تحریک خارجی نظیر pH، دما و فشار انجام می‌شود. Hui و همکارانش در سال ۲۰۱۳ توسط اتصال هماهنگ لیگاند-فلز و پیوند هیدروژنی، هیدروژل خودترمیم‌شونده PVA-Cu-Sep (Fibrous Sepiolite) را تهیه کردند [۵]. این هیدروژل هیبریدی توسط اتصال لیگاند-فلز بین Cu^{2+} و گروه‌های هیدروکسیل PVA و پیوند هیدروژنی بین هیدروکسیل‌های PVA و گروه‌های سیلان (Si-OH) روی سطح ایجاد Sep ایجاد شد (شکل ۲). هیدروژل هیبریدی ایجاد شده با استفاده از تعاملات سوپرامولکولی دوگانه، انعطاف پذیری بالا همراه با خودترمیم‌شوندگی عالی به صورت مستقل در دمای $25^{\circ}C$ نشان داد.

۳ پلیمرهای حافظه‌شکلی

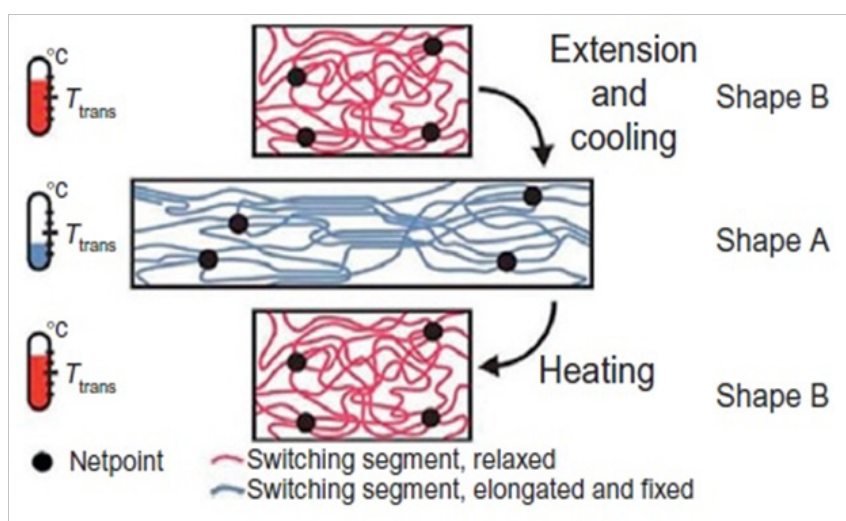
پلیمرهای حافظه‌شکلی در اثر تحریک حرارتی، توانایی «به‌خاطر آوری» شکل دائمی خود را دارند و تحت برنامه‌ای معین می‌توانند در هر شکل موقت خاصی تثبیت شوند [۶]. دمای انتقال پلیمر یعنی دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان دمای کلید (Switch) مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلیمرهایی اثر حافظه‌شکلی از خود نشان می‌دهند که دارای دو بخش (Segment)



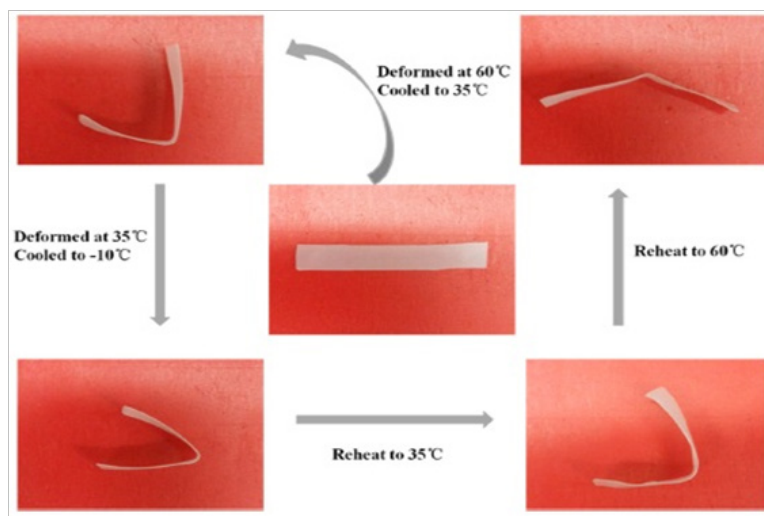
شکل ۳ ساختار عمومی SMPها [۶].

اشکال موقت به خود بگیرند. برای توسعه کاربردهای بیشتر SMPها، تلاش‌های زیادی برای طراحی و ساخت پلیمرهای حافظه شکلی چندگانه (MSMPs) (Multi Shape Memory Polymers) صورت گرفته است [۷]. برخلاف SMPs متداول، MSMPs می‌توانند دو یا چند شکل موقت در هر چرخه حافظه شکلی به خود بگیرند و به طور متوالی از شکل موقتی در شکل موقت دیگری تثبیت شوند و طی بازگشت در اثر تحریک حرارتی به صورت مرحله‌ای، شکل دائمی اولیه خود را به دست آورند. Wei و همکارانش واحدهای UPy (2-ureido-4[1H]-

pyrimidone) را از طریق پیوند هیدروژنی با پلی (تترامتیلن اتر) گلیکول (PTMEG) و پلی (ε-کاپرولاکتون) (PCL) برهم کنش دادند و شبکه‌های دینامیکی PCL-PTMEG را ایجاد کردند [۸]. در این سامانه بخش PTMEG و PCL به عنوان دامنه‌های کلید و دیمریزه شدن واحدهای UPy همراه تجمع آن‌ها به عنوان نقاط شبکه، عمل می‌کنند. با حرارت دهی تا دمای ۶۰°C (بالتر از دمای ذوب هر دو بخش PTMEG و PCL) و خنک‌سازی تا دمای متوسط ۳۵°C و دمای ۱۰°C- سامانه حافظه شکلی، رفتار سه‌گانه از خود نشان می‌دهد (شکل ۵).



شکل ۴ نمایش اثر حافظه شکلی حرارتی برای شبکه پلیمر با $TSW=Tg$ [۲].

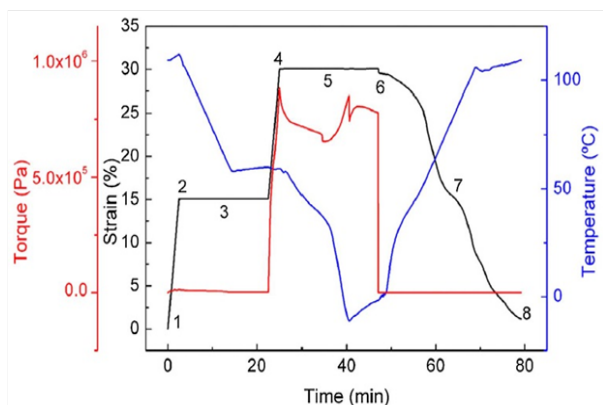


شکل ۵ اثر حافظه‌شکلی سه‌گانه نمونه PCL36-PTMEG64 [۸].

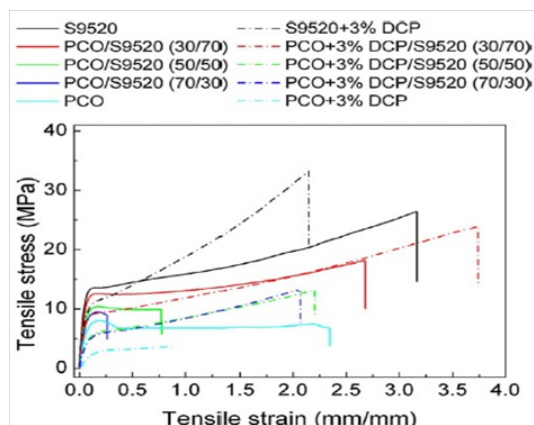
۴ خود ترمیم‌شوندگی مبتنی بر حافظه‌شکلی

ترمیم‌شوندگی نیاز به کمک خارجی دارد؛ بدین معنی که قبل از ترمیم، قطعات آسیب دیده باید در تماس با یکدیگر قرار گیرند [۲]. این امر در نمونه‌های آزمایشگاهی و کوچک میسر است ولی در مقیاس واقعی از بزرگترین چالش‌ها است. در ساختارهای بزرگ، عناصر آسیب‌دیده را نمی‌توان به صورت دستی و به راحتی در تماس با هم قرار داد. ایده‌ای ساده برای رفع این چالش، استفاده از اثر حافظه‌شکلی برای بستن ترک است، زیرا ترک می‌تواند به عنوان تغییر شکل موقت تلقی شود که شکل اصلی در اثر تحریک حرارتی قابل بازیابی است. توانایی بستن ترک به میزان بازیابی شکلی بستگی دارد. بدیهی است که اگر بازیابی شکلی نزدیک به ۱۰۰٪ باشد، ترک می‌تواند بسته شود. بنابراین، برنامه‌ریزی مورد نیاز است. می‌توان شرایط را به گونه‌ای طراحی و تنظیم کرد تا ملزومات بستن ترک فراهم شود. دو طرح برای بستن ترک بر اساس اثر حافظه‌شکلی وجود دارد، یکی حافظه‌شکلی است که به خود ترمیم‌شوندگی کمک می‌کند (Shape Memory Assisted Self-healing (SMASH) و دیگری بستن و سپس ترمیم است (Close-Then-Heal (CTH))، که ابتدا ترک از طریق انبساط محدود ماتریس SMP بسته می‌شود و سپس توسط جاسازی کردن ذرات گرمانرم ترمیم می‌شود.

بر اساس مقایسه ارائه شده توسط Pang برای این دو طرح، تفاوت اساسی SMASH و CTH این است که SMASH بدون استفاده از گرمانرم انجام می‌شود. این طرح بدون محدودیت در بازیابی شکل، بدون برنامه‌ریزی و معمولاً برای میکروترک‌ها و دندانچه کوچک‌ها مناسب است؛ از سوی دیگر، CTH با استفاده از مواد گرمانرم، صورت می‌پذیرد. CTH بازیابی شکلی محدود را در نظر می‌گیرد، با توجه به پهنای ترک برای بسته شدن نیاز به برنامه‌ریزی دارد و مناسب برای ترک‌های وسیع و دندانچه بزرگ است. باید تأکید کرد که اثر حافظه‌شکلی، مواد را ترمیم نمی‌کند. فقط ترک را تضعیف یا بسته می‌کند. به منظور ترمیم ترک باید آن را با دیگر طرح‌های ترمیم‌کنندگی درونی یا بیرونی نظیر پلیمر حافظه‌شکلی با قابلیت خودترمیم‌شوندگی ترکیب کرد. Huete و همکارانش مخلوط‌هایی با ترکیب یونمر خودترمیم‌شونده (Surlyn 9520) و پلی‌سیکلوآکتن (PCO) (با و بدون عامل اتصال عرضی) و دی‌کیومیل‌پروکسید (DCP) به عنوان عامل اتصال عرضی PCO در نسبت‌های مختلف تهیه کردند [۹]. در نهایت مشخص شد که ترکیبات Surlyn 9520/PCO+DCP با نسبت ۳۰/۷۰ درصد وزنی منجر به پلیمرهایی می‌شود که نشان‌دهنده ترمیم ماکروسکوپی و ویژگی‌های حافظه‌شکلی تکرارپذیر است (شکل ۶). این سامانه پلیمری هر دو رفتار حافظه



شکل ۷ تحلیل مکانیکی-حرارتی اثر حافظه شکلی به روش پیچش [۹].



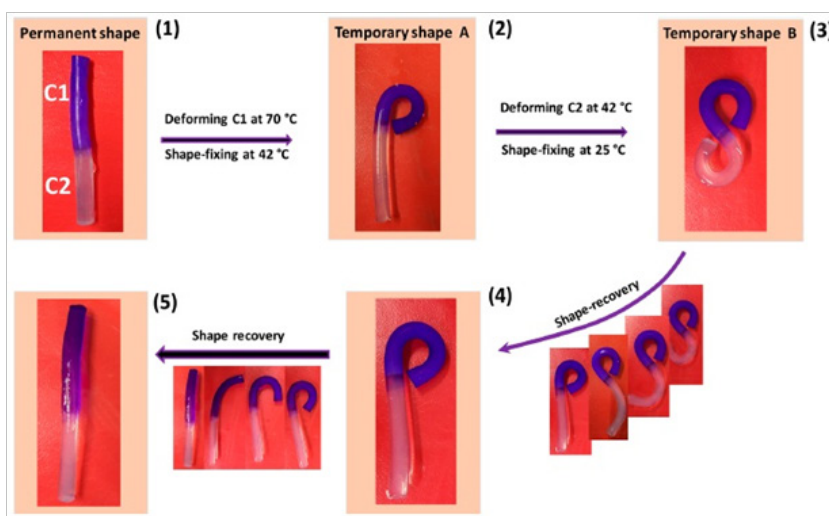
شکل ۶ آزمون کشش برای همه نمونه‌ها [۹].

هیدروژل‌ها همچنین رفتار خودترمیم‌شوندگی ناشی از حرارت و اثر حافظه شکلی سه‌گانه ناشی از دماهای ذوب مختلف حوزه‌های بلوری متعلق به اجزای ژل هیبریدها را نشان می‌دهد (شکل ۸).

Gulyuz و همکارانش روش جدیدی برای تولید هیدروژل‌های خودترمیم‌شونده با رفتار حافظه شکلی و دارای استحکام کششی بالا ارائه دادند [۱۱]. برای این منظور زنجیره‌های پلی (اکریلیک اسید) (PAAc) اصلاح شده با خاصیت آب‌دوستی با یون‌های ناهمنام ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم (CTA)، شبکه فیزیکی هیدروژل‌ها را تشکیل می‌دهند. هیدروژل‌ها با استفاده از کوپلیمره شدن میسلر اکریلیک اسید با ۲٪ مول استریل متاکریلات (C18) به عنوان کومونومر آب‌گریز در محلول آبی NaBr از ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB) تهیه شدند که سبب رشد میسل‌های CTAB می‌شود و سپس C18 درون میسل‌ها رشد می‌کنند. استخراج میسل‌های CTAB آزاد از ژل‌های فیزیکی موجب افزایش قابل توجهی در مدول یانگ (از ۳۰-۸۰ به ۱۸۰-۶۰۰ کیلو پاسکال) به علت تشکیل کمپلکس بین PAAc و CTAB است. همچنین در سال ۲۰۱۶، Kurt و همکارانش هیدروژل‌های شامل زنجیره‌های پلی (N,N-دی‌متیل‌اکریل‌امید) (PDMA) خطی یا PAAc حاوی واحدهای اکریلات با زنجیره‌های جانبی آلکیلی طویل را با رویکردی غیرکوالانسی و روش نورپلیمری شدن توده‌ای تولید کردند [۱۲]. وجود حوزه‌های بلوری و ترکیب‌های آب‌گریز (n-اکتادسیل

شکلی دوگانه و سه‌گانه را نشان می‌دهد و بازیابی کاملی نزدیک به ۱۰۰ درصد پس از ترمیم برش‌ها در شرایط استاندارد ترمیم یونومر نشان می‌دهد (شکل ۷).

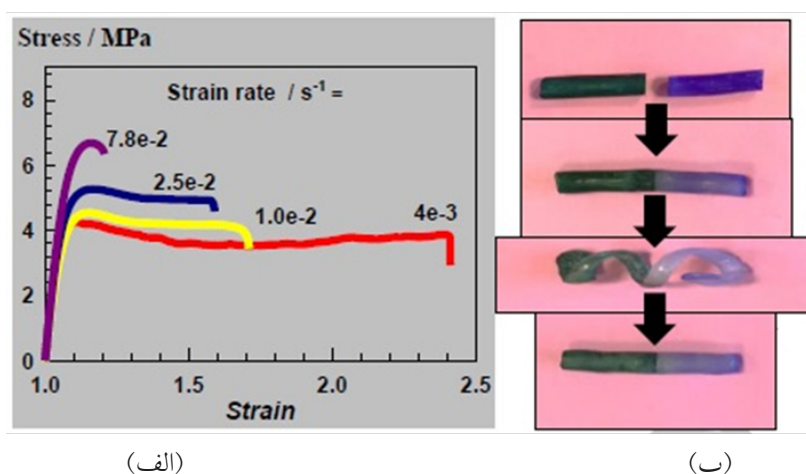
بسیاری از مواد طبیعی مانند دیسک بین‌مهره‌ای (Intervertebral Disk (IVD)) از مناطقی تشکیل شده‌اند که خواص مکانیکی ناهم‌انگونی دارند، با این حال این مناطق با یکدیگر در ارتباط و یکپارچه هستند [۱۰]. برای از بین بردن ناهم‌گونی مکانیکی ذاتی در سامانه‌های زیستی، Argun و همکاران، شبه‌صورت مکانیکی هیدروژل‌های قوی متشکل از اجزای سخت و نرم را که باهم ارتباط تنگاتنگی دارند، تولید کرده‌اند. آن‌ها از لایه‌بندی محلول‌های مونومر با تراکم‌های مختلف برای ایجاد دو لایه از محلول‌های مونومر با ناحیه بین لایه‌ای دارای چند میلی‌متر ضخامت، استفاده کرده‌اند. با آغاز کوپلیمره شدن توده توسط UV با استفاده از محلول‌های طبقه‌بندی شده از مونومرهای آب‌دوست و آب‌گریز هیبریدهای هیدروژل سوپرامولکول، نیمه‌بلوری سخت/نرم با خواص مکانیکی و حرارتی قابل تنظیم تشکیل می‌شوند. با تنظیم ترکیب کومونومر در لایه‌های طبقه‌بندی شده، می‌توان پیوندهای ژل/ژل در هیبریدها ایجاد کرد که قوی‌تر از اجزای خود ژل هستند به طوری که هرگز در ناحیه رابط پاره نمی‌شوند. این هیبریدها دارای مدول بالا (۷۴-۶۰ MPa)، استحکام کششی (۳/۹ MPa-۰/۱۹) و مقاومت فشار ۳۰ MPa- در فشردگی ۷۸-۸۳٪ را دارند که قابل مقایسه با IVD طبیعی هستند. این



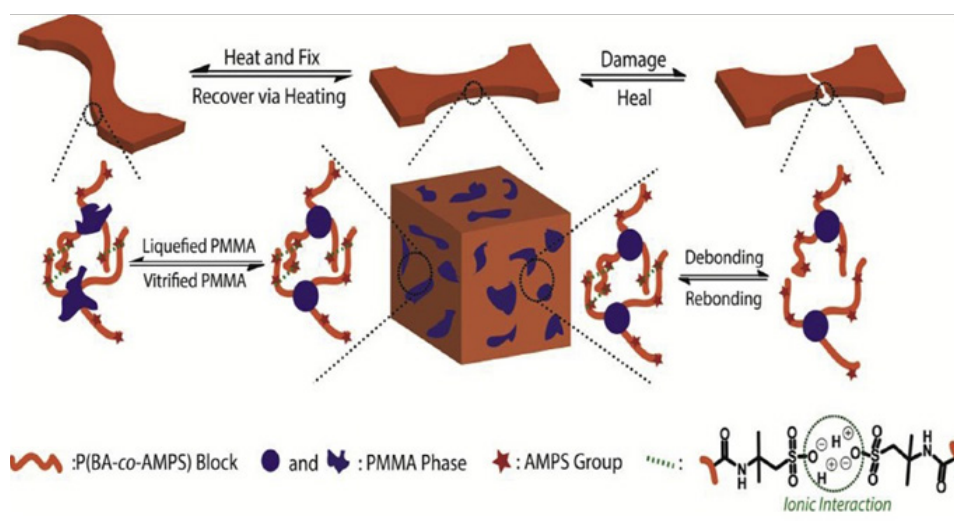
شکل ۸ سازوکار حافظه‌شکلی سه‌گانه [۱۰].

مدول، کرنش شکست و چقرمگی می‌شود (شکل ۹). هیدروژل‌ها با تغییر دما بین پایین‌ترین و بالاترین دمای ذوب در نواحی بلورین، تغییرات در مدول الاستیک خود را تا ۱۰۰۰ برابر تغییر می‌دهند. آن‌ها همچنین عملکردهای حافظه‌شکلی و خودترمیم‌شوندگی را توسط حرارت دهی تا بالای دمای ذوب نشان می‌دهد. هیدروژل‌های ترمیم‌شده تنش‌های فشاری بالاتر از ۱۳۸ ± ۱۰ مگاپاسکال، که حدود ۸۷ درصد تنش فشاری نمونه‌های ژل اصلی است را حفظ می‌کنند.

اکریلات (C18A) که توسط زنجیره‌های جانبی آلکیلی ایجاد می‌شوند، هیدروژل‌های ترکیبی شبکه‌ای شده PDMA و PAAc که دارای انرژی شکست بالا به میزان $1 \pm 20 \text{ kJ.m}^{-2}$ و مدول یانگ تا بالاتر از 16 MPa است ایجاد می‌کنند. خواص مکانیکی هیدروژل‌ها می‌تواند متناسب با تغییر درجه بلوری باشد. با انتخاب جفت‌ها و کامپوزیت‌های کومونومری مناسب، می‌توان درجه بلوری بودن را بین ۳ تا ۳۳ درصد تغییر داد که منجر به دو درجه تغییرات در بزرگی



شکل ۹ سمت چپ منحنی تنش کرنش هیدروژل‌های ۳۰٪ C18A/DMA / سمت راست: سازوکار حافظه‌شکلی و خودترمیم‌شوندگی هیدروژل ۳۰٪ C18A/DMA/Aac [۱۲].



شکل ۱۰ تصویر مواد گرمانرم حافظه شکلی و خودترمیم شونده [۱۳].

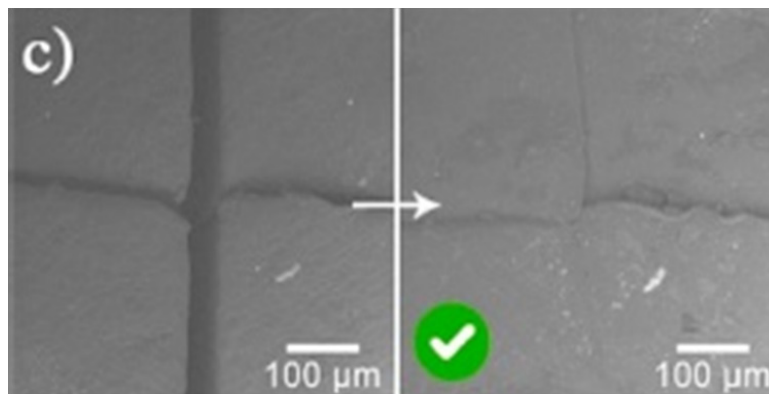
بالاتر از ۱ mm کمک می‌کند. ترکیب حاوی شبکه‌های پلی‌یورتانی با ۵۰٪ بخش سخت و ۱۵٪ اتصال‌دهنده ترمیم کامل را نشان دادند (شکل ۱۱). Lu و همکارانش هیدروژل کوپلیمر تقویت شده دوقطبی-دوقطبی را گزارش داده‌اند که توسط نورپلیمری شدن مستقیم وینیل‌ایمیدازول و آکریلونیتریل در حضور پیوند دهنده بر پایه پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) سنتز شده است [۱۵]. گروه‌های ایمیدازول که توانایی برقراری اتصال هماهنگ (Coordination) کاملی را با یون‌های Zn^{2+} در دمای اتاق نشان می‌دهند، منجر به تشکیل کمپلکس‌های ایمیدازول- Zn^{2+} می‌شود که به عنوان پیونددهنده‌های موقت عمل می‌کنند و تغییرشکل را کاملاً قفل می‌کنند. وقتی در معرض حلال آبی از عامل کمپلکس‌کننده قوی تر (EDTA-2Na) قرار گیرد، Zn^{2+} از ماتریس هیدروژل خارج می‌شود، که منجر به تجزیه شدن اثر اتصال ایمیدازول- Zn^{2+} می‌شود و بازگشت به حالت دائمی را فعال می‌کند. به علت ماهیت دینامیکی کمپلکس‌های لیگاند-فلز، این مواد همچنین می‌توانند خواص خودترمیم‌شوندگی را نشان دهند.

۷ کاربرد پلیمرهای حافظه شکلی خود ترمیم‌شونده در خوردگی

خوردگی مواد فلزی به مدت طولانی مشکلی عمده برای صنایع مختلف در سراسر جهان است [۱۶]. یکی از

در سال ۲۰۱۸ Zhang و همکارانش پلیمرهای دو بلوکه، پلی‌متیل متاآکریلات-b-پلی (بوتیل آکریلات-co-۲-آکریل آمید-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید (PMMA-b-P(BA-co-AMPS با وزن مولکولی‌ها و اجزای متفاوت سنتز کردند [۱۳]. انتخاب مونومر و همچنین طراحی معماری مولکولی، تجزیه میکروفاز را در پلیمرهای آماده شده تسهیل می‌کند که منجر به تشکیل دو شبکه توسط دامنه PMMA شیشه‌ای و برهم‌کنش‌های سوپرامولکولی از مولفه‌ی AMPS می‌شود. در نتیجه، این پلیمرهای بلوکی خواص حافظه شکلی عالی، نشان می‌دهند (نسبت بازیابی ۹۵٪) (شکل ۱۰). این مواد از نظر مکانیکی، سخت و با کرنش شکست بالا حدود ۵۰۰٪ و استحکام کششی بالا ۱۰ MPa هستند. علاوه بر این، این پلیمرهای بلوکی سوپرامولکولی به علت اتصال عرضی فیزیکی قادر به فرایند حرارتی هستند و به راحتی در شکل‌های دلخواه ذوب می‌شوند. همچنین این SMP‌های آماده شده قابلیت خودترمیم‌شوندگی استثنائی تحت شرایط محیطی نشان می‌دهند.

HerckVav و همکارانش شبکه پلی‌یورتان قابل ترمیم دارای بخش‌های نرم PCL را با استفاده از اتصال‌دهنده برگشت‌پذیر حرارتی مبتنی بر شیمی تری‌یازولینیدیون (TAD) تهیه کردند [۱۴]. یک مرحله حرارت‌دهی منجر به بازیابی شکلی و شیمی برگشت‌پذیر TAD می‌شود که حافظه شکلی به ترمیم در مقیاس بزرگ آسیب تا



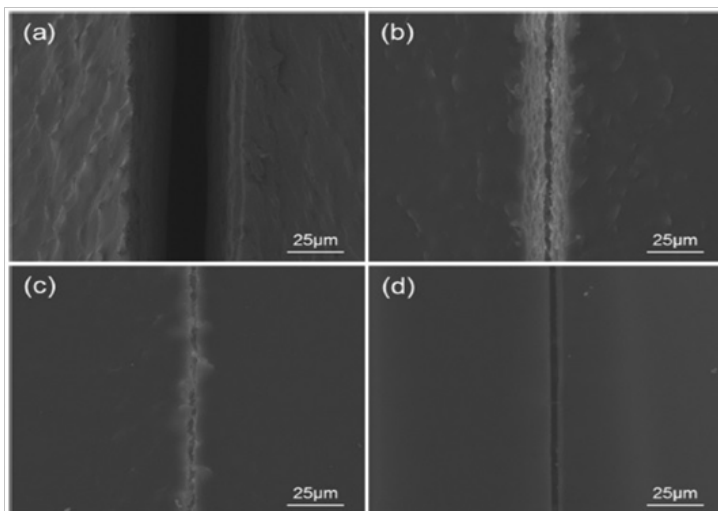
شکل ۱۱ تصویر SEMPU-۵۰-۳۵، قبل و بعد از ترک [۱۴].

انجام شد. با این حال، این واکنش‌ها ممکن است نیاز به دمای بالا و زمان واکنش طولانی داشته باشند و می‌توانند با برخی از واکنش‌های جانبی برگشت‌ناپذیر که به‌طور دائم، توانایی خودترمیم‌شوندگی را سرکوب می‌کنند همراه باشند.

Wang و همکارانش پوشش کامپوزیتی حافظه‌شکلی (SMC) با توانایی خودترمیم‌شوندگی با روشی ساده مبتنی بر پلیمر حافظه‌شکلی با پاسخ‌گویی حرارتی تهیه کردند که میکروذرات موم کارنوبا را به‌عنوان عامل ترمیم مورد استفاده قرار دادند. آسیب پوشش SMC از طریق حرارت ترمیم شد. به دنبال فرایند ترمیم دومرحله‌ای، پوشش SMC خراشیده شده ابتدا در 65°C گرم شد تا اثر حافظه‌شکلی برای بسته شدن ترک فعال شود و سپس در دمای 90°C حرارت داده شد تا موم کارنوبا برای از بین بردن ترک ذوب شود. نشان داده شده است که گام اول ترمیم با استفاده از حافظه‌شکلی موجب کاهش عرض ترک از 40 میکرومتر به 5 میکرومتر می‌شود، اما قادر به ایجاد تعمیرات کامل عملکردی برای محافظت در برابر خوردگی نیست. بعد از مرحله دوم ترمیم، ترک باقی مانده توسط موم مذاب پر شده است. با مقایسه پوشش SMC با پوشش SMP بدون موم، نشان داده شد که میکروذرات موم کارنوبا، کلید بازسازی خواص پوشش است (شکل ۱۲). به‌طور بالقوه، روش آماده‌سازی آسان و بازده ترمیم عالی که توسط این سامانه نشان داده شد، امکان استفاده در طیف وسیعی از کاربردها را فراهم می‌کند. همچنین Luo و همکارش پوشش‌های جدید

رایج‌ترین روش‌های جلوگیری از خوردگی، استفاده از پوشش‌های آلی به‌عنوان موانع فیزیکی است که زیرلایه فلزی و محیط خورنده را جدا می‌کنند. با این حال، پوشش‌ها حساس به حملات مکانیکی زیست‌محیطی هستند که نقص را ایجاد می‌کنند و به شدت امنیت را به خطر می‌اندازند.

فناوری جدید پلیمر خودترمیم‌شونده، توانایی‌های جدیدی برای پوشش‌ها برای بهبود عملکرد محافظتی با حداقل یا بدون مداخله فراهم می‌کند. به‌طور کلی، راهبردهای موجود پوشش‌های حفاظتی خودترمیم‌شونده را می‌توان مبتنی بر دو سازوکار مجزای ترمیم‌شونده طبقه‌بندی کرد. برای سازوکار ترمیم مستقل، آسیب‌های پوشش، معمولاً توسط رهاسازی ترمیم‌کننده‌ها یا بازدارنده‌های خوردگی اصلاح می‌شود. با این حال، مشکل رایج در این سامانه‌ها، عدم توانایی کامل برقراری مجدد ویژگی‌های پوشش آلی است؛ به‌ویژه هنگامی که نقایص زیادی وجود دارد. علاوه بر این، عملکرد حفاظتی کلی، تا حد زیادی متکی بر غلظت ترمیم‌کننده است. نقص‌های بزرگ ممکن است در غلظت ترمیم‌کننده کم به‌طور مستقل بهبود نیابند، درحالی‌که غلظت بالا مجرای نفوذ بیشتری را ایجاد می‌کند و خواص پوشش را بهبود می‌دهد. پوشش‌ها همچنین می‌توانند غیرمستقل توسط عوامل تحریک خارجی مانند گرما، نور و آب تعمیر شوند که باعث ایجاد مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی یا فیزیکی برای اصلاح نقص‌ها می‌شود. به‌عنوان مثال، واکنش‌های برگشت‌پذیر دیلز-آلدرویتول-دی‌سولفید برای توسعه پوشش‌های خودترمیم‌شونده با پاسخ‌گویی حرارتی



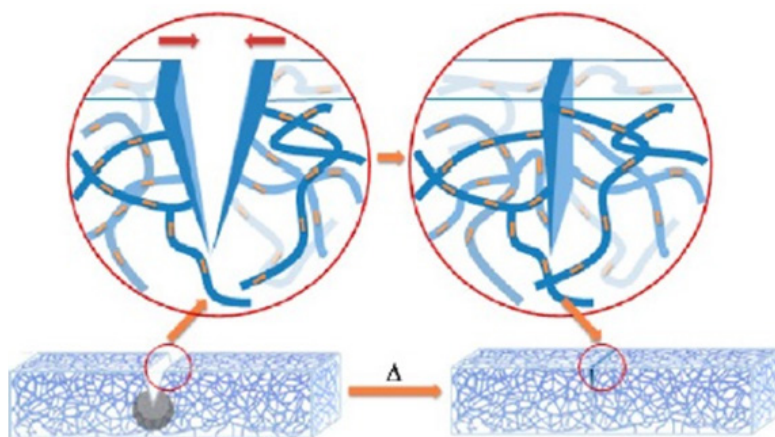
شکل ۱۲ تصویر SEM از پوشش خراشیده شده در طول فرایند خود ترمیم شونده گی. (a) نقص اولیه، (b) نقص بعد از مرحله اول [۱۶]. ترمیم در 65°C (c) نقص بعد از مرحله دوم ترمیم در 90°C و (d) نقص در پوشش بدون موم بعد از دو مرحله ترمیم

الیاف‌های PCL برای بازسازی ترک (شکل ۱۳). در آزمایش‌های ترمیم کنترل شده، پوشش‌های آسیب دیده نه تنها به صورت ساختاری بهبود می‌یابند، بلکه تقریباً به طور کامل مقاومت در برابر خوردگی را بازسازی می‌کنند.

نتیجه‌گیری

به کارگیری اثر حافظه شکلی در پلیمرهای خودترمیم شونده سبب بهبود، تسریع و کاهش هزینه در

خودترمیم شونده به کمک حافظه شکلی را تولید کردند [۱۷]. این پوشش‌ها دارای ریزساختار فاز جدا شده با الیاف الکتروریسی شده گرمانرم PCL هستند، که به صورت تصادفی در ماتریس اپوکسی حافظه شکلی توزیع می‌شوند. آسیب مکانیکی پوشش می‌تواند از طریق گرما، خودبه‌خود ترمیم شود، که به طور هم‌زمان باعث دو رویداد می‌شود: (۱) بازیابی شکل ماتریس برای رساندن سطوح ترک نزدیک به هم و (۲) ذوب شدن و جریان



شکل ۱۳ تصویر ریزساختار پوشش و مفهوم خود ترمیم شونده گی به کمک حافظه شکلی [۱۷].

خودترمیم‌شونده حافظه‌شکلی منجر به استفاده از آن‌ها در پوشش‌های خوردگی به عنوان مانع خوردگی شده است.

قدردانی

این مقاله برگرفته از سمینار کارشناسی ارشد اینجانب است که با راهنمایی و ویرایش استاد راهنما، آقای دکتر مهرداد کوبی ارائه شده است.

فرایند ترمیم‌شوندگی می‌شود. چون حافظه‌شکلی با نزدیک کردن قطعات شکسته بدون دخالت انسان منجر به کاهش عوامل ترمیم‌مورد نیاز می‌شود. همچنین با در تماس قرار دادن قطعات آسیب‌دیده به صورت دستی، این قطعات به هم نیرو وارد کرده، احتمال بروز خسارات جدید وجود دارد که استفاده از اثر حافظه‌شکلی این مشکل را رفع می‌کند. ویژگی‌های پلیمرهای

مراجع

۱. خاکزاد اسفهلان فهیمه، علی نژاد زینب، رضائی شیرین آبادی عباس، مهدویان علیرضا، پلیمرهای هوشمند: معرفی و کاربرد، بسپارش فصلنامه علمی ترویجی، ۲، ۱۷-۱۰، ۲۰۱۲.
2. Li G, Meng H., Recent Advances in Smart Self-Healing Polymers and Composites, *Elsevier, USA*, 293-363, **2015**.
3. Sridharan S., Delamination Behaviour of Composites, *Elsevier; USA*, 650-673, **2008**.
4. Thakur V.K. and Kessler M.R., Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials: A review. *Polymer*, 69, 369-383, **2015**.
5. Hui Y., Wen Z.B., Pilate F., Xie H., Fan C.J., Du L., Liu D., Yang K., Wang Y.Zh., A Facile Strategy to Fabricate Highly-Stretchable Self-Healing Poly (vinyl alcohol) Hybrid Hydrogels based on Metal-Ligand Interactions and Hydrogen Bonding. *Polymer Chemistry*, 47, 7269-7277, **2016**.
6. Hager MD., Bode S, Weber C., Schubert US., Shape Memory Polymers: Past, Present and Future Developments. *Progress in Polymer Science*, 49, 3-33, **2015**.
7. Zhuo Sh., Zhang G., Feng X., Jiang H., Shi J., Liu H and Li H., Multiple Shape Memory Polymers for Self Deployable Device, *RSC Advances*, 6, 50581-50586, **2016**.
8. Wei M., Zhan M., Yu D., Xie H., He M., Yang K., Wang Y., Novel Poly (tetramethylene ether) glycol and Poly (ϵ -caprolactone) based Dynamic Network via Quadruple hydrogen bonding with Triple-Shape effect and Self-Healing Capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 2585-2596, **2015**.
9. García-Huete N., Pořt W., Laza J.M., Vilas J.M., León L.M., García S.J., Effect of the Blend Ratio on the Shape Memory and Self-Healing Behavior of Ionomer-Polycyclooctene Cross-linked Polymer Blends, *European Polymer Journal*, 98, 154-161, **2018**.
10. Argun A., Gulyuz U., Okay O., Interfacing Soft and Hard Materials with Triple-Shape-Memory and Self-Healing Functions, *Macromolecules*, 51, 2437-2446, **2018**.
11. Gulyuz U and Okay O., Self-Healing Poly(acrylic acid) Hydrogels with Shape Memory Behavior of High Mechanical Strength, *Macromolecules*, 47, 6889-6899, **2014**.
12. Kurt B., Gulyuz U., Demir D.D., Okay O., High-Strength Semi Crystalline Hydrogels with Self-Healing and Shape Memory Functions, *European Polymer Journal*, 81, 12-23, **2016**.
13. Zhang J., Huo M., Li M., Li T., Li N., Zhou J., Jiang J., Shape Memory and Self-Healing Materials from Supramolecular Block Polymers, *Polymer*, 134, 35-43, **2018**.
14. Van Herck N., Du Prez F.E., Fast Healing of Polyurethane Thermosets Using Reversible Triazolinedione Chemistry and Shape-Memory. *Macromolecules*, 51, 3405-3414, **2018**.
15. Lu W., Le X., Zhang J., Huang Y and Chen T., Supramolecular Shape Memory Hydrogels: A New Bridge between Stimuli-Responsive Polymers and Supramolecular Chemistry, *Macromolecules*, 51, 2437-2446, **2018**.
16. Wang L., Deng L., Zhang D., Qian H., Du C., Li X., M.C. Mol J., Terry H.A., Shape Memory Composite (SMC) Self-Healing Coatings for Corrosion Protection, *Progress in Organic Coatings* 97, 261-268, **2018**.
17. Luo X and Mather P.T., Shape Memory Assisted Self-Healing Coating, *ACS Macro Letters*, 2, 152-156, **2013**.

آموزش پلیمر در برزیل

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

چکیده

مراکز علمی برزیلی مرتبط با آموزش پلیمر طی چند دهه اخیر، از نظر تعداد و کیفیت، افزایش چشمگیری داشته‌اند. این گزارش تصویر جامعی از وضعیت کنونی آموزش پلیمر در برزیل و چگونگی انطباق آن با اهداف آموزشی آن کشور را به بحث می‌گذارد و اهمیت جغرافیایی و منطقه‌ای آموزش پلیمر در مقطع‌های کارشناسی و تحصیلات تکمیلی را در آن کشور ارائه می‌دهد. همچنین به نحوه گسترش آموزش پلیمر در برنامه‌های مهندسی شیمی و مهندسی مواد توسط مراکز آموزشی پژوهشی برزیل می‌پردازد و اهمیت نگاه‌های مالی در حمایت آموزش و پژوهش پلیمر در سطح تحصیلات تکمیلی و نقش مهم و کلیدی انجمن پلیمر برزیل را در این مهم بیان می‌کند.

سامانه آموزش پلیمر

سامانه آموزشی در برزیل توسط قوانین فدرالی تنظیم و از سال ۱۹۹۶ متشکل از دو سطح است: اول آموزش پایه و دوم آموزش عالی. شکل ۱ چارچوب سامانه آموزش برزیل را نشان می‌دهد. آموزش پایه متشکل از سه سطح است: پیش دبستانی (شامل مهد کودک)، مدرسه ابتدایی (پایه) و تکمیلی (دبیرستان). سطح عالی آموزش متشکل از کارشناسی و تکمیلی است.

هر دو نوع مدارس، دولتی و خصوصی، آموزش را در همه سطوح ارائه می‌دهند. دبیرستان مرحله آخر آموزش پایه و تحت نظر دولت است. آموزش‌های ویژه هم

واژه‌های کلیدی:

آموزش پلیمر

پلیمرهای رسانا

کامپوزیت‌های پلیمری

سن	مدرک
۲۵	دکتر
۲۴	کارشناسی ارشد
۲۳	
۲۲	کارشناسی
۲۱	کالج کارشناسی ۴ تا ۶ سال
۲۰	
۱۹	
۱۸	
۱۷	سوم
۱۶	دوم
۱۵	اول
۱۴	دبیرستان
۱۳	
۱۲	
۱۱	
۱۰	
۹	
۸	
۷	دوم
۶	اول
۵	پیش دبستانی
۴	مهد کودک
۳	

شکل ۱

آگاهی نسبت به اهمیت پژوهشی‌های علمی در توسعه کشور صورت گرفت. شهادی بر رشد تعداد پژوهشگران متخصص در دانشگاه‌ها و تقویت انگیزش پژوهشی در مقیاس وسیع اجرایی و برنامه ریزی‌های متعدد بود. گرچه برزیل طی سالی‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ توسط رژیم نظامی دیکتاتوری اداره می‌شد، اما حتی اعضای نظامی تو کابینه نیز به اهمیت متخصصان علمی در توسعه صنعتی و فناوری کشور اذعان داشتند.

در این دوره بود که چند برنامه تحصیلات تکمیلی گسترش یافت و چند نفر از افراد متخصص شاغل در دانشگاه‌ها به خارج برای ادامه تحصیلات تکمیلی با کمک‌های حمایت دولتی اعزام شدند. این اقدام با هماهنگی در بنگاه‌های دولتی (Capes Senior Staff Improvement) و CNPq (شورای ملی توسعه علمی و فناوری) که طی سال‌های ۱۹۵۰ برای افزایش تعداد پژوهشگران برزیلی بوجود آمد انجام شد. از آن زمان تا کنون اهمیت این دو نهاد در حمایت مالی پژوهش علمی به طور ثابت افزایش یافته است. امروزه این دو نهاد نقش مهمی در توسعه علمی و فناوری کشور ایفا می‌کنند که همراه با بنگاه‌های دیگری است که طی سال‌ها در چند استان مشابه FAPESP به وجود آمده‌اند.

آموزش پلیمر در مقطع کارشناسی

برزیل از بزرگترین کشورهای آمریکای جنوبی شامل ۲۶ استان و ایالت فدرال و پایتخت برازیلیا شامل ۵ منطقه: شمال، شمال شرقی، مرکز غربی، جنوب شرقی و جنوب (شکل ۲) است.

منطقه جنوب شرقی بیشترین جمعیت (۴۳ درصد) را دارد. در این منطقه مهمترین شهرهای کشور مانند سائوپائولو و ریودو ژانیرو قرار دارند. اقتصاد در این منطقه از پیشرفته ترین مناطق صنعتی است که نصف کل تولید کشور را در دست دارد. تارنمای وزارت آموزش حدود ۱۸۶ مرکز آموزش تکمیلی را که ۶۰ درصد آنها خصوصی‌اند فهرست کرده است (جدول ۱). منطقه جنوب شرقی مشتمل بر ۴۶ درصد کل تعداد مراکز علمی کشور است که فقط ۲۹ درصد آنها دولتی‌اند. منطقه مرکزغربی که دو برابر جنوب شرقی مساحت دارد شامل ۷ درصد مراکز آموزش عالی است. گرچه شمال شرقی دو برابر مساحت منطقه جنوب را دارد هردو سهم ۱۸ درصدی در تعداد مراکز آموزش عالی

طراحی شده است: آموزش جوانان و سنین بالاتر (ابتدایی و معلولیت جسمانی)، حرفه‌ای یا آموزش فنی، آموزش ویژه (برای دانش آموز با معلولیت جسمانی) و آموزش از راه دور. فعالیت‌های آموزشی در کل کشور تحت نظارت و کنترل چندین نهاد است. در سطح آموزش ملی نهادهای اصلی وزارت آموزش و شورای ملی آموزش است. ریاست فدرال مسئول آموزش عمومی است. نظام به گونه‌ای تنظیم شده که مناطق و استان‌های مختلف کشور مسئول آموزش ابتدایی و دبیرستان هستند و دولت فدرال در راس آموزش عالی قرار دارد.

آموزش عالی و پژوهش علمی در برزیل

برزیل در سال ۱۵۰۰ کشف و در سال ۱۸۲۲ استقلال خود را از سلطه پرتغال به دست آورد. نظام حکومتی آن ابتدا سلطنتی و سپس در سال ۱۸۸۹ تبدیل به جمهوری مستقل شد. در روزهای اول، آموزش در کل واگذار به اعضای انجمن مسیحیت که برای اشاعه دین مسیحیت وارد برزیل شده بودند قرار گرفت. در سال ۱۷۶۰ فعالیت آنان متوقف و نظام آموزشی آن در سال ۱۸۰۸ زمانی که خانواده سلطنتی پرتغال برزیل را ترک کردند از هم پاشیده شد. در همان دوران مدارس متعددی شکل گرفتند که همگام با صنعتی شدن کشور سبب تغییرات زیاد اقتصادی، فرهنگی و آموزشی شد. این رویه همراه با اهمیت فزاینده راهبرد دولت در پیشبرد سیاست آموزش کشور باعث شد که تا سال‌های ۱۹۶۰ به تدریج شکل‌گیری دانشگاه‌های دولتی و فدرال افزایش یافت. در بین این مراکز لازم است از دانشگاه سائوپولو که با نظام دولتی (بجای فدرال) اداره می‌شد نام برد به گونه‌ای که نقش مهم و موثری در راهبرد پژوهش‌های علمی در دانشگاه‌ها ایفا کرد.

این تغییرات منشا نهضت‌های سال ۱۹۳۰ بود، در عین حال سبب نهادینه شدن امر پژوهش در دانشگاه‌ها شد و رویکردی بود که تا سال‌های پس از آن باقی ماند. اما دانشگاه دولتی سائوپولو پیشگام شکل‌گیری پژوهش و برگزاری دوره‌های دکتری شد. دانشگاه‌های دیگری که در سائوپائولو تاسیس شدند همان رویه را دنبال کردند و سبب رشد فعالیت‌های پژوهشی شدند. رهبری پژوهش علمی دولتی با نقش نهاد مالی بنام FAPESP (بنیاد حمایت رسمی دولتی برای پژوهش) در سال ۱۹۶۲ کیفیت بهتری پیدا کرد. در چند دهه آخر قرن بیستم افزایش خوبی در رشد دانشگاه‌های فدرال در برزیل و

این تعداد شامل شیمی صنعتی یا فناوری شیمی است، گرچه برنامه با هدف تربیت معلم دبیرستان را شامل نمی‌شود ولی دوره شیمی پلیمر هم ارائه نمی‌دهند. ۵۶ درصد در رشته مهندسی شیمی ارائه می‌شود.

با توجه به کل مراکز فهرست شده در جدول ۲، از ۸۷ مرکز ۴۴ درصد آنها خصوصی‌اند که یک یا بیشتر از سه مدرک ارائه می‌دهند.

از لحاظ پراکندگی منطقه‌ای جدول نشان دهنده مناطق شمالی و شمال شرقی است که یک یا سه مدرک توسط نهادهای دولتی ارائه می‌شود. بالعکس در مناطق جنوب و جنوب شرقی تعداد نهادهای خصوصی به ویژه برای مهندسی شیمی و مواد بیشتر است. در منطقه مرکز غربی دوره های مهندسی مواد با حمایت های دولتی و خصوصی دیده نمی‌شود. جالب این‌که دانشگاه خصوصی در منطقه جنوب به ویژه دوره مهندسی پلاستیک که تنها برنامه کارشناسی است ارائه می‌دهد. تجمع این مراکز آموزشی و پژوهشی در جنوب و جنوب شرقی نشان دهنده استقرار صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی است که به این علوم نیاز دارند. شیمی پلیمر در برزیل در مقطع کارشناسی از سال ۱۹۶۲ شروع به کار کرد که همزمان با کرسی شیمی آلی توسط پروفیسور الوئیزا مانو (Eloisa B. Mano) در کالج ملی شیمی دانشگاه برزیل در ریودوژانیرو بود. از آن زمان تا کنون چند دانشگاه خصوصی و دولتی رشته‌های پلیمر را به طور مشخص



شکل ۲

دارند. جای تعجب نیست که تعداد نهادهای بر اساس پراکندگی جمعیت وجود آمده‌اند و تعداد مراکز خصوصی جنوب شرقی و جنوب بیشتر از نهادهای دولتی است.

از لحاظ اجرایی دانشگاه‌های برزیل مدرک کارشناسی در زمینه شیمی پلیمر ارائه نمی‌دهند و دوره‌های مرتبط با آن در سایر رشته‌ها مانند شیمی، مهندسی شیمی یا مهندسی مواد گنجانده شده‌اند.

با تعداد ۱۸۶ مرکز آموزش عالی برزیل ۴۲ درصد آنها مدرک کارشناسی شیمی (جدول ۲) ارائه می‌دهند.

جدول ۱ پراکندگی مراکز آموزش عالی در برزیل

درصد	کل	نوع مرکز آموزشی		جمعیت (%)	تعداد استان‌ها	منطقه
		خصوصی	دولتی			
۹/۷	۱۸	۶	۱۲	۸/۳	۷	شمال
۱۸/۳	۳۴	۱۴	۲۰	۲۷/۸	۹	شمال شرقی
۷/۰	۱۳	۵	۸	۷/۴	۴	مرکز غربی
۴۶/۲	۸۶	۶۱	۲۵	۴۲/۱	۴	جنوب شرقی
۱۸/۸	۳۵	۲۲	۱۳	۱۴/۴	۳	جنوب
	۱۸۶	۱۰۸	۷۸	-	۲۷	کل

بر اساس سرشماری سال ۲۰۱۰ نسبت به کل جمعیت ۱۹۰ میلیون

جدول ۲ تعداد مراکز آموزشی برای کارشناسی شیمی، مهندسی شیمی و مهندسی مواد

منطقه	شیمی		مهندسی شیمی		مهندسی مواد	
	دولتی	خصوصی	دولتی	خصوصی	دولتی	خصوصی
شمال	۳	-	۴	۱	۳	-
شمال شرقی	۱۰	-	۱۰	۱۱	۵	-
غرب مرکزی	۸	۱	۲	-	-	-
جنوب شرقی	۱۹	۱۹	۱۶	۳۵	۱۰	۱۳
جنوب	۱۰	۸	۸	۱۷	۵	۵
کل	۵۰	۲۸	۴۰	۶۴	۲۳	۱۸
درصد	۴۲		۵۶		۲۲	

نسبت به تعداد کل مراکز آموزش عالی بررسی شده

طرفی مهندسی مواد توسط ۲۲ درصد نهادهای آموزشی تدریس می‌شود.

دوره‌های شیمی پلیمر توسط ۵۱ درصد دانشکده‌ها برگزار می‌شود؛ بیش از ۳۲ درصد دوره‌های شیمی دارای واحد شیمی پلیمر است. مناطق جنوب و جنوب شرقی قابل مقایسه با تعداد دوره شیمی پلیمر موارد یاد شده است. در بخش جنوبی تعداد دوره‌های دانشگاهی دولتی و غیر دولتی مساوی است، در صورتی که در منطقه جنوب شرقی دوره‌ها بطور مشخص توسط دانشگاه‌های دولتی تدریس می‌شود.

در مقطع کارشناسی که در بعضی موارد گرایش انتخابی رشته شیمی است فعال کرده‌اند. مواد درسی ۸۷ دانشگاه برزیل رشته‌هایی را با نظارت کامل ارائه می‌دهند که در آنها رشته شیمی پلیمر و واکنش‌های پلیمر شدن دیده می‌شود.

جدول ۳ نشان می‌دهد که بیشتر دوره‌های شیمی پلیمر در دانشگاه‌های دولتی تدریس می‌شوند. علیرغم دوره مهندسی شیمی که بیش از شیمی در دانشگاه‌ها و مراکز آموزش عالی برگزار می‌شود، تعداد کمی شیمی پلیمر را در مقطع کارشناسی وارد کرده‌اند. از

جدول ۳ اخذ مدرک در دوره‌های شیمی، مهندسی شیمی و مهندسی مواد بر اساس تقسیمات منطقه‌ای

منطقه	شیمی		مهندسی شیمی		مهندسی مواد		کل منطقه‌ای
	دولتی	خصوصی	دولتی	خصوصی	دولتی	خصوصی	
شمال	-	-	-	-	۱	-	۱
شمال شرقی	۵	-	۵	۱	۴	-	۱۵
غرب مرکزی	۳	-	-	-	-	-	۳
جنوب شرقی	۸	-	۸	-	۶	۲	۲۴
جنوب	۵	۴	۶	۵	۴	۴	۲۸
کل	۲۱	۴	۱۹	۶	۱۵	۶	
درصد	۳۲		۲۴		۵۱		

مرتبط با تعداد کل مراکز آموزش عالی در ارائه مدرک

مهندسی و گرمانرم گرچه در جدول نیست اما در بعضی مواد درسی وجود دارند. فراورش پلیمرها بطور مشخص در برنامه های مهندسی مواد گنجانده شده است. با توجه به این که بیشتر آنها دروس نظری اند تعداد زیادی به ویژه سنتز و شناسایی و فراورش با عمق بیشتری در کلاس های آزمایشگاهی اجرا می شوند. در عین حال دوره هایی با محتوای نامشخص و کلاس هایی با ترم های مختلف ممکن است با هم متفاوت باشند.

شیمی پلیمر در سطح تحصیلات تکمیلی

دوره های شیمی پلیمر بخشی از شیمی، مهندسی شیمی و مهندسی مواد در سطح تحصیلات تکمیلی از برنامه های دولت برزیل است که مسئول پیشنهادات و مقرر کردن مقاطع تحصیلات تکمیلی است. در تارنمای آن با تعداد

در برزیل دوره کارشناسی شیمی، مهندسی شیمی و مهندسی مواد بین ۴ تا ۵ سال است. در مواد درسی این برنامه ها شیمی پلیمر تقریباً همیشه در ۲ سال آخر آن که موسوم به "چرخه حرفه ای" است تدریس می شود. جدول ۴ فهرست ۵۰ دوره مرتبط با پلیمر را نشان می دهد. بعضی از اینها دروس انتخابی است که امتیاز اضافی لازم را باید طبق مقررات در تعداد ساعات هر دوره تکمیل کنند. گرچه تعداد دوره ها با اسامی مختلف وجود دارند اما محتوای آنها تقریباً برای دوره های مقدماتی مشابه هستند.

همچنین دوره هایی بر اساس موارد خاص مانند بیو زیست پلیمرها، پلیمرهای رسانا و کامپوزیت های پلیمری، بازیافت و افزودنی های پلیمر نیز وجود دارد. مواد درسی مانند الاستومرها، ساخت مواد پلاستیکی

جدول ۴ فهرست دوره های شیمی پلیمر در برنامه های درسی شیمی، مهندسی شیمی و مهندسی مواد

افزودنی های پلیمر	سنتز آزمایشگاهی پلیمر و تشخیص پلیمرها
آمیزه های پلیمری و کامپوزیت ها	شیمی فیزیک پلیمری
بازگردانی پلیمر	علوم و مهندسی، تکنولوژی پلیمرها
پلیمر و شیمی آلی	فراورش پلیمرها
پلیمرها و انبوهه پلیمری	فرایند تبدیل پلیمر
پلیمرهای رسانا	فیزیک و فرایند پلیمر
تشخیص ریزساختار پلیمرها در آزمایشگاه	مقدمه ای بر شیمی، فراورش، فناوری پلیمر
تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرها	مقدمه ای بر مهندسی سامانه های پلیمری، فراورش و علوم پلیمرها: آزمایشگاهی
روش های زیست پلیمری	مواد پیشرفته پلیمری
رئولوژی	مواد کامپوزیتی پلیمری
زیست پلیمرها: ساختار و کاربرد	موضوعات خاص پلیمرها
ساختار و خواص، روش های تشخیص پلیمرها	

تکنولوژی پلیمر کرده است و تاثیر بسیار مثبت بر آموزش پلیمر در برزیل در مقطع کارشناسی و تحصیلات تکمیلی داشته است. در حال حاضر تعداد ۴۴ عنوان به زبان پرتغالی برای استفاده عموم علاقمندان در تارنمای انجمن در دسترس است.

نتیجه گیری

در برزیل، مواد درسی پلیمر بخشی از چند رشته کارشناسی شیمی، مهندسی شیمی و مهندسی مواد است که توسط موسسات دولتی و غیر دولتی ارائه می شوند. مهندسی مواد بیشترین برنامه را برای دوره های پلیمر مانند سنتز، شناسایی و فراورش دارد. توزیع منطقه ای با داشتن بیشترین تعداد کالج در دوره های پلیمر در مرتبه اول شامل جنوب و جنوب شرقی است که بیشتر صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی قرار دارند و دوره های تحصیلات تکمیلی نیز به همین صورت است. همه مراکز پژوهشی دولتی هستند زیرا پژوهش به دلیل هزینه زیاد توسط دولت حمایت می شود. در عین حال از شرکت های خصوصی در خواست می شود. که سهم قابل توجهی در حمایت پژوهش با تخصیص مالی بیشتر داشته باشند. انجمن در نزدیک کردن نیروهای پژوهشی علوم و تکنولوژی پلیمر از محیط آکادمی و صنعت. نقش مهمی ایفا می کند. چنین اقدام هایی شامل حمایت کنگره های علمی، دوره ها و برگزاری جلسات و انتشار نشریات، کتاب های تخصصی و آموزشی است که تاثیر عمیقی در آموزش پلیمر داشته و همواره ادامه دارد.

برنامه های شیمی ۶۴ و مهندسی شیمی ۴۲ و ۲۹ برای مهندسی مواد نشان می دهد که ارتباط این برنامه ها با دوره های کارشناسی دارای شیمی پلیمر بسیار شبیه اند (جدول ۵) این جدول که برای نهادهای دولتی است نشان دهنده وجوه سنتی برنامه های تحصیلات تکمیلی در برزیل است، به این معنی که پژوهش علمی به دلیل هزینه سنگین آن توسط منابع دولتی تامین می شوند: در دو دهه اخیر همکاری بین دانشگاه های دولتی و شرکت های خصوصی به میزان قابل توجهی رشد داشته است. بیشتر بنگاه های تامین مالی پروژه های خاصی را تعریف و ارائه کرده اند که بین مراکز دولتی و بخش های خصوص به ویژه در فناوری مواد پلیمری اجرا شوند.

از سال ۱۹۸۸ با تشکیل انجمن پلیمر برزیل (ABPol) پژوهش در علوم و فناوری پلیمر در برزیل از رشد زیادی برخوردار بوده است. این همکاری با انجمن شیمیایی برزیل (SBQ) نیز قوی تر شده است.

انجمن پلیمر برزیل مرجعی است برای هر موضوعی که مرتبط با پلیمر کشور است. اعضای انجمن شامل افراد حرفه ای: آکادمیک و هم صنعتی می شوند. که با مشارکت یکدیگر برای تحقق اهداف و ارتقا کیفی آموزشی در تمام سطوح کوشش می کنند. این همکاری شامل حمایت دو سال یکبار برگزاری کنفرانس علمی، انتشار نشریه علمی برای پژوهش پلیمر و تشویق دوره های کوتاه مدت و جلسات فنی است. در طول این چند سال نویسندگان را تشویق به چاپ کتاب های درسی و کتاب های چند موضوعی مرتبط با علم و