



مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال پنجم، شماره ۲
شماره پیاپی ۱۸، تابستان ۱۳۹۹، بها، 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 کجباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

فهرست مطالب |

۳ ... سخن نخست «

مقالات علمی «

۵ مروری بر میکروحباب‌ها و کاربردهای آن در پزشکی

حامد عبدی‌پور، مرتضی نصیری، فرهنگ عباسی

۲۱ مروری بر روش‌های اندازه‌گیری گرانشی کششی

زهرا خوبی آرائی

۳۵ مواد با دسترسی محدود (RAMs): نوع

نیلوفر سادات موسوی، زهرا طالب‌پور

۴۷ هییدروژل‌های نانوکامپوزیتی حافظه‌شکلی

غزاله علمدارنژاد

۵۹ مروری بر روش‌های پوشش‌دهی پلیمرهای زیست

میلاذ غنی، نرگس کریمی، یوسفعلی قربانی

۷۹ تحلیل و توزیع تنش در چرخ‌دنده‌های پلیمری

رسول محسن‌زاده

... معرفی انجمن‌ها «

۸۳ آموزش پلیمر در ژاپن

هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

۸۵

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 ...

فرصت تاریخی پیش‌رو در آموزش و صنعت پلیمر ایران

اگر ایران بتواند سهمی را که حق اوست در صنعت پتروشیمی و صنایع پایین دستی پلیمرها ایجاد و حفظ کند، هیچگاه حتی با وجود شدیدترین تحریم‌های اقتصادی در مضیقه فروش محصولات و کسب ارز کافی برای داشتن اقتصادی پویا قرار نمی‌گیرد. اگر کشوری که چهل و چند سال پیش، بیش از ۶ میلیون بشکه نفت تولید و صادر می‌کرد، تنها بخش کوچکی از آن را به تولید مواد اولیه پلیمری و انواع پلیمرها و محصولات نهایی پلیمری تخصیص داده بود، اینک می‌توانست بدون صادرات حتی یک بشکه نفت، اقتصاد خود را به راحتی اداره کند. استفاده از فرصت طلایی رشد صنایع بالادستی پلیمری در ده‌های ۵۰ و ۶۰ شمسی می‌توانست ضمن ارز آوری بالا، زمینه رشد صنایع پایین دستی را نیز فراهم کند و ایران را تبدیل به هاب پتروشیمی منطقه و حتی آسیا و بدون اغراق جهان نماید. شرایطی که می‌توانست ایران را از حالت تک محصولی نفت برهاند و شرایط ایجاد تحریم را برای تحریم کنندگان غیر ممکن نماید. متأسفانه جنگ تحمیلی و نگاه سیاسی به فروش نفت و تفکر حفظ سهمیه فروش نفت به هر قیمتی بین سیاست‌گذاران ایرانی در طی سال‌های متمادی باعث شد که سیاست کلان کشور از تلاش و برنامه ریزی برای تولید مواد اولیه برای صنایع پلیمری دور بماند. از طرف دیگر، اگرچه صنایع شکل‌دهی پلیمرها، در بخش خصوصی ایران، زودتر از بسیاری کشورهای دیگر که امروز در این صنعت پیشرو هستند، شروع شد، ولی متأسفانه حوادث بعد از انقلاب و جنگ تحمیلی باعث شد این صنایع پیشرفت لازم را نیابند و جایگاه خود را به رقبای تازه از راه رسیده در منطقه، واگذار کنند. افرادی که در ده‌های سنی ۶۰ و بالاتر قرار دارند به خوبی به یاد دارند که زمانی دمپایی ایرانی چون زعفران در کشورهای همسایه خواهان داشت و رانندگان ترک برای خرید و همراه بردن آن به ترکیه تلاش وافر داشتند. در حال حاضر ارزش محصولات صنعت پلیمر جهانی در بخش بالادستی بالغ بر ۶۰۰ میلیارد دلار در سال است و با توجه به ارزش افزوده بالای محصولات تولیدی از پلیمرها، ارزش محصولات تولیدی در بخش پایین دستی پلیمر می‌تواند تا چند برابر این میزان باشد. فقط ارزش محصولات صنعت تایر در جهان بالغ بر ۲۰۰ میلیارد دلار در سال است. چه کسی است که نداند با ترموپلاستیک‌هایی با قیمت کمتر از یک دلار بر کیلوگرم می‌توان محصولات با ارزش افزوده ده حتی صد برابری نظیر اسباب بازی تا قطعات خودرو تولید و عرضه کرد. اگر ایران بتواند نسبت به میزان تولید نفت خود، بخشی از بازار جهانی پتروشیمی را در اختیار بگیرد، می‌تواند یکی از اقتصادهای بزرگ جهانی محسوب شده، در منطقه به جایگاهی دست نیافتنی ارتقا یابد.

اگرچه فرصت‌های زیادی را در توسعه صنایع پتروشیمی و تولید مواد اولیه پلیمری و صنایع شکل‌دهی از دست داده‌ایم، اما هنوز هم با برنامه‌ریزی صحیح و سرمایه‌گذاری در این زمینه می‌توان به آینده‌ای روشن در زمینه اشتغال زایی مولد برای صدها هزار نفر و توسعه صادرات امید داشت. بر اساس مصاحبه مهندس زنگنه، وزیر نفت، در تاریخ ۱۳۹۹/۰۴/۰۳ ارزش کل محصولات بالا دستی صنایع پتروشیمی ایران تا کنون به ۲۵ میلیارد دلار رسیده است که برنامه ریزی برای رساندن آن به ۳۷ میلیارد دلار تا سال ۱۴۰۴ انجام شده است. این مقدار تولید تنها بخشی کوچکی از قابلیت‌هایی است که ایران در این زمینه دارد، اگر از این میزان حدود ده میلیارد دلار به تولید مواد اولیه پلیمری اختصاص یابد، می‌توان با توسعه کامل صنایع پایین دستی و تولید لوازم و تجهیزات خانگی و صنعتی و ملزومات کشاورزی (با روش‌های پیشرفته آبیاری و انتقال آب) و کشت گلخانه‌ای و صنایع بسته‌بندی، همچنین پوشاک و منسوجات در صنایع نساجی، صنایع الکترونیک و بخش پزشکی و ورزشی و نظایر آن، امکان افزایش ارزش آن‌ها را از حداقل ۳۰ تا بیش از ۱۰۰ میلیارد دلار فراهم کرد، که می‌تواند باعث شکوفایی صنایع یاد شده، حل معضل بیکاری و اشتغال جوانان و تقویت اقتصاد ملی در رقابت با کشورهای همسایه و منطقه شود. در دسترس بودن بازار بزرگ اروسیا و همجواری با بیش از بیست کشور و توافقات دراز مدت با کشورهای دوست نظیر چین و نظایر آن می‌تواند موجب توسعه صادرات شود.

در بخش آموزش نیز انتظارات بیش از گذشته است. تا سه دهه گذشته در کشور تنها یک دانشگاه و پژوهشگاه متصدی آموزش و پژوهش در صنعت پلیمر ایران بودند. اگرچه در ده‌های اخیر رشد کمی مناسبی در زمینه آموزش پلیمر داشته‌ایم، ولی هنوز برای رسیدن به حد مطلوب به‌خصوص آموزش و پژوهش‌های کیفی و تاثیرگذار، باید سرمایه‌گذاری‌های بیشتری به‌ویژه در دانشگاه‌های برتر صنعتی انجام گیرد، تا امکان تاثیرگذاری دانش‌آموختگان پلیمری بر تصمیم‌سازی‌های راهبردی، بیشتر از گذشته فراهم شود. بدیهی است تاسیس شرکت‌های دانش بنیان در بخش‌های مختلف پلیمری نظیر آمیزه‌سازی و شکل‌دهی پلیمرهای گرمانرم و اعطای وام‌های مناسب به دانش‌آموختگان این رشته، زمینه را برای شکوفایی صنایع پلیمری با ارزش افزوده بالا و توسعه صادرات فراهم می‌کند. کلام آخر این‌که با انسجام و هماهنگی هر چه بیشتر مراکز آموزشی و پژوهشی و صنایع فعال پلیمری و برخورد مسئولانه و سازنده در امر سیاست‌گذاری‌های صنعتی و آموزشی پلیمرکشور و تلاش خانواده پلیمری به‌ویژه نسل جوان، ایران می‌تواند جایگاه رفیعی در بخش صنعت و آموزش پلیمر در منطقه و در سطح بین‌المللی به‌دست آورد و این امر با یاری باری تعالی میسر و در دسترس است.

دکتر احمد رضانی سعادت آبادی

استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه شریف، گروه پلیمر

واژه‌های کلیدی:

میکروحباب
نانوامولسیون
فراصوت
داروسازی
تصویربرداری

مروری بر میکروحباب‌ها و کاربردهای آن در پزشکی

حامد عبدی‌پور^۱، مرتضی نصیری^{۱*}، فرهنگ عباسی^۲

^۱ تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، پژوهشکده مواد پلیمری

^۲ تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده ...

یکی از روش‌های جدیدی که در پزشکی به‌خصوص در داروسازی مورد توجه قرار گرفته ترکیب فناوری فراصوت با میکروحباب‌ها (Microbubbles) است که ویژگی‌های منحصر به فردی دارد. میکروحباب‌ها ذرات کروی پاسخگو به امواج فراصوت هستند که از هسته‌ی گازی و از پوسته تشکیل شده‌اند که کاربردهای بسیاری در پزشکی، تصویربرداری، داروسازی، تصفیه آب و غیره دارند. پوسته و هسته‌های مختلفی برای ساخت میکروحباب‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که هر کدام دارای مزایا و معایبی هستند. در این مقاله پس از معرفی میکروحباب‌ها به بررسی پدیده‌های حاکم در برهم‌کنش میکروحباب‌ها با امواج فراصوت پرداخته می‌شود. مواد مختلفی که برای ساخت میکروحباب‌ها استفاده شده‌اند بررسی و در نهایت کاربردهای میکروحباب‌ها در پزشکی معرفی می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_nasiri@sut.ac.ir

۱ مقدمه

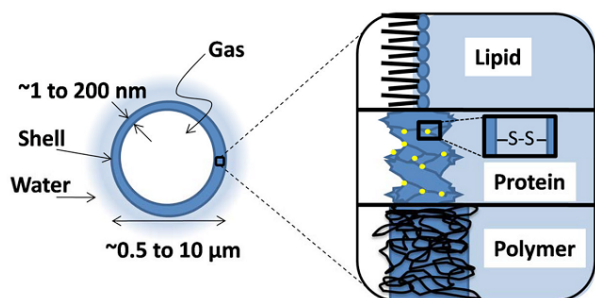
انجام می‌شود [۴]. میکروحباب‌ها ذراتی کروی پاسخگو به فراصوت هستند که از هسته‌ی گازی و پوسته تشکیل شده‌اند (شکل ۱).

میکروحباب‌های پزشکی عموماً بین ۱۰-۰/۵ میکرون قطر دارند. هسته‌ی گازی، عمده‌ی حجم میکروحباب را تشکیل می‌دهد. در حقیقت حباب‌های گازی در این اندازه به دلیل اثرات کشش سطحی در محیط آبی ذاتاً ناپایدارند و به همین دلیل نیاز به پوسته پایدارکننده دارند. مواد مختلفی مانند لیپیدها، مواد فعال سطحی، پروتئین‌ها، پلیمرها یا ترکیبی از این‌ها می‌توانند به عنوان پوسته استفاده شوند [۵].

۲ برهم‌کنش میکروحباب با امواج فراصوت

میکروحباب‌ها وقتی در معرض امواج فراصوت قرار می‌گیرند گستره‌ی وسیعی از رفتارها که نه تنها وابسته به مولفه‌های فراصوت بلکه به خواص فیزیکی و شیمیایی میکروحباب و اندازه آن‌ها است، از خود نشان می‌دهند. اثرات ضعیف مانند بازتاب صوتی برای تصویربرداری تشخیصی استفاده می‌شود. اثرات خشن‌تری مانند حفره‌زایی اینرسی (Inertial Cavitation) می‌تواند برای تحویل هدفمند دارو مورد استفاده قرار گیرد. مجموعه‌ای از اثرات دیگر بین این دو قرار دارند. شکل ۲ طرح‌واره برخی از اثرات فراصوت بر روی میکروحباب‌ها را برای کاربردهای پزشکی نشان می‌دهد.

در فشار صوتی کم، میکروحباب‌های در معرض فراصوت قرار گرفته تولید پژواک بازگشتی (Backscattered Echo) می‌کند. از پژواک می‌توان برای شناسایی و یافتن میکروحباب استفاده کرد.



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از میکروحباب و مواد مورد استفاده در پوسته آن [۵].

سامانه‌های معمول رهایش دارو در بدن، عبارتند از قرص‌ها، کپسول‌ها، پمادها، محلول‌ها و سامانه‌های تزریقی که استفاده از آن‌ها با وعده‌های متناوب، باعث ایجاد نوساناتی در غلظت دارو در خون (گاهی بین دو حد سمی و درمانی) می‌شود. سطح درمانی دارو باید در بیمار به اندازه‌ای باشد که تا زمان مصرف بعدی دارو، نیاز بیمار را برآورده کند. اما متأسفانه مشاهده می‌شود که کاهش یا افزایش بی‌رویه‌ی سطح دارو در بدن، تأثیرگذاری آن را کاهش می‌دهد [۱]. به این دلیل، فناوری‌های رهایش آهسته و کنترل‌شده دارو با هدف کنترل نرخ و هدفمند شدن رهایش دارو به سمت بافت یا محل خاص مطرح شده که دارای مزیت‌های زیادی است. مهم‌ترین این مزیت‌ها شامل توانایی حفظ غلظت دارو در حدی نسبتاً ثابت برای مدتی مشخص، قابلیت تنظیم سرعت آزاد شدن دارو وابسته به محل دارورسانی، امکان رساندن دارو به عضو یا بافت خاص، توانایی رساندن چندین ماده دارویی در فرمول‌بندی واحد، امکان دارورسانی در ابعاد نانومتری و غیره است [۲]. البته استفاده از این سامانه‌ها محدودیت‌هایی نیز ایجاد می‌کند که ممکن است شامل پیدایش مسمومیت‌های جدید در اثر به کار بردن مواد تازه در بدن همراه با داروها، تأخیر در پراکنده شدن دارو و نیاز به آزمایش‌های جدید برای بررسی حامل دارویی است [۳].

از لحاظ نظری هر سامانه‌ی تحویل هدفمند دارو باید دو ویژگی داشته باشد: افزایش کارایی دارو در بافت بیمار و کاهش سمیت دارو در دیگر بافت‌های سالم. به طور کلی، سامانه‌ی دارورسانی هدفمند شامل دارو، حامل و لیگاند هدف‌گذاری است. سازوکارهای دارورسانی عبارتند از: الف: هدف‌گیری فیزیکی یا خارجی دارو مانند استفاده از ذرات پاسخگو به نور، مغناطیس، فراصوت و غیره.

ب: هدف‌گیری انفعالی دارو مانند داروهایی که در محیط‌هایی که ویژگی خاص دارند، فعال می‌شوند مانند تومورها که دما، pH و اندازه حفره‌های متفاوتی دارند. ج: هدف‌گیری فعال دارو که با اتصال مولکول‌های هدف گیرنده به سامانه‌ی دارویی امکان‌پذیر است [۴]. دارورسانی به واسطه امواج فراصوت یکی از روش‌های جدید دارورسانی است که از ترکیب فناوری فراصوت با میکروحباب‌های حاوی ترکیبات دارویی

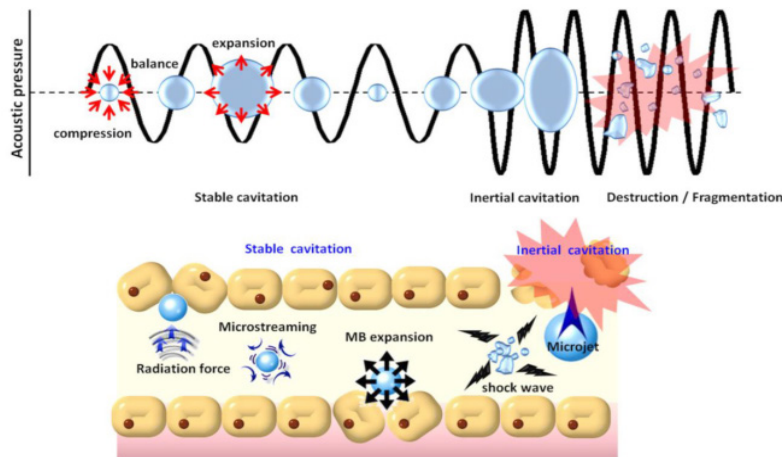
کوچک‌تر تبدیل شود. قطعه‌قطعه (Fragmentation) شدن میکرو حباب به طور کلی در آستانه اوج فشار منفی اتفاق می‌افتد و به دلیل بی‌ثباتی در سطح میکرو حباب در طی انقباض و انبساط، افزایش می‌یابد. قطعه‌قطعه شدن میکرو حباب برای اندازه‌گیری برقراری مجدد جریان خون در بافت تومور و قلب و در دستورات عمل‌های تصویربرداری مولکولی فراصوت استفاده می‌شود.

در فشارهای صوتی درست زیر آستانه قطعه‌قطعه شدن، میکرو حباب دچار انحلال می‌شود. حجم کمی از هسته گازی با هر چرخه خارج می‌شود. انحلال صوتی ابزارهای ملایم‌تر برای از بین بردن سیگنال تمایز نسبت به تکه‌تکه شدن ارائه می‌دهد و ممکن است برای دارورسانی نیز مفید باشد.

حفره‌زایی اینرسی پس از یک مرحله انبساط طولانی مدت اتفاق می‌افتد که در طی مرحله تراکم بعدی، نفوذ شدید آب به سمت مرکز میکرو حباب منجر به انفجار شدید می‌شود. انفجار موج ضربه‌ای (-Shock Wave) ساطع می‌کند که ممکن است توسط مبدل فراصوت به‌عنوان علایم باند پهن (Broadband Signal) شناسایی شود. موج ضربه‌ای همچنین ممکن است انتقال بین سلولی و خارج عروقی درشت مولکول‌ها را تسهیل کند. حفره‌زایی نامتقارن در نزدیکی مرز سفت وسخت می‌تواند منجر به جت پیچیده (Involuting Jet) شود که روی سطح تأثیر بگذارد و ممکن است باعث

ازاین‌رو میکرو حباب می‌تواند به‌عنوان ماده حاجب در تصویربرداری با سونوگرافی استفاده شود. اکوژنیک بودن (Echogenicity)، یا قدرت نسبی علایم بازگشتی، در نزدیکی فرکانس تشدید میکرو حباب قوی‌ترین است. فرکانس تشدید حباب‌های با قطر چند میکرومتر در محدوده ۱-۱۰ MHz قرار دارد که خوشبختانه در دامنه پوشش گره‌های معمولی تصویربرداری بالینی فراصوت است. بنابراین، میکرو حباب‌ها نسبت به سونوگرافی متداول اکوژنیک هستند. علاوه بر این، میکرو حباب‌ها فراصوت را به صورت غیرخطی پراکنده می‌کنند. توالی تصویربرداری پالس با فاز، فرکانس و دامنه تعدیل شده می‌تواند برای جدا کردن علایم‌های میکرو حباب و بافت با دقت بالا مورد استفاده قرار گیرد.

میکرو حباب‌های پایدار نوسان‌کننده باعث ایجاد میدان برشی در جریان سیال می‌شوند. جریان میکرو حباب‌ها نه تنها اختلاط موضعی از طریق فرایندهای همرفتی را افزایش می‌دهد، بلکه ممکن است نیروهای برشی را بر روی سطوح سلولی که باعث بهبود انتقال بین سلولی و خارج عروقی درشت مولکول‌های اطراف می‌شوند، القا کند. این اثر ممکن است برای کاربردهای دارورسانی که نیاز به تغییرات ظریف در ریزمحیط محلی دارند، مانند غلبه بر سد خونی مغزی (Blood-brain Barrier) مفید باشد. در فشارهای صوتی بالاتر، میکرو حباب ممکن است هنگام نوسان ناپایدار شود و به حباب‌های



شکل ۲ سازوکار فیزیکی اثرات القاشده هنگامی که میکرو حباب‌ها توسط امواج فراصوت تهییج می‌شوند [۶].

پرفلوروکربن‌ها (PFCs) میکروحباب‌هایی با طول عمر بالاتر تهیه کردند [۸].

تهیه میکروحباب‌ها با هسته گازی هوا و ازت بدون پوسته پایدارکننده (نسل اول میکروحباب‌ها) به علت حل شدن سریع ذرات در تماس با محیط آبی، پایداری کمی داشتند. در نسل دوم میکروحباب‌ها از پوسته پایدارکننده برای افزایش پایداری میکروحباب‌ها با هسته هوا یا ازت استفاده شد. ترکیب پوسته میکروحباب‌های پلیمری به‌طور قوی رفتار صوتی حباب‌ها را تغییر می‌دهد. گزارش شده که استحکام میکروحباب‌های با پوسته پلیمری تقریباً ۲۰ برابر حباب هوای آزاد است و همچنین نشان داده شده که گرانش میکروحباب‌ها در اصل به پلیمر پوسته و نه هسته گازی، بستگی دارد [۹]. در این نسل قابلیت بارگیری دارو نیز به میکروحباب‌ها اضافه شد. در استفاده از هوا و نیتروژن مشکلاتی مانند حل شدن سریع هسته گزارش شده است. ماهیت گاز نقش مهمی در عمر و پایداری میکروحباب‌ها دارد. استفاده از PFCها که به نسل سوم میکروحباب‌ها مشهور است پایداری بسیار بیشتری نسبت به میکروحباب‌های با هسته نیتروژن و هوا دارد [۷] ولی به دلیل کاهش مخاطره‌ی تغییر اندازه ذرات (به خاطر تبادل با نیتروژن حل شده در سیال زیستی) مخلوطی از ازت و PFC توصیه می‌شود. تغییر اندازه ذرات و پهن شدن توزیع آن منجر به پاسخ ضعیف به امواج فراصوت در فرکانس مشخص خواهد شد [۱۰].

پس از استفاده از میکروحباب‌های معمولی، تنها بخش بسیار کمی در بافت هدف می‌توانند تخریب شوند. بسیاری از میکروحباب‌ها به چرخش خود در خون ادامه خواهند داد و در نهایت در جایی غیر از بافت هدف، حذف خواهند شد. از طرف دیگر، همیشه مشخص نیست که چند درصد از میکروحباب‌ها در بافت مدنظر تخریب شده‌اند، بنابراین دوز داروی رسیده به بافت هدف قابل کنترل نیست. همچنین اندام‌هایی که مقدار جریان خون بیشتری نسبت به سایر بافت‌ها دریافت می‌کنند، میکروحباب بیشتری را دریافت می‌کنند. به همین دلیل از هدف‌گیری در میکروحباب‌ها استفاده می‌شود. میکروحباب‌های هدفمند با کاربرد تصویربرداری و حمل دارو به‌طور هم‌زمان که به نسل چهارم میکروحباب‌ها معروفند در فرایند درمان و تشخیص بسیاری از بیماری‌ها مورد استفاده قرار

بهبود بیشتر دارورسانی شود. در حال حاضر مشخص نیست که کدام یک از پدیده‌های جریان برشی، تشکیل موج ضربه‌ای یا جت، سازوکار اصلی تحویل دارو با فراصوت است.

در نهایت، در فشارهای صوتی کم و در فرکانس تشدید، هر چرخه سونوگرافی منجر به نیروی خالص روی میکروحباب می‌شود که آن را (در جهت انتشار موج صوتی) از مبدل دور می‌کند. نیروی انتشار (Radiation Force) ممکن است برای انتقال میکروحباب از مجرای رگ (Lumen) رگ به لایه درون‌رگی (Endothelium) استفاده شود که چسبندگی با واسطه لیگاند-گیرنده و دارورسانی هدفمند را تسهیل می‌کند.

به طور کلی، میکروحباب‌های بارگذاری شده با دارو از دو راه می‌توانند توسط فراصوت، دارورسانی را انجام دهند (شکل ۲).

الف) حفره‌زایی پایدار (Stable Cavitation): حفره‌زایی پایدار معمولاً در فشار صوتی کم به دست می‌آید و هنگامی که میکروحباب تحت نوسان تکراری قرار می‌گیرد تولید می‌شود. این انقباض و انبساط‌ها تنش برشی به غشای سلولی وارد می‌کنند که بر تراوایی آن اثر می‌گذارد.

ب) حفره‌زایی اینرسی: حفره‌زایی اینرسی در فشار صوتی بالاتر به دست می‌آید و منجر به تخریب شدید میکروحباب می‌شود که موجب اثرهای قوی زیست‌فیزیکی، میکروجت‌ها و میکروجریان‌ها در اطراف آن محل به صورت آنی می‌شود. این رفتار برای میکروحباب‌های با پوسته نرم صادق است. برای میکروحباب‌های با پوسته سخت، انرژی بیشتری جهت تولید حفره‌زایی مورد نیاز است؛ بنابراین تحت این فشار صوتی بالا، این میکروحباب‌ها به شدت پاره می‌شوند و گاز درون آن‌ها از طریق نقیصه‌های کوچک در پوسته یا ترک‌های صوتی (Sonic Cracks) آزاد می‌شوند [۷].

۳ مواد هسته و پوسته میکروحباب

اولین میکروحباب‌های ساخته شده از مشکل عمر کوتاه، پایداری کم و سمیت بالا رنج می‌بردند. برای بهبود پایداری و اندازه بهینه، محققان با استفاده از موادی مانند مواد فعال سطحی، آلبومین، گالاتوز، لیپید و پلیمر و با هسته گازی هوا، دی‌اکسیدکربن، ازت و گازهایی با انحلال کمتر مانند سولفور هگزافلوراید (SF₆) یا

هسته حباب و محیط دارد. تبادل بین هسته حباب و گاز اشباع‌شده در پلاسمای خون فرایندی پیچیده و دوطرفه است. در هسته PFC که اطرافش گاز زیستی است، گرادیان اسمزی به سمت حباب وجود دارد [۱۲].

برای بررسی اثر پوسته نرم و سخت، داروی دوکسوروبیسین (Dox) که ضدسرطان است را در دو نوع نانوامولسیون با قابلیت تغییر فاز با پوسته‌های مختلف بر پایه لیپید و پلی (لاکتیک-کو-گلایکولیک اسید) (PLGA) با هسته PFP بارگذاری کرده‌اند و نشان دادند با استفاده از امواج فراصوت با شدت کم (low-Intensity Focused Ultrasound, LIFU) تجمع و پخش دارو آشکارا بهبود یافته است و همچنین تکثیر تومور و رشد آن متوقف شده است [۱۳]. رفتار صوتی میکروحباب به شدت وابسته به خواص فیزیکی مواد پوسته است به طوری که القای انتقال قطره به حباب و تخریب آن در میکروحباب‌های با پوسته سخت (PLGA) نیازمند شدت بالاتری است و حباب‌های با پوسته‌ی سخت در فشار صوتی پایین، افزایش حجم از خود نشان نمی‌دهند (شکل ۴).

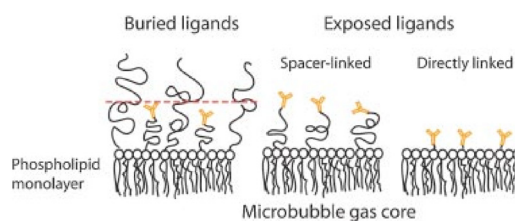
پوسته انتخاب‌شده برای میکروحباب‌ها باید دارای ویژگی‌هایی چون پایداری بالا، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، خواص مکانیکی قابل تنظیم، خواص برهم‌کنش فراصوت مطلوب، قابلیت هدف‌گذاری، دارای محصولات جانبی غیرسمی و قابلیت حذف شدن توسط روش‌های سوخت‌وساز معمولی، سرعت مناسب رهایش دارو، قیمت مناسب و در دسترس بودن باشد [۲]. در جدول ۱ مشخصات پوسته‌های مختلف میکروحباب‌ها مقایسه شده است.

۴ روش‌های ساخت میکروحباب‌ها

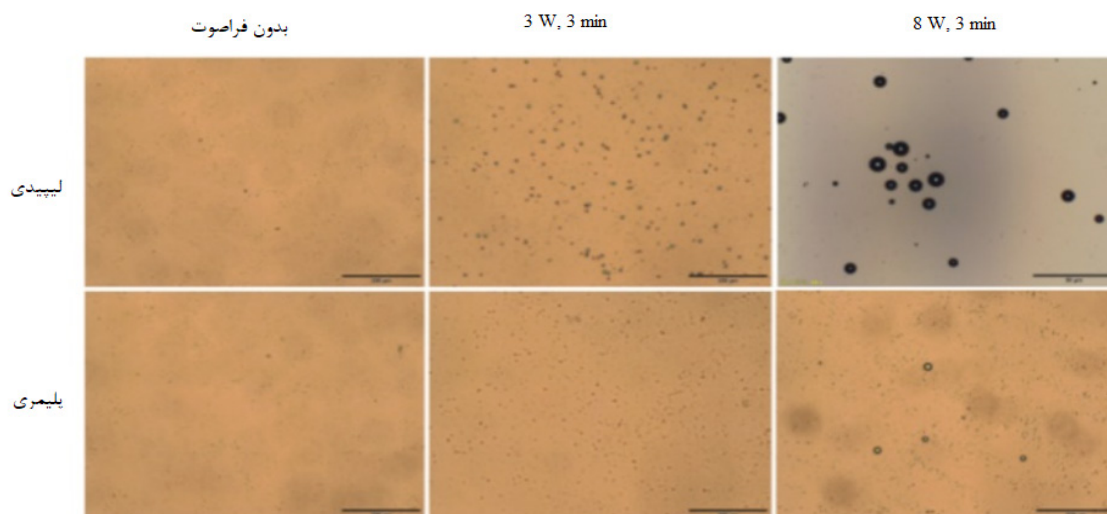
روش‌های متداولی که برای تهیه میکروحباب‌ها به‌عنوان سامانه رهایش مورد استفاده قرار گرفته بیشتر شامل فراصوت، امولسیون‌سازی غشایی (Membrane Emulsification)، امولسیون‌سازی با برش بالا (High-shear Emulsification)، چاپ جوهرافشان، ریزسازگی الکتروهیدرودینامیک هم‌محور (Coaxial Electrohydrodynamic Atomization, CEHDA) و میکروفلوئیدیک (Microfluidic) است. متداول‌ترین روش تولید میکروحباب استفاده از فراصوت به دلیل بازدهی بالا و هزینه‌ی پایین آن است. با این حال، فراصوت قادر به تولید میکروحباب‌های یکنواخت با اندازه

گرفته‌اند [۱۱]. لیگاندهایی بر روی میکروحباب قرار داده می‌شود و با رسیدن این میکروحباب به سلول هدف، پیوندی با گیرنده (Receptor) برقرار شده، میکروحباب ساکن آن بافت می‌شود و در بافت مدنظر تجمع پیدا می‌کند و تصویربرداری و دارورسانی را در بافت هدف انجام می‌دهد. با این روش از آسیب به سایر بافت‌ها جلوگیری می‌شود و در مصرف دارو نیز صرفه‌جویی می‌شود [۱۲]. با توجه به شکل ۳، لیگاندهای هدف‌گیری می‌توانند مستقیماً به سطح میکروحباب متصل شوند یا توسط فاصله انداز (Spacer) به سطح پوسته متصل شوند. این کار برای بهبود سازگاری با حباب و افزایش مقاومت به تنش صورت می‌گیرد. همچنین فاصله اندازهای منعطف می‌توانند تماس با دیوار رگ برای لیگاندهایی که در فاصله دورتری از سطح میکروحباب متصل هستند فراهم کنند. برای کاهش ایمنی‌زایی میکروحباب‌های هدف‌گیری شده، (چون خود هدف‌گیرها مولکول‌های ایمنی فعال هستند) این لیگاندهای هدف‌گیری می‌توانند زیر یک لایه برس پلیمری مثل پلی اتیلن گلیکول (PEG) مخفی شوند. به محض این که میکروحباب‌ها در معرض امواج فراصوت قرار گیرند، به سمت دیواره‌های رگ رانده می‌شوند و برس پلیمری می‌تواند باز شود که در این صورت لیگاندها به گیرنده متصل می‌شود [۱۲].

پوسته نقش مهمی در پایداری مکانیکی میکروحباب ایفا می‌کند. هر چقدر پوسته الاستیک‌تر باشد، در برابر انرژی صوتی بیشتر مقاومت می‌کند. از طرف دیگر پوسته نقش مهمی در پایداری اسمزی و تبادل گاز بین



شکل ۳ آرایش‌های مورد استفاده در سطح میکروحباب برای هدف‌گیری فعال مولکولی [۱۲]. از راست به چپ: اتصال مستقیم، اتصال توسط فاصله‌انداز و اتصال به همراه یک لایه برس پلیمری.



شکل ۴ اثر پوسته سخت (پلیمری) و نرم (لیپیدی) در القای انتقال قطره به حباب توسط فراصوت. نوار مقیاس تصویر نمونه لیپید ۳ min، ۸W برابر $50 \mu\text{m}$ و نوار مقیاس مابقی شکل ها $200 \mu\text{m}$ است [۱۳].

بیشتری در اندازه میکرو حباب ها دارند. با این وجود، چاپ جوهرافشان به تولید ذرات پر شده با مایع محدود می شود و امولسیون غشایی دارای خصوصیات غشایی خاصی از جمله توزیع اندازه حفرات، سفتی غشا و قابلیت ترشوندگی غشا است که این امر باعث می شود تولید میکرو حباب های تک توزیع کوچک تر از $10 \mu\text{m}$ مشکل باشد. علاوه بر این، فناوری های تجاری فعلی برای تولید میکرو حباب ها، در تولید میکرو حباب های چند لایه ای ناکام مانده اند. CEHDA فناوری جدیدی است که قادر به تولید میکرو حباب های چند لایه با

مشخص نیست زیرا اندازه میکرو حباب ها به فرکانس، قدرت و پالس دستگاه تولید کننده فراصوت وابسته است. در این شرایط، صافش اضافی برای از بین بردن حباب های بزرگ مورد نیاز است. علاوه بر این، فراصوت، تنش برشی کنترل نشده ای ایجاد می کند که منجر به ضخامت پوسته متغیر در میکرو حباب ها می شود. امولسیون با برش بالا معمولاً برای تولید میکرو حباب های با پوشش پلیمری استفاده می شود، اما این روش دارای معایب مشابهی با روش فراصوت است. هر دو روش چاپ جوهرافشان و امولسیون غشایی کنترل

جدول ۱ ویژگی پوسته های مورد استفاده در ساخت میکرو حباب ها [۵].

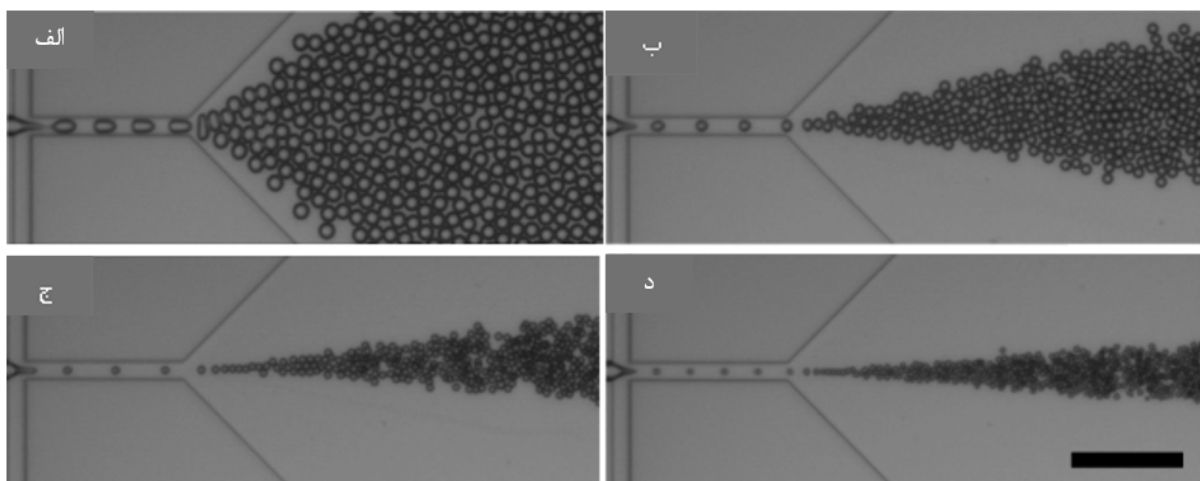
نوع پوسته	ضخامت (nm)	سازگاری با بدن	پایداری	بارگیری دارو	اثرات فراصوت
پروتئین	۱۵-۲۰	متوسط	متوسط	متوسط	اکوزنیک بودن زیاد
لیپید	۳	زیاد	کم تا متوسط	کم تا متوسط	اکوزنیک بودن زیاد
پلیمر	۱۰۰-۲۰۰	کم	زیاد	زیاد	اکوزنیک بودن کم

مولکول‌های دارو است در نتیجه راهبردهای متفاوتی برای بارگذاری دارو باید به کار گرفته شود (شکل ۶). طرح ابتدایی میکروحباب با لایه پایدارکننده لیپیدی یا پلیمری با هسته گازی هوا یا PFC در شکل ۶-الف قابل مشاهده است. لیگاندهای هدف‌گیری می‌توانند برای کمک به تسهیل تجمع میکروحباب‌ها در بافت هدف، به سطح آن متصل شوند. این لیگاندها می‌توانند پادتن‌ها یا توالی کوتاه پپتیدی باشند. خود میکروحباب‌ها نیز می‌توانند به عنوان حامل دارو توسط اتصال دارو یا حتی DNA به سطح خود از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک باشند (شکل ۶-ب). وقتی میکروحباب‌ها در معرض فراصوت قرار می‌گیرند، DNA یا دارو می‌تواند از سطح آن جدا شود و با توجه به این‌که تراوایی غشای سلولی تحت تأثیر فراصوت و میکروحباب قرار می‌گیرد، انتقال DNA یا دارو بهتر صورت می‌گیرد. همچنین داروی چربی‌دوست می‌تواند درون لایه‌ای از پوسته میکروحباب که با آن مخلوط شده است قرار گیرد (شکل ۶-ج). به محض ترکیدن میکروحباب، پوسته به قطعات کوچک‌تری تبدیل می‌شود که حامل دارو است. به منظور افزایش ظرفیت بارگیری میکروحباب، پوسته پایدارکننده می‌تواند توسط لایه روغن ضخیم‌تر شود تا داروی روغنی بیشتری درون آن حمل شود (شکل ۶-د). نانوذرات یا کپسول‌هایی مانند لیپوزوم‌های

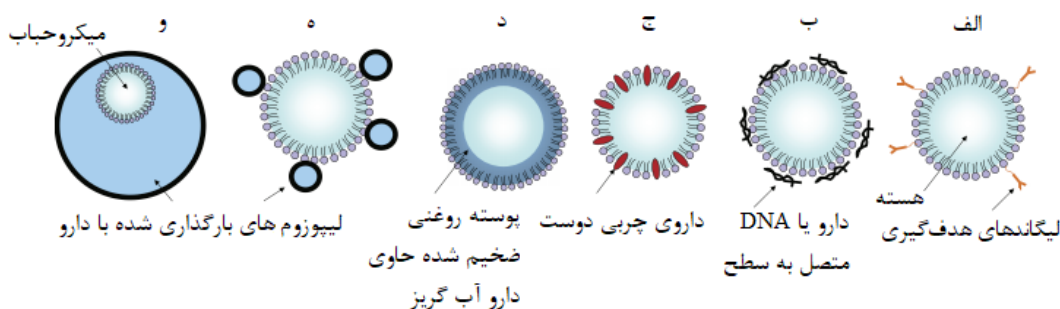
قطر کمتر از ۱۰ میکرومتر است. باین‌حال، این روش طیف گسترده‌ای از اندازه‌های میکروحباب را نیز تولید می‌کند. فناوری نوین استفاده از میکروفلوئیدیک است که میکروکانال‌هایی با اندازه بین یک تا چند صد میکرون دارد و به این ترتیب می‌توان مقادیر کوچک حجم سیال را کنترل کرد. در مقایسه با متداول‌ترین روش‌های تولید میکروحباب، میکروحباب‌های تولیدشده توسط دستگاه‌های میکروفلوئیدیک دارای اندازه یکنواخت‌تری هستند. با تغییر فشار گاز، سرعت مایع یا ساختار دستگاه، می‌توان اندازه میکروحباب‌ها را به کمتر از $10 \mu\text{m}$ کاهش داد و به راحتی شاخص پراکندگی (PDI) را زیر ۵٪ کنترل کرد (شکل ۵). این دستگاه قادر است در یک مرحله میکروحباب‌های چندلایه تولید کند و ضخامت پوسته، ترکیب پوسته، دوز دارو و سایر اجزای میکروحباب را دقیقاً کنترل کند. بنابراین، دستگاه‌های میکروفلوئیدیک برای تولید میکروحباب‌هایی که در تقویت کنتراست و در دارورسانی استفاده می‌شوند، ایده‌آل هستند. مشکل اصلی میکروفلوئیدیک نرخ تولید کم میکروحباب است که با انجام اتصالات موازی و استفاده از چندین دستگاه می‌توان آن را برطرف کرد [۱۱].

۵ معماری‌های مختلف میکروحباب‌ها

چون گاز درون میکروحباب اغلب حلال ضعیفی برای



شکل ۵ تولید میکروحباب‌های تک‌توزیع و کنترل اندازه در میکروفلوئیدیک با تغییر نرخ جریان فاز پیوسته در نرخ جریان فاز پراکنده ثابت (۰/۱ ml/h). الف: ۰/۲، ب: ۰/۴، ج: ۰/۶ و د: ۰/۸ ml/h، (مقیاس $100 \mu\text{m}$ است) [۱۴].



شکل ۶ سازوکارهای متعدد برای اتصال دارو به میکروحباب‌ها. الف: طرح ابتدایی میکروحباب؛ ب: اتصال سطحی به پوسته میکروحباب. ج: مخلوط شدن با پوسته. د: ضخیم تر کردن پوسته با روغن؛ ه: اتصال کپسول به پوسته؛ و: میکروحباب درون کپسول [۱۵].

سه صورت تلفیق دارو در پوسته در طی سنتز، جذب سطحی دارو پس از سنتز و جذب سطحی دارو در طی سنتز بارگذاری شده است. نشان داده شد که روش‌های بارگذاری دارو منجر به تفاوت در میزان بارگذاری دارو و بازده کپسوله‌شدن می‌شود [۱۶].

سمیت این میکروحباب‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از Dox درون پوسته میکروحباب‌ها منجر به میزان مرگ سلولی کمتری نسبت به جذب سطحی Dox در پوسته میکروحباب‌ها می‌شود؛ ولی وقتی در معرض فراصوت قرار می‌گیرند، به دلیل رهایش دارو، هر دو عملکرد مشابهی دارند (شکل ۸) [۱۷].

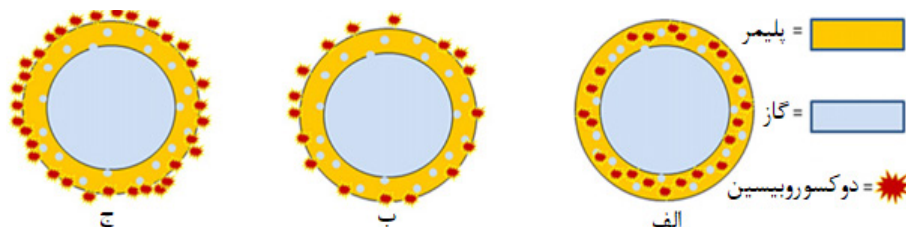
میکروحباب‌ها دارای مشکلاتی مانند ظرفیت بارگیری کم دارو، اندازه بزرگ میکرومتری و زمان گردش پایین هستند [۱۳، ۱۸]. در سال‌های اخیر، عامل تمایز با قابلیت تغییر فاز، به دلیل زمان گردش بالاتر، پایداری و تولید نسبتاً آسان به‌عنوان جایگزین میکروحباب‌ها مطرح شده است [۱۹]. این ذرات عموماً از PFC مایع ساخته

پر شده با دارو می‌توانند به سطح میکروحباب متصل شوند (شکل ۶-ه). هنگامی که میکروحباب‌ها در معرض فراصوت قرار می‌گیرند، به دلیل نیروی مکانیکی ایجاد شده، لیپوزوم‌ها تخریب شده، دارو آزاد می‌شود. با این روش میزان بارگیری داروی بالاتری حاصل می‌شود.

روش جالب دیگر این است که میکروحباب درون میکروکپسول حاوی دارو مانند لیپوزوم قرار گیرد (شکل ۶-و). هنگامی که این حامل در معرض امواج فراصوت قرار می‌گیرد، به دلیل انبساط میکروحباب لایه خارجی لیپوزوم را می‌ترکاند و محتوای لیپوزوم را رها می‌کند [۱۵].

سامانه حلال/کمک حلال باید قادر به حل کردن پلیمر انتخاب‌شده باشد و همچنین به‌صورت ضعیف در فاز پیوسته قابل حل باشد و دارای ویژگی‌های دیگری مانند فراریت، نقطه جوش پایین، سمیت پایین، قیمت مناسب و در دسترس بودن باشد [۲].

در شکل ۷، داروی Dox در میکروحباب‌های با پوسته پلی لاکتیک اسید (Polylactic Acid, PLA) و هسته هوا به



شکل ۷ سه روش بارگذاری داروی Dox در میکروحباب‌های پلیمری. الف: تلفیق دارو حین سنتز، ب: جذب سطحی پس از سنتز و ج: جذب سطحی حین سنتز [۱۶]

کنترل شده دارو با نور در محل تومور تحقق می‌یابد. علاوه بر این، سلول‌های سرطانی هنگامی که انتقال فاز ناشی از نور اتفاق می‌افتد در برابر افزایش حجم سریع PFH آسیب‌پذیر هستند، که می‌تواند به‌عنوان راهبرد درمانی فیزیکی جدید برای بهبود هم‌افزایی اثر درمانی در تومور مورد استفاده قرار گیرد [۲۱].

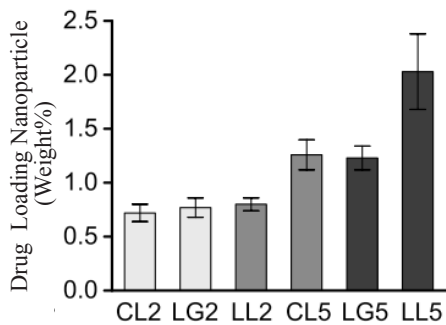
در پژوهشی، نانومولسیون با قابلیت تغییر فاز حاوی سه نوع کوپلیمر دو بلوکی (PEG-PLGA, PEG-PLA, PEG-PCL) به‌عنوان پوسته با هسته PFP به همراه داروی Dox به‌منظور درمان سرطان مورد استفاده قرار گرفت. نشان داده شد که گستره‌ی وسیعی از داروها قابلیت رهایش توسط فراصوت با این حامل‌ها را دارند و همچنین بارگذاری دارو با افزایش وزن مولکولی و آب‌گریزی پوسته، افزایش یافت (شکل ۹). همچنین نشان داده شد که پایداری، بارگذاری دارو و رهایش دارو این نانومولسیون‌ها برای کاربردهای بالینی مناسب است [۲۲].

۶ کاربردها

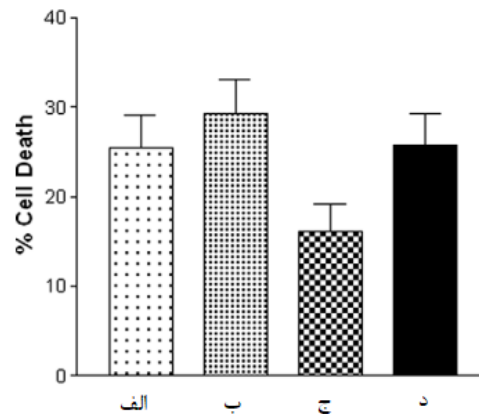
مهم‌ترین کاربردهای میکروحباب‌ها در پزشکی عبارتند از حامل دارو/ژن، تصویربرداری، بهبود تراوایی غشای سلولی و حذف لخته خون که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۶-۱ حامل دارو/ژن

بسیاری از داروها ناپایدارند و زمان نیمه‌عمر پایینی دارند



شکل ۹ اثر ماهیت پوسته بر میزان بارگذاری دارو در نانومولسیون؛ CL2= PEG (2 kDa)+PCL (2 kDa)، CL5= PEG (2 kDa)+PCL (5 kDa)، LG2= PEG (2 kDa)+PLGA (2 kDa)، LG5= PEG (2 kDa)+PLGA (5 kDa)، LL2= PEG (2 kDa)+PLLA (2 kDa)، LL5= PEG (2 kDa)+PLLA (5 kDa) [۲۲].



شکل ۸ اثر روش بارگذاری دارو بر سمیت میکروحباب‌ها [۱۷]. الف) جذب سطحی دارو بر روی میکروحباب بدون اعمال فراصوت، ب) جذب سطحی دارو بر روی میکروحباب با اعمال فراصوت، ج) تلفیق دارو در پوسته میکروحباب بدون اعمال فراصوت و د) تلفیق دارو در پوسته میکروحباب با اعمال فراصوت.

شده‌اند و گرمایی که از تابش امواج فراصوت ایجاد می‌شود منجر به تغییر فاز قطره به حباب می‌شود که بعداً توسط فراصوت در شرایط معین، می‌تواند فعال شود [۷]. حباب‌های به وجود آمده می‌توانند تا ۱۰۰ برابر بزرگ‌تر از قطر اولیه باشند [۱۹].

به دلیل اختلاف شدید امپدانس صوتی (Acoustic Impedance) با آب یا بافت، هر دو قطرات PFC و حباب‌ها اکوژنیک هستند. با این وجود، حباب‌ها نسبت به قطرات اکوژنیک‌تر هستند. به علاوه فقط حباب‌ها تحت حفره‌زایی قرار می‌گیرند (نوسان، رشد و فروپاشی) که انرژی فراصوت را متمرکز می‌کنند و جذب درون سلولی دارو را افزایش می‌دهند [۲۰].

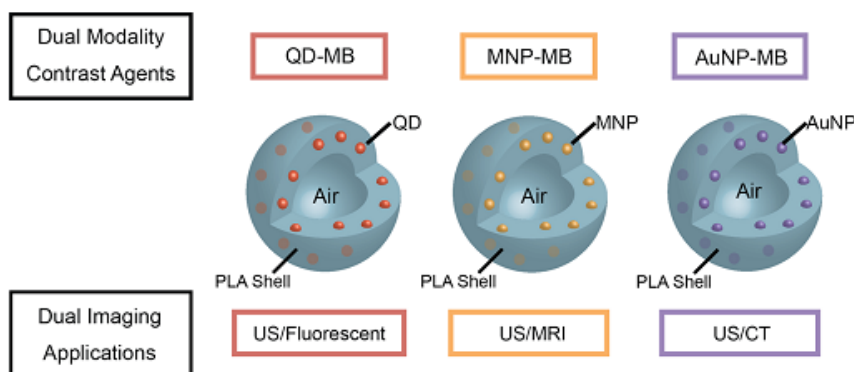
به‌عنوان مواد تغییر فاز دهنده، نانوقطره‌های PFC مایع مانند پرفلوروهگزان (PFH) ظرفیت فوق‌العاده‌ای برای تصویربرداری مولکولی فراصوت دارند. به دلیل پایداری PFC مایع در داخل بدن، حلالیت اکسیژن بالا و اندازه کوچک، آن‌ها را قادر می‌سازد از عروق نشسته یافته تومور به داخل سلول‌های تومور وارد شوند. مهم‌تر از همه، PFH مایع را می‌توان از طریق تبخیر نوری قطرات به میکروحباب‌های گازی تبدیل کرد و تحت اثر حفره‌زایی قرار داد که باعث افزایش نفوذپذیری سلولی و تسهیل تحویل دارو می‌شود؛ از این طریق رهایش

محیط آبی و بافت‌ها هستند در نتیجه متفرق کننده قوی امواج فراصوت هستند که در تصویربرداری تشخیصی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تصویربرداری مولکولی با فراصوت دارای مزایایی نظیر مشاهده بی درنگ (Real-time)، غیرمخرب بودن، عاری از اشعه‌ی مضر، نسبتاً ارزان و قابل حمل بودن است [۱۸]. همچنین قابلیت بارگذاری انواع نانوذرات بر روی این حامل مهیا است. از نانوذرات برای بهبود خواص پوسته و همچنین برای تصویربرداری چندوجهی (Multimodal) استفاده می‌شود (شکل ۱۰). بارگذاری نانوذرات طلا، آهن یا نقاط کوانتومی در میکروحباب‌ها برای تصویربرداری چندوجهی و رفع محدودیت‌های روش‌های فوق گزارش شده است [۲۴]. پرفلوروکربن‌های مایع جذب ناچیزی در محدوده طول موج مرئی/فروسرخ نزدیک دارند، بنابراین نانوذرات طلا برای تسهیل تبخیر قطرات PFC مایع نیز مورد استفاده قرار گرفته است. به دلیل ظرفیت پایین میکروحباب در بارگیری دارو، استفاده از نانوذرات حامل دارو در کنار میکروحباب نیز گزارش شده است [۲۵]. مطالعات نشان داده‌اند که سلول‌ها سرطانی به دوز بالا و ناگهانی دارو نسبت به رهایش پیوسته آن، بیشتر واکنش می‌دهند [۲۶]. لذا در سال‌های اخیر تحقیقات بر روی میکروحباب‌هایی که قادر به تحویل دارو به صورت ناگهانی و همچنین تصویربرداری از طریق روش غیرمضر هستند، مورد توجه قرار گرفته است. نانوامولسیون با قابلیت تغییر فاز بارگذاری شده با پاکلیتاکسل (Paclitaxel) همراه کopolymer PLGA-PEG

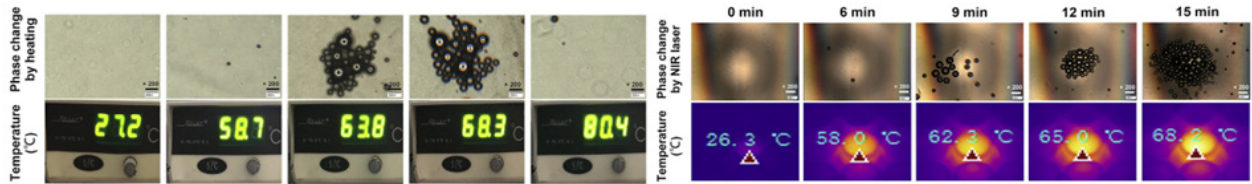
و همچنین دارای اثرات جانبی هستند که نیازمند استفاده در محل یا بافت هدف هستند در نتیجه به حامل نیاز دارند تا سالم به محل موردنظر برسند [۷]. از مهم‌ترین کاربردهای میکروحباب‌ها استفاده به عنوان حامل دارو یا ژن است که رهایش دارو را با محرک فراصوت انجام می‌دهد بدین صورت که دارو در درون، بیرون یا در پوسته بارگذاری می‌شود، سپس میکروحباب حامل دارو پس از رسیدن به بافت هدف، با استفاده از امواج فراصوت منفجر شده، دارو یا ژن در آن محل آزاد می‌شود. میکروحباب‌های ساخته شده با هسته PFP و پوسته لپیدی با داروی (bFGF) (Basic Fibroblast Growth Factor) در کنار استفاده از امواج فراصوت برای درمان بیماری کلیوی دیابتی (Diabetic Nephropathy) مورد استفاده قرار گرفته است که نتایج نشان داد که این روش نسبت به استفاده از داروی bFGF به طور موثرتری پیشرفت بیماری را به تأخیر می‌اندازد [۲۳].

۶-۲ تصویربرداری (Imaging)

تصویربرداری برای تشخیص زودهنگام بیماری‌هایی مانند سرطان، التهاب روده و غیره و انتخاب روش‌های درمانی بهینه کاملاً حیاتی است. با این حال، هر روش تصویربرداری محدودیت‌های ذاتی خود را دارد؛ از جمله حساسیت نسبتاً کم تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI)، وضوح پایین سونوگرافی و وضوح فضایی کم تصویربرداری نوری [۲۱]. میکروحباب‌ها به دلیل دارا بودن هسته‌ی گازی، دارای امپدانس صوتی متفاوتی با

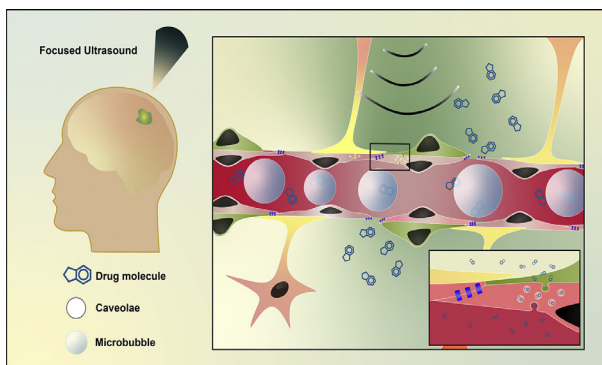


شکل ۱۰ نانوذرات مورد استفاده (طلا (AuNP)، آهن (MNP)، نقاط کوانتوم (QD)) برای تصویربرداری چندگانه [۲۴].



شکل ۱۱ فعال شدن امولسیون با قابلیت تغییر فاز دارای نانوذرات آهن بارگذاری شده با پاکلیتاکسل به همراه کوپلیمر PLGA-PEG با هسته PFH توسط گرما (تصویر چپ) و تابش نور لیزر (تصویر راست) [۲۱].

می‌شوند تا در محل لخته خون تجمع پیدا کنند. سپس با اعمال فراصوت به آن محل، میکروحباب‌ها منفجر شده، با تنش مکانیکی حاصل، لخته‌های خون حل شده و جریان خون بازیابی می‌شود (شکل ۱۳). در پژوهشی، برای حذف لخته خون از نانوامولسیون با قابلیت تغییر فاز با هسته PFH و پوسته PLGA به همراه نانوذرات آهن به همراه پپتید CREKA استفاده کرده‌اند و موفقیت این روش را با LIFU نشان داده‌اند (شکل ۱۴-ب) [۳۰]. وقتی نانوامولسیون در معرض امواج LIFU قرار می‌گیرد، نمونه‌ای که دارای PFH است، با گذشت زمان تشکیل میکروحباب داده و دمای نانوامولسیون نیز افزایش می‌یابد در حالی که در نمونه‌ی بدون PFH تغییرات دمایی خاصی مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۴-الف). همچنین علایم بازگشتی و میزان حذف لخته خون در نمونه‌ی دارای PFH نسبت به نمونه‌ی بدون PFH بیشتر است (شکل ۱۴-ج و د).



شکل ۱۲ استفاده از میکروحباب و فراصوت به منظور عبور دارو از سد خونی مغزی [۲۸].

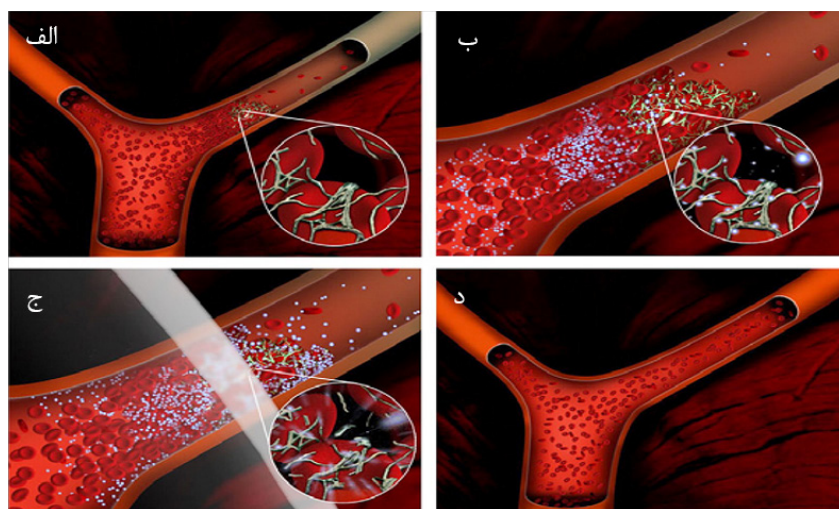
با هسته PFH که نانوذرات آهن بر روی آن بارگذاری شده، برای درمان سرطان پستان مورد استفاده قرار گرفته است که قابلیت رهایش دارو با گرما، لیزر و فراصوت دارد (شکل ۱۱) [۲۱].

۳-۶ بهبود تراوایی غشای سلولی

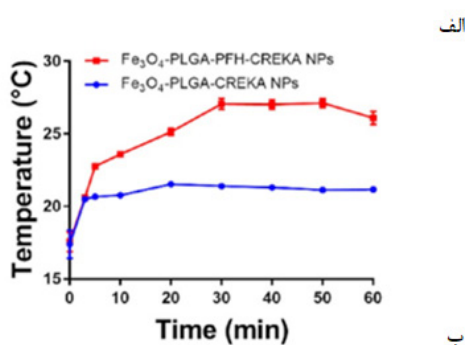
استفاده از میکروحباب‌ها و فراصوت بر تراوایی غشای سلولی موثر است بنابراین از میکروحباب‌ها برای دارورسانی به بافت‌هایی که امکان دارورسانی مستقیم وجود ندارد نیز استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال با استفاده از میکروحباب‌ها می‌توان از سد خونی مغزی عبور کرد. سد خونی مغزی از ورود همه داروهای درشت مولکول و بیش از ۹۸٪ از داروهای کوچک مولکول به مغز جلوگیری می‌کند [۲۷]. با توجه به شکل ۱۲، داروها قادر به ورود به سلول‌های مغزی نیستند ولی با استفاده از امواج فراصوت که منجر به بهبود تراوایی غشای سلولی می‌شود، دارو می‌تواند وارد سلول‌های مغزی شود [۲۷]. ترکیب میکروحباب‌های با هسته SF6 با متوسط اندازه ۲/۵ میکرون، با داروی سیتارابین (Cytarabine) برای عبور از سد خونی مغزی به منظور بهبود انسداد سامانه عصبی مرکزی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۷].

۴-۶ حذف لخته خون

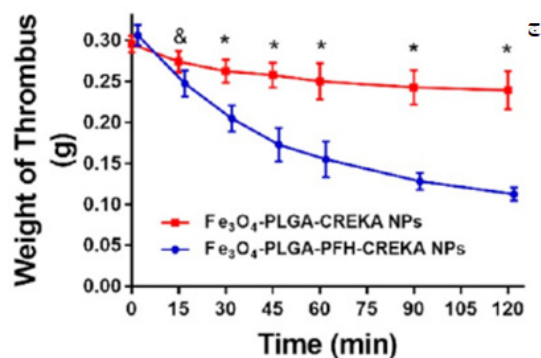
میکروحباب‌ها آستانه حفره‌زایی را پایین می‌آورند که در نتیجه با اعمال فراصوت در کنار میکروحباب‌ها، می‌توان به صورت تقریباً بی‌خطری لخته‌های خون را حل کرده، جریان خون را بازیابی کرد [۲۹]. بدین نحو که میکروحباب‌های هدفمند به جریان خون تزریق



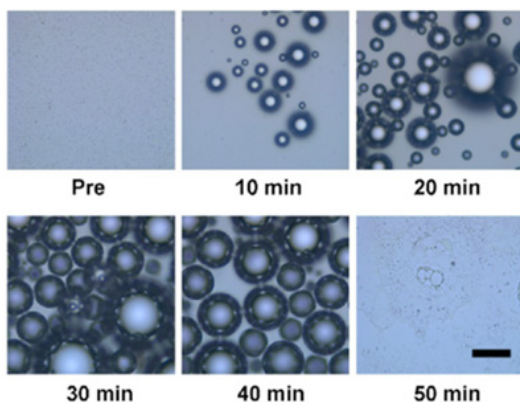
شکل ۱۳ استفاده از میکروحباب و فراصوت برای حل کردن لخته خون [۲۹]. الف: لخته خون در رگ تشکیل شده است. ب: میکروحباب‌های هدفمند تزریق شده به محل لخته خون می‌رسند. ج: به موضع لخته خون فراصوت اعمال می‌شود. د: جریان خون بازایی می‌شود.



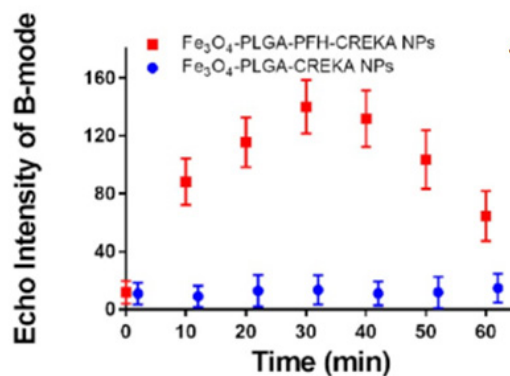
الف



ب



ب



د

شکل ۱۴ تابش LIFU به نانوامولسیون با قابلیت تغییر فاز با هسته PFH و پوسته PLGA به همراه نانوذرات آهن به همراه پپتید CREKA؛ الف: تغییرات دما بر حسب زمان، ب: تصویر میکروسکوپ نوری از تشکیل میکروحباب در زمان‌های مختلف (نوار مقیاس μm ۵۰)، ج: میزان حذف لخته خون بر حسب زمان تابش و د: شدت علایم بازگشتی در زمان‌های مختلف [۳۰].

۷ نتیجه گیری

مطالعات تحقیقاتی و کلینیکی در زمینه میکروحباب‌ها و کاربرد آن در پزشکی به سرعت در حال گسترش است. میکروحباب‌ها به عنوان عامل دارورسانی و تصویربرداری پاسخگو به فراصوت مطرح است که ویژگی‌های بی نظیری دارد. اما در کنار این ویژگی‌های خاص، به علت نوظهور بودن، مجهولات زیادی همچنان مشاهده می‌شود. با وجود این که داروهای تجاری اندکی بر پایه میکروحباب به بازار راه پیدا کرده‌اند ولی مهم‌ترین چالش میکروحباب‌ها را می‌توان زمان‌گردش نسبتاً پایین این ذرات عنوان کرد. هرچند که با استفاده از

پوسته‌های پلیمری پیشرفت‌هایی در این زمینه حاصل شده است ولی پوسته‌های پلیمری مشکل پاسخگویی به فراصوت در شدت‌های پایین را دارند که باید با بهبود ساختار میکروحباب‌ها بر این چالش نیز غلبه شود.

میکروحباب‌ها با توجه به ویژگی‌های بسیار مطلوبشان، یکی از موضوعات تحقیقات گسترده در آینده خواهد بود و دور نیست که این عامل، به صورت گسترده در بیمارستان‌ها برای درمان بسیاری از بیماری‌ها از جمله بیماری‌های قلبی، عصبی، سرطان، التهاب روده و غیره مورد استفاده قرار بگیرد.

مراجع

- Amreddy N., Babu A., Muralidharan R., Panneerselvam J., Srivastava A., Ahmed R., Mehta M., Munshi A. Ramesh R., Recent Advances in Nanoparticle-Based Cancer Drug and Gene Delivery, Elsevier, United States, **2018**.
- Azagheswari B.K., Padma S. Priya S.P., A Review on Microcapsules, *Global Journal of Pharmacology*, 9, 28-39, **2015**.
- Ye C. Chi H., A Review of Recent Progress in Drug and Protein Encapsulation: Approaches, Applications and Challenges, *Materials Science and Engineering: C*, 83, 233-246, **2018**.
- Hosseini-zade M.-J., An Overview of the Most Important Mechanisms and Systems of Targeted Drug Delivery, *Scientific Journal Management System*, 6, 17-28, **2016**.
- Sirsi S. Borden M., Microbubble Compositions, Properties and Biomedical Applications, Bubble Science, *Engineering & Technology*, 1, 3-17, **2009**.
- Liu H.-L., Fan C.-H., Ting C.-Y. Yeh C.-K., Combining Microbubbles and Ultrasound for Drug Delivery to Brain Tumors: Current Progress and Overview, *Theranostics*, 4, 432, **2014**.
- Bettinger T. Tranquart F., Design of Microbubbles for Gene/Drug Delivery, Springer, United States, **2016**.
- Xiong X., Zhao F., Shi M., Yang H. Liu Y., Polymeric Microbubbles for Ultrasonic Molecular Imaging and Targeted Therapeutics, Journal of Biomaterials Science, *Polymer Edition*, 22, 417-428, **2011**.
- Hoff L., Sontum P.C. Hovem J.M., Oscillations of Polymeric Microbubbles: Effect of the Encapsulating Shell, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 107, 2272-2280, **2000**.
- Duarte A.R.C., Ünal B., Mano J.o.F., Reis R.L. Jensen K.F., Microfluidic Production of Perfluorocarbon-Alginate Core-Shell Microparticles for Ultrasound Therapeutic Applications, *Langmuir*, 30, 12391-12399, **2014**.
- Lin H., Chen J. Chen C., A Novel Technology: Microfluidic Devices for Microbubble Ultrasound Contrast Agent Generation, *Medical & Biological Engineering & Computing*, 54, 1317-1330, **2016**.
- Tinkov S., Bekeredjian R., Winter G. Coester C., Microbubbles as Ultrasound Triggered Drug Carriers, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98, 1935-1961, **2009**.
- Cao Y., Chen Y., Yu T., Guo Y., Liu F., Yao Y., Li P., Wang D., Wang Z. Chen Y., Drug Release from Phase-Changeable Nanodroplets Triggered by Low-Intensity Focused Ultrasound, *Theranostics*, 8, 1327, **2018**.
- Seo M. Matsuura N., Direct Incorporation of Lipophilic Nanoparticles into Monodisperse Perfluorocarbon Nanodroplets via Solvent Dissolution from Microfluidic-Generated Precursor Microdroplets, *Langmuir*, 30, 12465-12473, **2014**.
- Ibsen S., Schutt C.E. Esener S., Microbubble-Mediated Ultrasound Therapy: a Review of Its Potential in Cancer Treatment, Drug design, *Development and Therapy*, 7, 375, **2013**.
- Eisenbrey J., Burstein O.M., Kambhampati R., Forsberg F., Liu J.-B. Wheatley M., Development and Optimization of a Doxorubicin Loaded Poly (Lactic Acid) Contrast Agent for Ultrasound Directed Drug Delivery, *Journal of Controlled Release*, 143, 38-44, **2010**.
- Eisenbrey J., Huang P., Hsu J. Wheatley M., Ultrasound Triggered Cell Death in Vitro with Doxorubicin Loaded Poly Lactic-Acid Contrast Agents, *Ultrasonics*, 49, 628-633, **2009**.
- Liu J., Shang T., Wang F., Cao Y., Hao L., Ren J., Ran H., Wang Z., Li P. Du Z., Low-Intensity Focused Ultrasound (LIFU)-Induced Acoustic Droplet Vaporization in Phase-Transition Perfluoropentane Nanodroplets Modified by Folate for Ultrasound Molecular Imaging, *International Journal of Nanomedicine*, 12, 911, **2017**.
- Li D.S., Yoon S.J., Pelivanov I., Frenz M., O'Donnell M. Pozzo L.D., Polypyrrole-Coated Perfluorocarbon Nanoemulsions as a Sono-Photoacoustic Contrast Agent, *Nano letters*, 17, 6184-6194, **2017**.
- Rapoport N., Nam K.-H., Gupta R., Gao Z., Mohan P., Payne A., Todd N., Liu X., Kim T. Shea J., Ultrasound-Mediated Tumor Imaging and Nanotherapy Using Drug Loaded, Block Copolymer Stabilized Perfluorocarbon Nanoemulsions, *Journal of Controlled Release*, 153, 4-15, **2011**.
- Guo Y., Wang X.-Y., Chen Y.-L., Liu F.-Q., Tan M.-X., Ao M., Yu J.-H., Ran H.-t. Wang Z.-X., A Light-Controllable Specific Drug Delivery Nanoplatfor for Targeted Bimodal Imaging-Guided Photothermal/Chemo Synergistic Cancer Therapy, *Acta Biomaterialia*, 80, 308-326, **2018**.
- Zhong Q., Yoon B.C., Aryal M., Wang J.B., Ilovitsh T., Baikoghli M., Hosseini-Nassab N., Karthik A., Cheng R. Ferrara K., Polymeric Perfluorocarbon Nanoemulsions Are Ultrasound-Activated Wireless Drug Infusion Catheters, *Biomaterials*, 206, 73-86, **2019**.
- Sheng W.-S., Xu H.-L., Zheng L., Zhuang Y.-D., Jiao L.-Z., Zhou J.-F., ZhuGe D.-L., Chi T.-T., Zhao Y.-Z. Lan L., Intrarenal Delivery of bFGF-Loaded Liposome under Guiding of Ultrasound-Targeted Microbubble Destruction Prevent Diabet-

- ic Nephropathy Through Inhibition of Inflammation, Artificial cells, *Nanomedicine, and Biotechnology*, 46, 373-385, **2018**.
24. Teraphongphom N., Chhour P., Eisenbrey J.R., Naha P.C., Witschey W.R., Opanant B., Jablonowski L., Cormode D.P. Wheatley M.A., Nanoparticle Loaded Polymeric Microbubbles as Contrast Agents for Multimodal Imaging, *Langmuir*, 31, 11858-11867, **2015**.
25. Li Y., Zhang X., Luo W., Wang D., Yang L., Wang J., Zhang L., Zhang S., Luo S. Wang Y., Dual-Functionalized Nanoparticles Loaded Microbubbles for Enhancement of Drug Uptake, *Ultrasonics*, 87, 82-90, **2018**.
26. Huebsch N., Kearney C.J., Zhao X., Kim J., Cezar C.A., Suo Z. Mooney D.J., Ultrasound-Triggered Disruption and Self-Healing of Reversibly Cross-Linked Hydrogels for Drug Delivery and Enhanced Chemotherapy, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111, 9762-9767, **2014**.
27. Xi X.-P., Zong Y.-J., Ji Y.-H., Wang B. Liu H.-S., Experiment Research of Focused Ultrasound Combined with Drug and Microbubble for Treatment of Central Nervous System Leukemia, *Oncotarget*, 9, 5424, **2018**.
28. Meng Y., Pople C.B., Lea-Banks H., Abrahao A., Davidson B., Suppiah S., Vecchio L.M., Samuel N., Mahmud F. Hynynen K., Safety and Efficacy of Focused Ultrasound Induced Blood-Brain Barrier Opening, an Integrative Review of Animal and Human Studies, *Journal of Controlled Release*, **2019**.
29. Unger E., Porter T., Lindner J. Grayburn P., Cardiovascular Drug Delivery with Ultrasound and Microbubbles, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 72, 110-126, **2014**.
30. Zhong Y., Zhang Y., Xu J., Zhou J., Liu J., Ye M., Zhang L., Qiao B., Wang Z.-g. Ran H.-t., Low-Intensity Focused Ultrasound-Responsive Phase-Transitional Nanoparticles for Thrombolysis without Vascular Damage: A Synergistic Non-Pharmaceutical Strategy, *ACS nano*, 13, 3387-3403, **2019**.

واژه‌های کلیدی:

جریان کششی
گرانروی کششی
روش‌های اندازه‌گیری

مروری بر روش‌های اندازه‌گیری گرانروی کششی در سیالات پلیمری

زهرا خوبی آرانی*

۱ تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده ...

جریان کششی در بسیاری از فرایندهای شکل‌دهی پلیمرها مانند دمش فیلم، ریسندگی الیاف، قالب‌گیری دمشی و جریان‌های انقباضی نقش مهمی دارد. هم‌چنین، این جریان در شناسایی ساختارهای پلیمری برای مثال شاخه‌ای شدن، از قابلیت‌های منحصربه‌فردی در مقایسه با جریان برشی برخوردار است. از این رو، اطلاع از مشخصات سیالات پلیمری در جریان‌های کششی می‌تواند هم در صنعت و هم در تحقیقات دانشگاهی ارزشمند باشد. در این مطالعه، ابتدا مفاهیم مربوط به این جریان مانند انواع جریان کششی، کرنش کششی و انواع رفتار سیالات پلیمری در میدان‌های کششی مرور می‌شود. سپس، اصول روش‌های مختلف اندازه‌گیری گرانروی کششی یک بعدی برای سیالات پلیمری مانند روش کشش همگن، رئومتر کششی میزنر، رئومترهای کشش مذاب با غلتک‌های چرخان، رئومتر کشش رشته و رئومتر کششی شکست موئینه معرفی و مزایا و معایب هر کدام بیان می‌شوند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khoubi@sut.ac.ir

۱ مقدمه

در برخی از فرایندهای شکل دهی پلیمرها مانند قالب گیری دمشی، ریسندگی الیاف و دمش فیلم، جریان کششی از نقشی اساسی برخوردار است. هم چنین، اگرچه جریان اصلی اعمال شده در انواعی از فرایندها، برشی است، اما کاهش سطح مقطع منجر به القای جریان کششی شده، در نتیجه تلفیقی از هر دو جریان بر سیالات پلیمری اعمال می شود. برای مثال، در انقباض های ناگهانی دریچه قالب (Gate) در قالب گیری تزریقی، گرادیان سرعت به موازات جهت جریان ایجاد می شود. در این شرایط، جریان تا حدودی از نوع کششی بوده و حتی ممکن است جریان غالب باشد [۱-۳]. از آنجایی که جریان کششی می تواند به شدت زنجیرهای پلیمری را آرایش داده، تغییرات شکل فضایی تا حدودی در محصول نهایی باقی می ماند. حضور این جریان در فرایندهای شکل دهی به صورت قابل توجهی بر خواص محصول نهایی اثرگذار است [۴]. از این رو، بهینه سازی شرایط فرایند، نیازمند اندازه گیری صحیح توابع موادی در جریان کششی است [۵]. صرف نظر از کاربردهای مستقیم و غیرمستقیم این جریان در فرایندهای شکل دهی، رفتار کششی به ساختار مولکولی برای مثال وزن مولکولی و توزیع آن، میزان شاخه ای بودن و ماهیت و استحکام فصل مشترک در آلیاژهای پلیمری بسیار حساس است. به همین دلیل، اطلاعات ارزشمند و منحصر به فردی در توصیف ساختار برخی از پلیمرها مانند پلیمرهای شاخه ای با این نوع جریان حاصل می شود که جریان های برشی در این زمینه از قابلیت بسیار کمتری برخوردارند [۶].

۱، ۳. در این مطالعه، ابتدا انواع جریان های کششی معرفی شده، پس از تعریف کرنش مربوط به جریان

کششی، رفتارهای مختلف سیالات پلیمری در میدان های کششی بررسی می شود و در پایان، روش های مختلف اندازه گیری گرانیروی کششی یک بعدی برای سیالات پلیمری از ابتدا تاکنون مرور می شوند.

۲ انواع جریان های کششی

سه نوع اصلی جریان کششی عبارتند از: یک بعدی، دوبعدی و صفحه ای [۷]. طرح واره ای از این سه میدان در شکل ۱ نشان داده شده است.

در صورتی که جریان کششی یک بعدی که جریان کششی ساده نیز نامیده می شود، به ماده ای تراکم ناپذیر در مختصات کارتزین (x, y, z) اعمال شود، نمونه در جهت x با نرخ ثابت کشیده و در هر دو جهت y و z با نرخ یکسان منقبض می شود. در این حالت، معادلات سرعت (V_x, V_y, V_z) عبارتند از:

$$V_x = \dot{\epsilon} x, V_y = -\dot{\epsilon} y/2, V_z = -\dot{\epsilon} z/2 \quad (1)$$

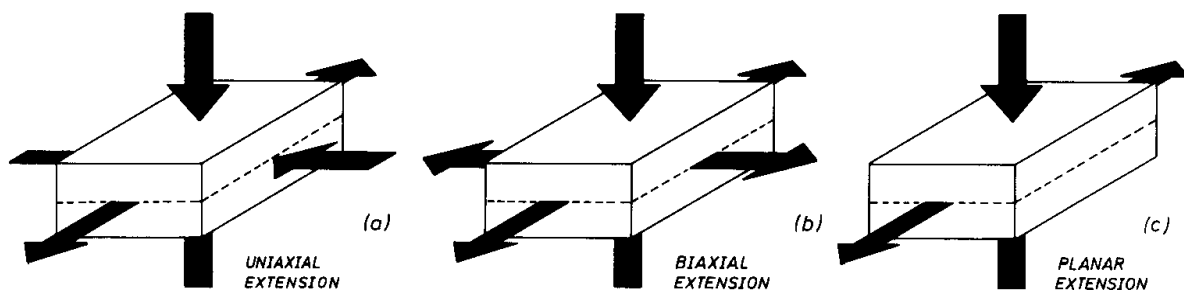
در روابط فوق، $\dot{\epsilon}$ نرخ کشش و مقدار مثبتی است که با $\partial V_x / \partial x$ برابر است. توزیع تنش نیز با معادلات زیر توصیف می شود:

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \sigma_{xx} - \sigma_{zz} = \dot{\epsilon} \eta_e (\dot{\epsilon}) \quad (2)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0 \quad (3)$$

در معادله فوق، η_e گرانیروی کششی یک بعدی و معمولاً تابع نرخ کرنش کششی $(\dot{\epsilon})$ است. این وابستگی در سیالات مختلف پلیمری متفاوت است که در بخش های بعدی بررسی می شود.

اعمال میدان کششی دوبعدی در دو جهت x و y با نرخ یکسان $\dot{\epsilon}$ به سیالی تراکم ناپذیر، منجر به تراکم در



شکل ۱ سه نوع اصلی جریان کششی به ترتیب از چپ: (a) یک بعدی، (b) دو بعدی و (c) صفحه ای [۷]

برای محاسبه تنش، نیرو باید به سطح مقطع واقعی نمونه (A) و نه مقدار اولیه آن (A_0) تقسیم شود. هم‌چنین، در این جریان، نوع متداول کرنش یعنی کرنش کوشی (Cauchy) با کرنش هنکی (Hencky) جایگزین می‌شود. کرنش کوشی ($\dot{\epsilon}$) که کرنش اسمی یا مهندسی نیز نامیده می‌شود، برای تغییر شکل‌های کوچک معتبر است و با رابطه $\epsilon = (L - L_0)/L_0$ محاسبه می‌شود که L_0 و L به ترتیب طول اولیه و طول نهایی نمونه است. اما کرنش هنکی ($\dot{\epsilon}_H$) که به عنوان کرنش طبیعی یا واقعی شناخته می‌شود، در همه کاربردها و زمینه‌های تحقیقاتی پلیمرها که تغییر شکل‌های کششی بزرگ ($\Delta L \gg L_0$) اعمال می‌شود، مانند خواص مکانیکی لاستیک‌ها استفاده می‌شود. کرنش تفاضلی هنکی ($d\dot{\epsilon}_H$) را می‌توان با تقسیم تغییر طول (dL) به طول واقعی و نه طول اولیه محاسبه کرد:

$$d\epsilon_H = dL/L \quad (9)$$

$$\epsilon_H = \int_{L_0}^L d\epsilon_H = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln\lambda \quad (10)$$

در رابطه فوق، $\lambda = L/L_0$ نسبت کشش است. در تغییر شکل‌های کوچک، $A \approx A_0$ و $\epsilon_H \approx \epsilon$ و همان‌طور که انتظار می‌رود، تعاریف مربوط به هندسه ثابت نمونه در طول تغییر شکل معتبر است.

نرخ کشش هنکی ($\dot{\epsilon}_H$) با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$(11)$$

$$\dot{\epsilon}_H = (d\epsilon_H)/dt = (d[\ln(L/L_0)])/dt = 1/L \cdot dL/dt = V/L$$

در رابطه فوق، V سرعت کشش است. بر اساس این رابطه، اگر نمونه در جریان کششی یک‌بعدی با نرخ ثابتی در زمان t کشیده شود، با انتگرال‌گیری می‌توان کرنش هنکی (ϵ_H) را محاسبه کرد:

$$\ln(L/L_0) = \dot{\epsilon}_H t = \epsilon_H(t) \quad (12)$$

که L طول نمونه در زمان t است. بنابراین، در جریان کششی یکنواخت پایا، لازم است طول به صورت توانی افزایش یابد تا نرخ کشش به صورت ثابت حفظ شود:

$$L = L_0 \exp(\dot{\epsilon}_H t) \quad (13)$$

اگر حجم ماده ثابت باشد ($A_0 L_0 = AL$)، می‌توان با استفاده از رابطه زیر، مساحت را در هر زمان محاسبه

جهت سوم (z) می‌شود. معادلات سرعت در این نوع جریان عبارتند از:

$$V_x = \dot{\epsilon} x, V_y = \dot{\epsilon} y, V_z = -2\dot{\epsilon} z \quad (4)$$

این نوع کشش، معادل با کشیدن صفحه‌ای نازک در دو جهت عمود بر هم به صورت هم‌زمان است که با کاهش ضخامت صفحه همراه است. میدان تنش در این جریان دوبعدی عبارت است از:

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = \sigma_{zz} - \sigma_{yy} = -\dot{\epsilon} \eta_{eb}(\dot{\epsilon}) \quad (5)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0 \quad (6)$$

در معادله فوق، η_{eb} گرانیروی کششی دوبعدی است. می‌توان نشان داد که $\eta_{eb}(\dot{\epsilon}) = 2\eta_e(-2\dot{\epsilon})$.

در نوع سوم جریان کششی یعنی صفحه‌ای، نمونه در جهت x با نرخ ثابت $\dot{\epsilon}$ به نحوی کشیده می‌شود که بدون تغییر طول در جهت y ، در بعد سوم با همان نرخ منقبض شود. این جریان معادل با کشش یک صفحه نازک مسطح فقط در یک جهت (x) است که انقباض در جهت ضخامت (جهت z) رخ داده، اما عرض صفحه (جهت y) تغییر نمی‌کند. در این جریان، معادلات سرعت و گرانیروی کششی صفحه‌ای (η_{ep}) به ترتیب عبارتند از:

$$V_x = \dot{\epsilon} x, V_y = 0, V_z = -\dot{\epsilon} z \quad (7)$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{zz} = \dot{\epsilon} \eta_{ep}(\dot{\epsilon}) \quad (8)$$

از لحاظ تجربی غالباً دستیابی به حالت پایدار در معادلات فوق امکان‌پذیر نیست و در این شرایط معمولاً از گرانیروی کششی گذرا $\eta(t, \dot{\epsilon})$ استفاده می‌شود. زمانی که خواص جریان کششی مذاب‌های پلیمری مورد توجه است، متداول‌ترین نوع جریان بررسی می‌شود که میدان کششی یک‌بعدی است [7-8]. در این مطالعه نیز تمرکز بر این نوع جریان کششی است.

۳ کرنش کششی

تغییر شکل‌های کششی معمولاً بسیار بزرگ هستند و تعاریف تنش، کرنش و نرخ کرنش در آن‌ها در مقایسه با ازدیاد طول‌های کوچک متفاوت است. در این موارد لازم است کرنش و تنش را با در نظر گرفتن ثابت بودن حجم ماده، به هندسه واقعی آن مرتبط کرد، برای مثال

کرد [۹-۱۰]:

$$A = A_0 \exp(-\dot{\epsilon}_H t) \quad (14)$$

۴ رفتار سیالات پلیمری در میدان های کششی

به طور کلی، سیالات پلیمری ممکن است سه نوع رفتار در میدان های کششی نشان دهند که این امر با تغییرات گرانروی کششی در برابر نرخ کشش رهگیری می شود: (۱) گرانروی کششی، مستقل از نرخ جریان کششی است. این مواد به عنوان مواد تروتونی (Troutonian) و گرانروی آن ها غالباً به عنوان گرانروی تروتونی شناخته می شود. هم چنین، نسبت گرانروی کششی به گرانروی برشی (η_p)، نسبت تروتون (T_r) نامیده می شود [۸]:

$$T_r = \eta_e(\dot{\epsilon}) / \eta_s(\dot{\gamma}) \quad (15)$$

در معادله فوق، $\dot{\gamma}$ نرخ برش است. از آن جایی که نسبت تراتون به نرخ کشش و نرخ برش (هر دو) وابسته است، انتخاب این مقادیر ممکن است با ابهام همراه باشد. با استفاده از رابطه $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$ می توان به تخمینی صحیح و بدون ابهام دست یافت.

برخی از محققان بر این باورند که نسبت تراتون در سیالات غیرکشسان و همسانگرد (Isotropic)، برای همه مقادیر نرخ کشش و نرخ برش برابر با سه بوده، هرگونه انحراف از آن می تواند گرانروکشسان بودن رفتار ماده را توصیف کند [۷]. در محلول ها و مذاب های پلیمری، معمولاً نسبت تراتون در نرخ های تغییر شکل متوسط و بزرگ تر، از سه بیشتر [۸] و در نرخ های کرنش خیلی کم (کمتر از 1 s^{-1})، به ندرت با سه متفاوت است [۱۱]. البته اکثر مذاب های پلیمری برای مثال: پلی (متیل متاکریلات) (PMMA)، پلی استایرن (PS)، پلی (اتیلن ترفتالات) (PET) و پلی کربنات (PC) در میدان های کششی رفتار تروتونی نشان می دهند [۱۲].

همان طور که بیان شد، رفتار تروتونی در جریان کششی، معادل رفتار نیوتونی در جریان برشی است و به صورت مشابه، رفتار غیر تروتونی معادل با رفتار غیر نیوتونی است که خود به دو دسته زیر تقسیم می شود:

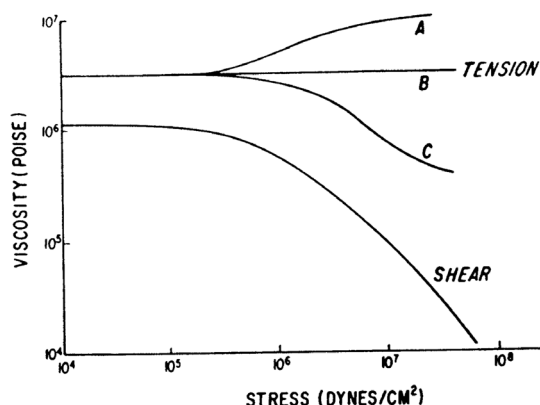
(۲) گرانروی کششی با افزایش تنش کششی یا افزایش نرخ کرنش افزایش می یابد. این رفتار به عنوان سخت شدن کششی (Tension Stiffening or Strain Hardening) یا کشش شدن کششی (or Tension Thickening) شناخته شده، با تغلیظ شدن برشی (Shear Thickening) یا رفتار دیلاتانت (Dilatant)

در جریان برشی معادل است.

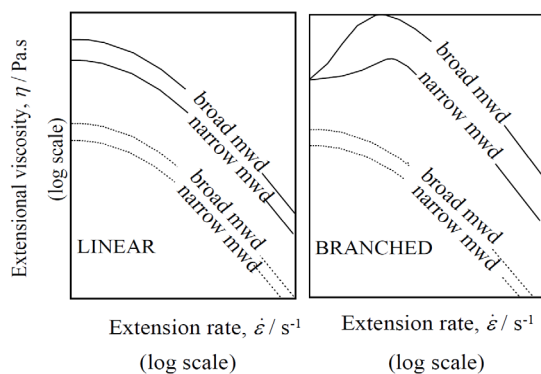
(۳) گرانروی کششی با افزایش تنش کششی یا افزایش نرخ کرنش کاهش می یابد. این رفتار به عنوان رقیق شدن کششی (Tension Thinning) شناخته شده، با رقیق شدن برشی (Shear Thinning) یا رفتار شبه پلاستیک (Pseudoplasticity) در جریان برشی معادل است.

معمولاً سیالات پلیمری با اعمال میدان های برشی در نرخ های کرنش متوسط، به صورت شبه پلاستیک رفتار می کنند. طرح واره ای از این عملکرد همراه با سه رفتار مشاهده شده در میدان های کششی در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۳].

ممکن است همیشه مشاهده و تمایز دقیق میان سه رفتار فوق، امکان پذیر نباشد. این امر به نوع پلیمر، وزن مولکولی و توزیع آن، حضور شاخه های جانبی و مقدار و شرایط تغییر شکل (برای مثال دما و نرخ کشش) بستگی دارد [۱۱]. مشاهده شده است که پلی الفین های خطی مانند پلی اتیلن با چگالی زیاد (HDPE) و پلی پروپیلن (PP)، بر خلاف پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE)، با اعمال تنش کششی زیاد یا نرخ جریان کششی زیاد رفتار رقیق شدن کششی نشان می دهند. رفتار کششی نمونه ای از LDPE در دمای 150°C در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۴]. در حالی که بالای مقدار بحرانی نرخ کشش، گرانروی برشی به صورت پیوسته کاهش می یابد (رفتار شبه پلاستیک)، اما گرانروی کششی ابتدا افزایش



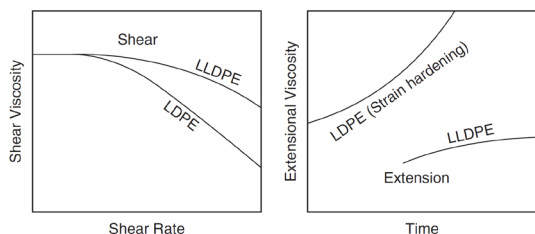
شکل ۲ انواع وابستگی گرانروی کششی سیالات پلیمری به تنش کششی: تغلیظ شدن کششی (A)، تروتونی (B) و رقیق شدن کششی (C) همراه با رفتار متداول آن ها در میدان های برشی [۱۳]



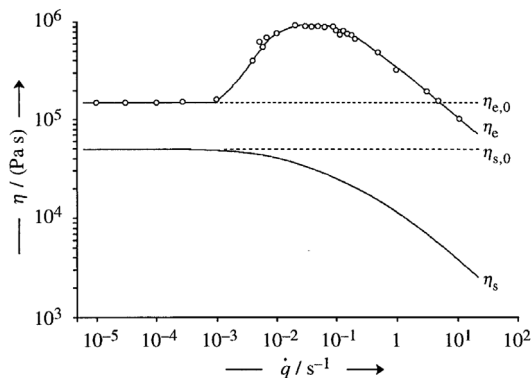
شکل ۵ مقایسه اثر شاخه‌ای شدن و توزیع وزن مولکولی بر گرانروی کششی مذاب‌های پلیمری [۱۵]

اهمیت رفتار کششی صرف‌نظر از فرایندهای شکل‌دهی، کمک به تمایز رفتار دو پلیمری است که ممکن است در جریان برشی یکسان عمل کنند [۷]. برای مثال، پلی اتیلن خطی با چگالی کم (LLDPE) در مقایسه با LDPE که شاخه‌ای است در جریان برشی سفت‌تر (Stiffer)، اما در جریان کششی نرم‌تر عمل می‌کند (شکل ۶). در کشش، زنجیرهای خطی LLDPE بدون ایجاد گره خوردگی، می‌لغزند، اما شاخه‌های بلند در زنجیرهای LDPE مقاومت بسیار بیشتری را ایجاد می‌کنند [۱۶].

همان‌طور که بیان شد، تغییر شرایط فرایند نیز ممکن است بر نوع رفتار پلیمر در جریان کششی اثرگذار باشد. برای مثال، افزایش نرخ کرنش در دمای ثابت ممکن است رفتار کششی را از رقیق‌شونده به غلیظ‌شونده تغییر دهد. این رفتار برای PS (شکل ۷) و LDPE در دمای ثابت مشاهده شده است [۱۷].

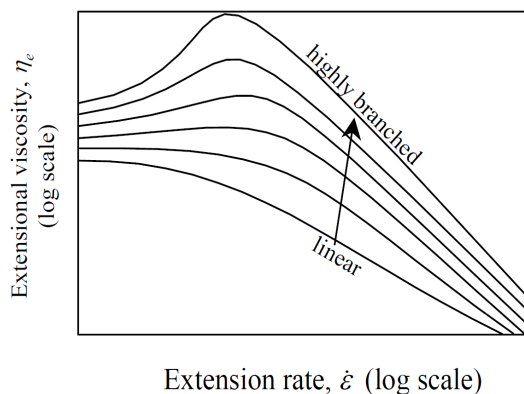


شکل ۶ طرح‌واره‌ای از رفتار LLDPE و LDPE در میدان‌های کششی (راست) و برشی (چپ) [۱۶]



شکل ۳ تابعیت گرانروی کششی یک بعدی (η_e) به نرخ کشش ($\dot{q} = \dot{\epsilon}$) و همچنین تابعیت گرانروی برشی (η_s) به نرخ برش ($\dot{q} = \dot{\gamma}$) برای LDPE در دمای 150°C . گرانروی در نرخ برش صفر ($\eta_{s,0}$ و $\eta_{e,0}$) برای هر دو جریان نیز نشان داده شده است [۱۴].

یافته و با افزایش بیشتر نرخ کشش، پس از عبور از بیشینه، روند نزولی نشان می‌دهد. در واقع با افزایش کسر شاخه‌های بلند، میزان بیشینه گرانروی کششی افزایش می‌یابد، شکل ۴. این رفتار نشان‌دهنده اثر قوی گره‌خوردگی بر گرانروی کششی است و شاخه‌های بلند با ایجاد گره‌خوردگی، مانع از آرایش مجدد زنجیرها می‌شوند. نکته جالب توجه این است که مشاهده این بیشینه، مستقل از حضور شاخه‌های کوتاه بوده، زنجیرهای خطی با توزیع وزن مولکولی پهن بر خلاف زنجیرهای شاخه‌ای، رفتار رقیق‌شدن کششی نشان می‌دهند (شکل ۵) [۱۵-۱۴].



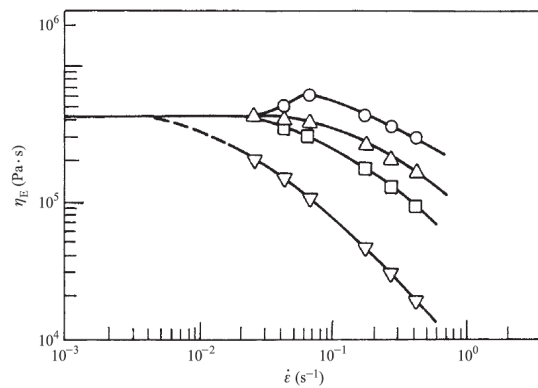
شکل ۴ اثر شاخه‌ای شدن بر گرانروی کششی مذاب‌های پلیمری [۱۵]

کافی سریع بازیابی شده، در نتیجه ماده هنوز همسانگرد بوده، رفتار پایا مشاهده می شود. اما در نرخ های کرنش بیشتر و مخصوصاً در دماهای نسبتاً کم، تغییر شکل، دیگر نمی تواند کاملاً گرانرو در نظر گرفته شود. بنابراین انتقال از رفتار گرانرو به گرانروکشسان رخ داده، ماده ظرفیت خود را برای تحمل تغییر شکل های غیرقابل برگشت از دست می دهد. در نتیجه، با تجمع مقدار قابل توجهی از تغییر شکل های برگشت پذیر و تمایل پلیمر برای منقبض شدن، مقاومت در برابر جریان، افزایش یافته، رفتار تغلیظ شدن کششی مشاهده می شود. البته ممکن است پس از این افزایش گرانروی، با افزایش بیشتر نرخ کرنش، ساختار شبکه مانند تخریب شده، مولکول ها هماهنگ با یکدیگر آرایش یافته، نتیجتاً با کاهش گرانروی کششی، رفتار رقیق شدن کششی بروز کند [۱۱].

برای پایداری برخی از فرایندهای پلیمری مانند ریسندگی الیاف مطلوب است که گرانروی کششی با نرخ کشش افزایش یابد. اگر به دلیلی نقطه وضعی در لیف ایجاد شود که منجر به کاهش سطح مقطع لیف و نازک شدن آن شود، قانون پیوستگی ایجاب می کند این بخش نسبت به بقیه لیف با سرعت بیشتری حرکت کند. در نتیجه، نرخ کرنش کششی در آن بیشتر خواهد بود. اگر رفتار پلیمر در میدان کششی از نوع رقیق شونده باشد، با کاهش مقاومت در برابر کشش و شتاب حرکت، این بخش نازک تر شده، در نهایت ممکن است بشکند. اما اگر سیال پلیمری در اثر کشش به صورت تغلیظ شونده عمل کند، با افزایش مقاومت در بخش نازک تر لیف، سرعت جریان کاهش و در نتیجه قطر لیف افزایش می یابد. در این مورد، حتی می توان انتظار داشت که قطر در محل نقص، به قطر مابقی لیف برسد. بنابراین، غلیظ شدن در اثر تنش، خاصیت پایدارکنندگی بر این فرایند دارد. از این رو در فرایندهایی که کشش بالا اعمال می شود مانند دمش فیلم، پلیمرهای شاخه ای ترجیح داده می شوند [۷].

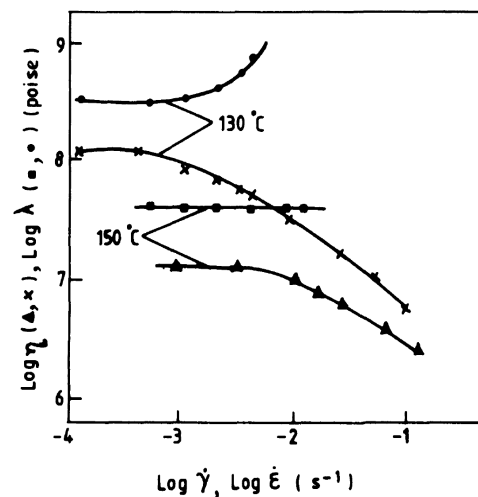
۵ اندازه گیری گرانروی کششی یک بعدی

اندازه گیری صحیح گرانروی کششی یک بعدی، با وجود دستگاه های تجربی مختلف، آزمونی چالش برانگیز است. این مشکلات غالباً در تولید جریان کششی کاملاً یک بعدی و مخصوصاً دستیابی به شرایط پایا بروز



شکل ۷ تابعیت گرانروی کششی از نرخ کشش برای PS در دمای ۱۵۵ °C در کرنش های هنکی مختلف: ۱/۵ (○)، ۰/۹ (△)، ۰/۵ (□) و ۰/۱ (▽) [۱۷]

نیز مشخصه مؤثر دیگری است. رفتار نمونه ای از PS در دو میدان برشی و کششی در دماهای ۱۳۰ °C و ۱۵۰ °C در شکل ۸ مقایسه شده است. در هر دو دما، این پلیمر در میدان برشی به شکل مورد انتظار یعنی رقیق شونده رفتار می کند، اما در جریان کششی، با کاهش دما از ۱۵۰ °C به ۱۳۰ °C، رفتار از نوع تروتونی به تغلیظ شونده تغییر می یابد [۱۸]. البته در هر دو دما، گرانروی کششی در نرخ های کشش بسیار کم به صورت تروتونی است، چون در این شرایط، ساختار شبکه مانند سیال به اندازه



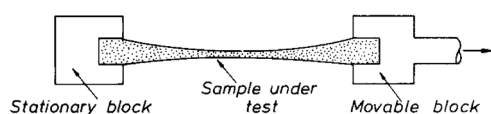
شکل ۸ تابعیت لگاریتم گرانروی کششی (● و ■) و برشی (▲ و ×) بر حسب پواز از لگاریتم نرخ کشش (γ̇) و برش (γ̇) برای PS در دماهای ۱۳۰ °C و ۱۵۰ °C [۱۸].

تقویت و منجر به تغییر شکل غیریکنواخت و شکست چقرمه می‌شود [۲۰-۱۹، ۲۰، ۲۱].

تقسیم‌بندی‌های مختلفی برای روش‌های اندازه‌گیری گرانیروی کششی وجود دارد. برای مثال، می‌توان آن‌ها را بر اساس نوع طراحی به سه دسته کشش رشته با طول متغیر، کشش رشته با طول ثابت و کشش رشته با غلتک‌های چرخان تقسیم کرد [۲۱]. هم‌چنین می‌توان آن‌ها را بر اساس اعمال تنش ثابت یا نرخ کرنش ثابت متمایز کرد [۲۲].

اولین روشی که برای تعیین گرانیروی کششی استفاده شد، کشش همگن بود (شکل ۹). عیب اجتناب‌ناپذیر این روش این است که برای دستیابی به نرخ کرنش کششی ثابت، با توجه به رابطه ۱۳ باید سرعت قطعه متحرک به صورت توانی با زمان افزایش یابد. این مسئله با روش‌هایی که به صورت الکتریکی قابل کنترل هستند، امکان‌پذیر است، اما حرکت شتاب‌دار گیره، محدودیت شدیدی بر نرخ کرنش قابل دستیابی ایجاد می‌کند که مستلزم توقف حرکت برای زمانی کافی است تا تنش به مقدار پایایی برسد. به دلایل عملی، تغییر شکل کلی در این روش محدود است و در نتیجه به سامانه‌های با گرانیروی بالا محدود می‌شود [۷].

بالمن (Ballman) روشی را مشابه با کشش همگن طراحی کرد که در آن مذاب پلیمر در دو انتها چسبانده یا با گیره‌های فلزی متصل می‌شود و سپس یک انتها به نحوی حرکت می‌کند که نرخ کشش یکنواخت یا تنش کششی ثابتی ایجاد شود. همان‌طور که بیان شد، برای ایجاد نرخ کشش یکنواخت در کل نمونه، انتهای نمونه باید به نحوی تغییر شکل یابد که طول نمونه به صورت توانی با زمان افزایش یابد. هم‌چنین، نمونه باید درون روغنی با چگالی مشابه نگه داشته شود. محدودیت‌های این روش عبارتند از: (۱) در دسترس بودن چسب مناسب برای اتصال نمونه به گیره‌های فلزی، (۲) قابلیت نمونه دسترس بودن روغن با چگالی مشابه با مذاب پلیمر



شکل ۹ طرح‌واره‌ای از روش کشش همگن [۷]

می‌کند [۲، ۷]. روش واحدی برای اندازه‌گیری گرانیروی کششی انواع سیالات وجود ندارد. برخی روش‌ها برای محلول‌ها و برخی برای مایعات بسیار گرانیرو مانند مذاب‌های پلیمری و هم‌چنین، برخی برای نرخ کرنش کششی کم و برخی برای نرخ کرنش زیاد مناسب‌تر هستند [۱۷]. داده‌های تجربی غالباً در نرخ‌های کرنش کمتر از 10^{-1} به دست می‌آیند که استفاده از آن‌ها در کاربردهای صنعتی محدود است. از این رو، برخلاف رئومترهای برشی، به دست آوردن صحیح داده‌های کششی در محدوده گسترده‌ای از نرخ‌های کرنش با استفاده از فقط یک روش، امری دشوار بوده، مستلزم تلفیق روش‌های مختلف است [۲]. به صورت کلی، اندازه‌گیری گرانیروی کششی بسیار سخت‌تر از گرانیروی برشی است. برخی از دلایل این امر عبارتند از:

(۱) سطحی از نمونه بدون تغییر شکل وجود ندارد تا به عنوان تکیه‌گاه استفاده شده، یا تنش تغییر شکل دهنده بر آن اعمال شود. بنابراین لازم است تا نمونه درون حمامی از روغن شناور یا معلق شود؛ به شرطی که دما فقط کمی بالاتر از نقطه نرمی نمونه باشد. در این موارد، باید از عدم وجود برهم‌کنش میان سیال و نمونه اطمینان حاصل کرد.

(۲) نیروی کششی که از سطح جامد خیس شده به مذاب منتقل می‌شود، برای ایجاد تنش‌های تغییر شکل دهنده کافی نیست. برای حل این مشکل، از گیره‌های چرخان و یا چسب استفاده می‌شود. در این موارد، کرنش ناهمگن در نزدیکی انتهای ثابت نمونه که غالباً به عنوان اثر انتهایی شناخته می‌شود، می‌تواند منشأ خطا شود.

(۳) مطالعه پاسخ به کرنش‌های هنگی بزرگ نیازمند افزایش زیاد در طول است. برای مثال، کرنش هنگی پنج مربوط به نسبت کشش ۱۴۸ است (معادله ۱۳). در این شرایط لازم است از حمام روغن طولانی استفاده شود. کنترل دقیق دما در سراسر طول نمونه نیز در این شرایط دشوار خواهد بود.

(۴) این آزمون معمولاً به ناهمگونی‌های احتمالی در نمونه مانند حباب و ناخالصی حساس است. بنابراین، نمونه باید کاملاً همگن بوده، دما در کل نمونه یکنواخت باشد. برای موادی که رفتار غلیظ شدن در برابر کشش نشان نمی‌دهند یا این رفتار آنها ضعیف است، هر گونه غیریکنواختی در سطح مقطع نمونه در طول کشش

۵-۱ رئومتر کششی میزنر

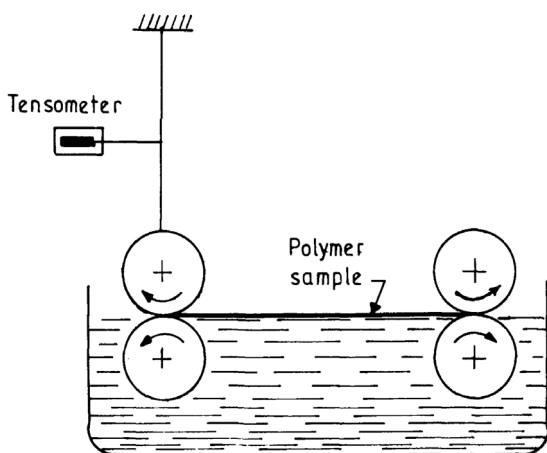
محقق پیشتاز در ارزیابی تجربی رفتار کششی برای مذاب‌های پلیمری، میزنر بود که متداول‌ترین روش را به منظور اندازه‌گیری گرانروی کششی معرفی کرد [۲۴]. در این روش، نمونه که ترجیحاً استوانه‌ای شکل است، میان دو شکاف چرخان کشیده می‌شود، شکل ۱۰. این شکاف‌ها با دو زوج چرخ دنداندار ایجاد شده که با سرعت‌های زاویه‌ای ثابتی در جهات مخالف می‌چرخند. از یک قیچی کنترل شده از دور، برای برش بخش‌های نمونه پس از کشش استفاده می‌شود. چرخ‌ها درون حمام سیالی از روغن سیلیکون که به صورت افقی برای جبران گرانش تعبیه شده است، قرار می‌گیرند.

در این دستگاه، نرخ کشش ثابت و برابر است با $\dot{\epsilon}_H = (\pi d(n_1 + n_2))/L_0$ که در آن n_1 و n_2 سرعت چرخش چرخ‌ها بر حسب دور بر ثانیه، d قطر چرخ‌های دنداندار و L_0 طول نمونه میان دو گیره است که معمولاً بین ۶۰ تا ۸۰ cm است. در صورتی که سرعت چرخش چرخ‌ها v باشد، رابطه فوق به $2v/L_0$ ساده می‌شود. با توجه به این روابط، نرخ کشش نمونه با نرخ چرخش چرخ‌ها و طول نمونه کنترل می‌شود. از آنجایی که در این روش طول نمونه ثابت است، می‌توان با ثابت نگه داشتن سرعت هر زوج چرخ که به آسانی با موتورهای هدایت‌کننده امکان‌پذیر است، به نرخ کشش ثابتی دست یافت. البته بیشترین نرخ کرنش علاوه بر سرعت چرخ‌ها، با پایداری جریان

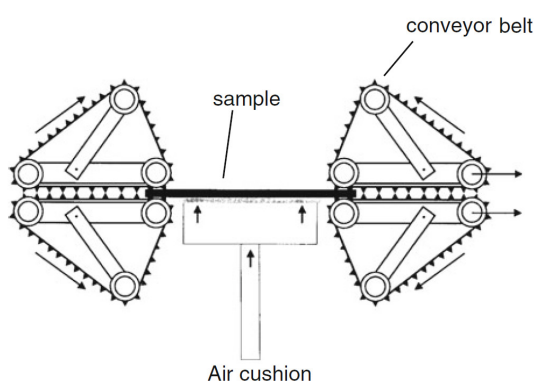
مگر این که نمونه در صفحه افقی تغییر شکل داده شود، ۴) کرنش‌های کم در حدود ۳/۹. برخلاف این محدودیت‌ها، با این روش می‌توان داده‌های ارزشمندی مخصوصاً برای پلی‌الفین‌ها به دست آورد [۲۳].

مدت آزمون در روش کشش همگن، به زمانی محدود می‌شود که انتهای متحرک نمونه طول حمام با دمای ثابت را می‌پیماید. اما در صورتی که نمونه در طول ثابت کشیده شود، فضای در دسترس حمام یا اندازه دستگاه، محدودکننده نخواهد بود. بر این اساس، میزنر (Meissner) [۲۴] روشی را معرفی کرد که به جای ثابت بودن یک انتها و حرکت انتهای دیگر، طول ثابتی از نمونه میان دو زوج چرخ دنده قرار گرفته، با چرخش آن‌ها با سرعت زاویه‌ای ثابت، کشش ثابتی به نمونه اعمال شود. بدین ترتیب محدودیت اندازه دستگاه حذف شد. جزئیات بیشتری از این روش در ادامه بیان می‌شود. هر دو روش فوق (کشش همگن و روش میزنر)، از نوع نرخ کرنش ثابت هستند.

همان‌طور که بیان شد، دستگاه‌های اندازه‌گیری گرانروی کششی ممکن است در تنش ثابت عمل کنند که در آن‌ها نیرو متناسب با مساحت سطح مقطع نمونه در حال کشش، کاهش می‌یابد. این امر با استفاده از بارگذاری برنامه‌ریزی شده به همراه وسیله‌ای مناسب برای اندازه‌گیری طول نمونه به صورت تابعی از زمان انجام می‌شود. معمولاً وسایل تنش ثابت در مقایسه با وسایل کرنش ثابت، در تغییر شکل‌های کلی کوچک‌تری به جریان کششی پایا می‌رسند. برای مثال، نشان داده شده است که مذاب LDPE در آزمایش‌های تنش ثابت با کرنش ۳/۵ به حالت تعادل می‌رسد، اما در آزمایش نرخ کرنش ثابت مشابه، به کرنش ۴/۵ نیاز است [۲]. روش تنش ثابت در ابتدا توسط Cogswell معرفی و بعداً توسط Münstedt (۱۹۷۹) [۲۵] توسعه یافت. در رئومتر کششی که به نام این محقق نامیده شد (Münstedt Tensile Rheometer, MTR)، نمونه به صورت عمودی در حمامی از روغن برای کنترل دما و حداقل کردن خمیدگی قرار می‌گیرد و در میان دو گیره‌ای که از یکدیگر دور می‌شوند، کشیده می‌شود. در ادامه، برخی از انواع رئومترهای کششی که میدان‌های کششی تک‌بعدی اعمال می‌کنند، به اختصار معرفی می‌شوند:



شکل ۱۰ طرح‌واره‌ای از رئومتر کششی میزنر [۱۱]



شکل ۱۱ طرح‌واره‌ای از دستگاه RME [۹]

Rheometrics–Meissner Extensional (RME) Rheometer نامیده شد. این دستگاه از دقت زیادی برخوردار است و نتایج آن می‌تواند به عنوان مرجعی برای دستگاه‌های کششی دیگر باشد. از آنجایی که شکم دادن نمونه با کاهش گرانیروی، تشدید می‌شود، این رنومتر برای مذاب‌های پلیمری بسیار گرانیرو بهترین بوده است، اما به دستگاهی برای کار آزمایشگاهی روزمره تبدیل نشده است [۹، ۳].

۵-۲ رنومترهای کشش مذاب با غلتک‌های چرخان

دستگاه‌های مختلفی برای کشش مذاب با غلتک‌های چرخان طراحی شده‌اند که همگی با اصول یکسانی کار می‌کنند [۲۶]. رنومتر کششی ستمانات (Sentmanat Extensional Rheometer, SER) یکی از آن‌هاست که در سال ۲۰۰۴ معرفی شد، (شکل ۱۲) [۶]. در این دستگاه، یک زوج غلتک به کار می‌رود که در جهات مختلف با نرخ ثابت می‌چرخند. در این روش، فقط یک تا دو گرم از ماده برای تهیه نمونه‌ای مستطیلی شکل (عرض mm ۱۰-۸، ضخامت mm ۱/۴-۱/۲ و طول mm ۲۰-۱۵) کافی است. نمونه پس از سوار شدن روی غلتک‌ها، به صورت مماسی کشیده شود. گیره‌های فلزی کوچکی از لغزش نمونه روی غلتک‌ها جلوگیری می‌کنند.

در اثر کشش، سطح مقطع نمونه کاهش یافته، گشتاور مورد نیاز (M) برای ایجاد کشش در سرعت چرخش از پیش تعیین شده ثبت و اندازه‌گیری می‌شود:

$$M = 2rF(t) \quad (16)$$

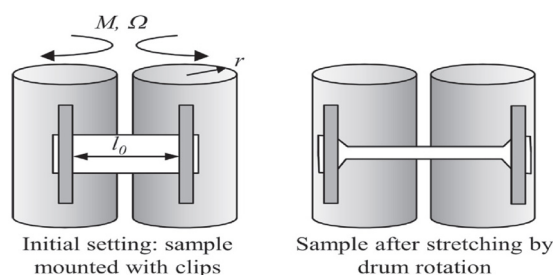
محدود می‌شود. تنش را نیز می‌توان با انحراف فنر که به زوج چرخ مربوط می‌شود، اندازه‌گیری و در نهایت گرانیروی کششی را به دست آورد.

با این دستگاه در نرخ‌های کشش ثابت مختلف، می‌توان نسبت کششی به بزرگی $\lambda=400$ ایجاد کرد که با توجه به رابطه ۱۳، با کرنش‌های حداکثر شش معادل است. در این روش به مقدار نسبتاً زیادی از نمونه همگن و بدون عیب نیاز است که باید در طول‌های مورد نیاز با هندسه یکنواخت اکستروود شود. ممکن است میان نمونه و چرخ‌ها لغزش رخ دهد و هم‌چنین برهم‌کنش شیمیایی میان پلیمر و مایع حمام ایجاد شود. علاوه بر این، بیشینه دمای اندازه‌گیری به دلیل فقدان روغن‌های سیلیکون مناسب به حدود 200°C محدود می‌شود. البته در این روش، چون نمونه به صورت افقی قرار می‌گیرد، یکسان بودن چگالی نمونه با روغن، بحرانی نبوده، یافتن چسب مناسب هم لازم نیست [۹، ۱۹].

میزنر و همکاران [۲۱]، برای غلبه بر مشکلات فوق، رنومتر مشابه دیگری را طراحی کردند که مبنای ساخت دستگاهی تجاری شد، (شکل ۱۱). در این ماشین، چرخ‌های دندانه‌دار نوع قبلی با تسمه نقاله‌های فلزی جایگزین شدند. هم‌چنین، نمونه استوانه‌ای به مستطیلی تبدیل و طول نمونه به‌طور قابل توجهی کاهش یافت ($2 \times 7 \times 60 \text{ mm}^3$) که می‌توان با قالب‌گیری فشاری تهیه کرد. علاوه بر این، از حمام روغن استفاده نشده، نمونه روی بالشتی از گازهای خنثی که با پلیمر مورد نظر واکنش نمی‌دهند، معلق می‌شود و در نتیجه کم‌ترین گرانیروی که می‌تواند اندازه‌گیری شود، وجود دارد. در این شرایط، با استفاده از گازهای خنثی به عنوان محیط نگه‌دارنده با کاهش تخریب حرارتی نمونه و اعمال گرمای الکتریکی، دما می‌تواند به صورت قابل توجهی به بیشتر از 200°C افزایش یابد (تا 350°C). هم‌چنین، ثبات دمایی خوبی با استفاده از گرمایش الکتریکی دیواره محفظه که کل دستگاه اندازه‌گیری در آن قرار گرفته، حاصل می‌شود. نرخ کرنش اعمال شده با این دستگاه در محدوده 0.001 تا 1 s^{-1} بوده، بیشینه کرنش‌های قابل دستیابی، ۷ (معادل بیشینه نسبت کشش ۱۱۰۰) است. هم‌چنین محدوده اندازه‌گیری نیرو بین 0.001 و ۲ N است. نمونه اولیه این نوع رنومتر در سال ۱۹۹۴ ساخته و توسط Rheometric Scientific تجاری و Rheometrics Melt Extensiometer (RME) یا

دستیابی به جریان پایای واقعی در کشش گذرا چالش برانگیز است. در این روش، عامل محدودکننده غالباً گردنی شدن و پارگی نمونه است. هم‌چنین، ممکن است دستیابی به جریان پایا با بیشینه زاویه چرخش محدود شود. اگر به غلتک‌ها اجازه داده شود حول محور خود چرخش کامل 360° انجام دهند، نمونه شروع به پیچیدن روی گیره‌ها کرده، با تغییر شرایط مرزی، ممکن است قله نادرستی در نمودار گرانیرو گذرا مشاهده شود. به دلیل چنین محدودیت‌هایی، بیشینه کرنش هنکی قابل دستیابی با این دستگاه کمتر از ۴ است ($\epsilon_{\max} < 4$). البته نرخ‌های کرنش در حدود 30 s^{-1} را با این وسیله می‌توان ایجاد کرد. شکم دادن نمونه در اثر نیروی گرانش در طول گرما دادن نمونه قبل از شروع آزمون نیز مسئله دیگری است که مخصوصاً برای نمونه‌های با گرانیرو کمتر از $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ چالش برانگیز است. البته یک تنش کوچک از پیش تعیین شده می‌تواند روی نمونه در مرحله گرما دادن اعمال شود تا از شکم دادن نمونه جلوگیری شود. در این مورد، باید اثر پیش کشش روی سطح مقطع اولیه نمونه در محاسبات در نظر گرفته شود. انبساط حرارتی نمونه در هنگام گرما دادن نیز می‌تواند چگالی آن را تغییر دهد و در نظر گرفتن این مسئله می‌تواند صحت اندازه‌گیری را بهبود بخشد. هم‌چنین، اگر طراحی دستگاه اجازه دهد، می‌توان برای جلوگیری از شکم دادن نمونه، از غوطه‌وری سامانه درون حمام استفاده کرد. در این مورد، محکم کردن نمونه به منظور جلوگیری از لغزش یا شل شدن از غلتک‌ها ضروری است [۱، ۶، ۲۶]. اخیراً دستگاه جدیدی به نام رئومتر کششی افقی (Horizontal Extensional Rheometry, HER) با تلفیق SER و RME برای جلوگیری از شکم دادن نمونه در اثر جاذبه طراحی شده است [۵].

در سال ۲۰۰۵، رئومتر کششی دیگری مشابه با دستگاه فوق معرفی شد (Extensional Viscosity Fixture, EVF). با این تفاوت که در آن یک غلتک ثابت بوده و غلتک دومی حول اولی می‌چرخد [۲۷]. هر دو نوع این رئومترها از مزیت کنترل آسان سرعت چرخش و دما برخوردارند و برای اندازه‌گیری گرانیرو سیالات بسیارگرانرو مانند مذاب‌ها و محلول‌های غلیظ پلیمری استفاده می‌شوند. هم‌چنین هر دو دستگاه معمولاً به‌عنوان قطعه جانبی روی رئومترهای چرخشی سوار می‌شوند [۱۹، ۵].



شکل ۱۲ طرح‌واره‌ای از SER: نمونه روی گیره‌ها نصب (چپ) و سپس کشیده می‌شود (راست). L_0 طول اولیه نمونه، r شعاع غلتک، M گشتاور و Ω سرعت زاویه‌ای چرخش است [۲۶].

در رابطه فوق، F نیروی کشش و r شعاع غلتک است ($5/155 \text{ mm}$). نیروی اصطکاک معمولاً کمتر از ۲٪ نیروی کشش بوده، سهم ناچیزی در گشتاور خواهد داشت. نرخ کرنش هنکی در سرعت ثابت چرخش غلتک (Ω) برابر است با:

$$\dot{\epsilon}_H = 2\Omega r / L_0 \quad (17)$$

که L_0 طول اولیه نمونه در ناحیه کشش یعنی فاصله میان گیره‌های ثابت در حالت ایستا است ($12/72 \text{ mm}$). معمولاً آزمایش‌ها در کشش ناپایای رشد تنش (Strat up) انجام می‌شود. در این شرایط، می‌توان گرانیرو کششی گذرا (η_0^+) را به‌عنوان تابعی از زمان با رابطه زیر محاسبه کرد:

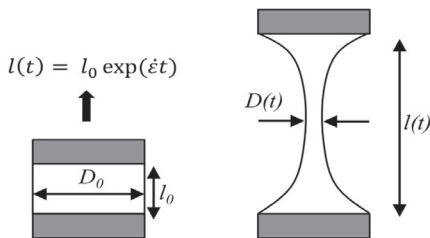
$$\eta_0^+(t) = \sigma_H / \dot{\epsilon}_H = (F(t)) / (\dot{\epsilon}_H A(t)) = M / (2r \dot{\epsilon}_H A_0(T) \exp[-\dot{\epsilon}_H t]) \quad (18)$$

زمانی که نمونه روی غلتک‌های دستگاه نصب و تا دمای آزمون گرم می‌شود، ابعاد آن به دلیل انبساط حرارتی تغییر می‌کند. اما ابعاد نمونه را فقط می‌توان در حالت جامد قبل از نصب روی دستگاه اندازه‌گیری کرد. در این شرایط، ابعاد صحیح نمونه را می‌توان با استفاده از رابطه زیر در دمای آزمون محاسبه کرد:

$$A_0(T) = A_0 (\rho_s / (\rho_M(T)))^{(2/3)} \quad (19)$$

که ρ_s چگالی نمونه در حالت جامد، $\rho_M(T)$ چگالی مذاب در دمای T و A_0 مساحت سطح مقطع اولیه نمونه است [۲۳، ۲۰-۱۹، ۲].

۳-۵ رئومتر کشش رشته



شکل ۱۳ طرح‌واره‌ای از کشش نمونه در رئومتر کشش رشته [۲۶]

اولین رئومتر کشش رشته (Filament Stretching Rheometer, FSR) به صورت کنترل شده در سال ۱۹۹۱ معرفی شد [۲۸]. در این دستگاه، رشته‌ای استوانه‌ای بین دو صفحه موازی قرار می‌گیرد (شکل ۱۳). صفحه پایینی ثابت است و در زمان‌های $t \geq 0$ ، صفحه بالایی با سرعت توانی از صفحه پایینی دور می‌شود. در نتیجه، قطر در نقطه میانی نمونه (D) به صورت توانی با زمان کاهش می‌یابد و نرخ کرنش هنکی بر اساس رابطه زیر با زمان ثابت خواهد بود [۲۹]:

$$\dot{\epsilon}_H = -2/D(dD/dt) \quad (20)$$

در این روش ناحیه میانی رشته، کشش یک بعدی خالصی را تجربه می‌کند. این مجموعه درون گرم‌خانه با دمای کنترل شده که دارای پوشش شیشه‌ای است قرار می‌گیرد تا اندازه‌گیری قطر نمونه را با وسایل لیزر امکان پذیر سازد. در واقع، صفحه بالایی و لیزر با یک موتور حرکت می‌کنند و با استفاده از جعبه دنده مناسبی، لیزر با سرعتی نصف سرعت صفحه بالایی حرکت می‌کند تا دقیقاً در میانه دو صفحه قرار گیرد. تکامل زمانی نیروی کششی اعمال شده با یک سلول باری (Load Cell) که روی صفحه پایینی نصب شده است، ثبت می‌شود. در نهایت، با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده نیرو و قطر رشته در میانه محور، گرانیروی کششی گذرا به دست می‌آید.

$$\epsilon_H = 2 \ln(D_0/D(t)) \quad (21)$$

در رابطه فوق D و D_0 به ترتیب قطر میانی رشته در آغاز و در زمان t است.

کشش سطحی و تنش‌های گرانیروکشسان بر تغییرات تدریجی یا تکامل رشته به صورت تابعی از زمان اثرگذارند. کشش سطحی سعی در پاره کردن رشته دارد؛ اما خواص کششی نمونه تمایل دارد با آن مقابله کند. ناحیه میانی رشته در این روش نیز مانند روش کشش رشته، کشش یک بعدی خالصی را تجربه می‌کند. توالی تصاویر لحظه‌ای از رفتار نمونه در نوع تجاری رئومتر کششی شکست موئینه در شکل ۱۴ نشان داده شده است. بیشینه کرنش قابل دستیابی با این رئومتر برابر با ده یا حتی مقادیر بالاتر است. این رئومتر برای اندازه‌گیری گرانیروی کم تا متوسط طراحی شده است [۲۶، ۸، ۱].

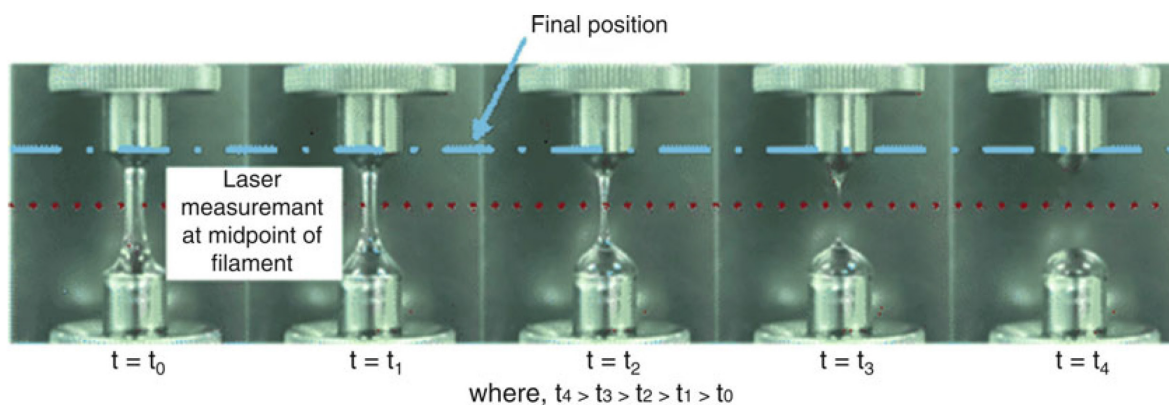
در این آزمون، قطر و طول اولیه نمونه به نحوی انتخاب می‌شود که نسبت مشخصه کمی را ایجاد کنند (برای مثال به ترتیب ۱۰ mm و در محدوده ۲/۵ mm تا ۴/۵). این امر برای کرنش هنکی مطلوب است، اما ممکن است در بستن و تغییر شکل یکنواخت نمونه مناسب نباشد. این رئومتر بر خلاف برخی از رئومترها که از نوع طول ثابت هستند مانند RME، از نوع حجم ثابت بوده، همه ماده دستخوش کشش قرار می‌گیرد [۱۹]. از این رئومتر برای اندازه‌گیری گرانیروی سیالات بسیارگرانرو مانند مذاب‌ها و محلول‌های غلیظ پلیمری استفاده می‌شود [۵].

۳-۴ رئومتر کششی شکست موئینه

کشش رشته در طول ثابت را می‌توان با رئومتر کششی شکست موئینه (Capillary Breakup Extensional)

۶ نتیجه‌گیری

سیالات پلیمری در میدان‌های کششی، علاوه بر رفتار



شکل ۱۴ توالی تصاویر لحظه‌ای از رفتار نمونه در نوع تجاری از رئومتر کششی شکست موئینه [۸]

مختلف را می‌توان بر اساس نوع طراحی به سه دسته کشش رشته با طول متغیر، کشش رشته با طول ثابت و کشش رشته با غلتک‌های چرخان تقسیم نمود. اندازه دستگاه یا فضای در دسترس آزمون، نوع اول را محدود می‌کند. در انتخاب روش اندازه‌گیری گرانروی، باید به محدوده گرانروی سیال توجه نمود که برخی از دستگاه‌ها مانند EVF، SER، RME، MTR و FSR برای اندازه‌گیری گرانروی‌های زیاد و برخی مانند CaBER برای گرانروی‌های کم تا متوسط مناسب‌تر هستند.

رقیق شدن که به صورت متداول در میدان‌های برشی نیز مشاهده می‌شود، ممکن است رفتار غلیظ شدن نشان دهند. نوع پلیمر، وزن مولکولی و توزیع آن، حضور شاخه‌های جانبی و مقدار و شرایط تغییر شکل بر نحوه این رفتار اثرگذار است. بررسی تابعیت گرانروی کششی از نرخ کشش می‌تواند نوع این رفتار را مشخص کند. روش واحدی برای اندازه‌گیری گرانروی کششی انواع سیالات وجود ندارد و می‌توان آن‌ها را بر اساس اعمال تنش ثابت (مانند MTR) و یا نرخ کرنش ثابت (مانند RME) متمایز کرد. هم‌چنین، روش‌های

مراجع

1. Andrade R., Harris P., Maia J., High Strain Extensional Rheometry of Polymer Melts: Revisiting and Improving the Meissner Design, *Journal of Rheology*, 58, 869-890, **2014**.
2. Aho J., Rolón-Garrido V. H., Syrjälä S., Wagner M. H., Extensional Viscosity in Uniaxial Extension and Contraction Flow-Comparison of Experimental Methods and Application of the Molecular Stress Function Model, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165, 212-218, **2010**.
3. Narimissa E., Rolón-Garrido V. H., Wagner M. H. In Comparison between Extensional Rheological Properties of Low Density Polyethylene Melt in SER and RME Rheometric Systems, AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC: p 030011, **2015**.
4. Dealy J. M., Larson R. G., Read D. J., Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again, 2ed ed.; Hanser, USA, **2018**.
5. Li B., Yu W., Cao X., Chen Q., Horizontal Extensional Rheometry (HER) for Low Viscosity Polymer melts, *Journal of Rheology*, 64, 177-190, **2020**.
6. Sentmanat M. L., Miniature Universal Testing Platform: from Extensional Melt Rheology to Solid-State Deformation Behavior, *Rheologica Acta*, 43, 657-669, **2004**.
7. Barnes H. A., John Fletcher Hutton K. W. H. A. B., Hutton J. F., Walters K., An Introduction to Rheology, Elsevier Science, **1989**.
8. Gan H. Y., LAM Y. C., Viscoelasticity, In Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics, Li, D., Ed. Springer US, Boston, MA, **2008**.
9. Münstedt H., Schwarzl F. R., Deformation and Flow of Polymeric Materials, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
10. Deely J. M., Wissbrun K., Melt Rheology and Its Role in the Plastics Processing, Chapman and Hall, **1999**.
11. Gupta V. B., Kothari V. K., Manufactured Fibre Technology, Springer Netherlands, **2012**.
12. Shear-Free or Elongational Flow and Viscosity. <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Elongational%20Flow.html>, available in 12, July 2020.
13. Gupta R. K., Polymer and Composite Rheology, 2ed Edition, Taylor & Francis, **2000**.
14. Elias H.G., Macromolecules, 3, Wiley, **2008**.
15. Barnes H. A., A Handbook of Elementary Rheology, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **2000**.
16. Kontopoulou M., Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications, Wiley, **2011**.
17. Han C. D., Rheology and Processing of Polymeric Materials, Vol. 1, Oxford University Press, USA, **2007**.
18. Vinogradov G. V., Fikhman V. D., Radushkevich B. V., Malkin A. Y., Viscoelastic and Relaxation Properties of a Polystyrene Melt in Axial Extension, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 8, 657-678, **1970**.
19. Yu W., Rheological Measurements, In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, **2013**.
20. Aho J., Rolón-Garrido V. H., Syrjälä S., Wagner M. H., Measurement Technique and Data Analysis of Extensional Viscosity for Polymer Melts by Sentmanat Extensional Rheometer (SER), *Rheologica Acta*, 49, 359-370, **2010**.
21. Meissner J., Hostettler J., A New Elongational Rheometer for Polymer Melts and Other Highly Viscoelastic Liquids, *Rheologica Acta*, 33, 1-21, **1994**.
22. Collyer A. A., Clegg D. W., Rheological Measurement, 2ed ed.; Springer Netherlands, **1998**.
23. Baird D. G., Collias D. I., Polymer Processing: Principles and Design, 2ed ed.; Wiley, USA, **2014**.
24. Raible T., Demarmels A., Meissner J., Stress and Recovery Maxima in LDPE Melt Elongation, *Polymer Bulletin*, 1, 397-402, **1979**.
25. Münstedt H., New Universal Extensional Rheometer for Polymer Melts. Measurements on a Polystyrene Sample, *Journal of Rheology*, 23, 421-436, **1979**.
26. Aho J., Boetker J. P., Baldursdottir S., Rantanen J., Rheology as a Tool for Evaluation of Melt Processability of Innovative Dosage Forms, *International Journal of Pharmaceutics*, 494, 623-642, **2015**.
27. Hodder P., Franck A., A New Tool for Measuring Extensional Viscosity, *Annu. Trans.-Nord. Rheol. Soc*, 13, 227-232, **2005**.
28. Sridhar T., Tirtaatmadja V., Nguyen D., Gupta R., Measurement of Extensional Viscosity of Polymer Solutions, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40, 271-280, **1991**.
29. Bach A., Rasmussen H. K., Hassager O., Extensional Viscosity for Polymer Melts Measured in the Filament Stretching Rheometer, *Journal of Rheology*, 47, 429-441, **2003**.

مواد با دسترسی محدود (RAMs): نوع، سازوکار و کاربرد

نیلوفر سادات موسوی*^۱، زهرا طالب پور^۲

^۱ تهران، دانشگاه الزهراء(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، دانشجوی کارشناسی ارشد

شیمی تجزیه

^۲ تهران، دانشگاه الزهراء(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، دانشیار شیمی تجزیه

چکیده ...

با وجود پیشرفت در ساخت دستگاه‌های مشخصه‌یابی، اندازه‌گیری غلظت‌های کم مواد در محیط‌های پیچیده به خصوص سیالات زیستی مانند خون، پلاسما، بزاق، شیر و... کاری سخت و چالش‌برانگیز است. در حین آماده‌سازی این نمونه‌ها، نه تنها لازم است ترکیبات مزاحم از محیط حذف شوند، بلکه باید مواد مورد نظر در حین این فرایند از دست نرفته، حتی بتوانند تغلیظ شوند. از این رو در تحلیل مقادیر بسیار کم مواد، مراحل آماده‌سازی نمونه بیش از پیش، اهمیت پیدا می‌کند. یکی از پرکاربردترین روش‌های آماده‌سازی نمونه، استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction (SPE)) یا جاذب‌های پلیمری است که در صورت ادغام با مرحله‌ی حذف پروتئین، که به‌طور معمول برای نمونه‌های زیستی باید اجرا شود، منجر به کاهش خطا و افزایش سرعت روش پیشنهادی می‌شود. از جاذب‌های مناسب در روش SPE می‌توان به پلیمرهای قالب مولکولی و مواد با دسترسی محدود (RAM) اشاره کرد. تاکنون، انواع مختلفی از RAM‌های پلیمری، سیلیکایی یا RAM‌های اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی، تولید شده و به‌صورت تجاری درآمده‌اند. استفاده از RAM‌ها درعین سهولت در آماده‌سازی نمونه‌های پیچیده، بازده بالایی نیز دارد. حضور گروه‌های آب‌دوست و از طرفی منافذ کوچک سبب افزایش کارایی این دسته از مواد می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

حذف پروتئین

مواد با دسترسی محدود بر

پایه‌ی پلیمر،

مواد با دسترسی محدود بر

پایه‌ی سیلیکا،

مواد با دسترسی محدود بر

پایه‌ی حلال‌های فراذره‌ای

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mousavi.nilufar@gmail.com

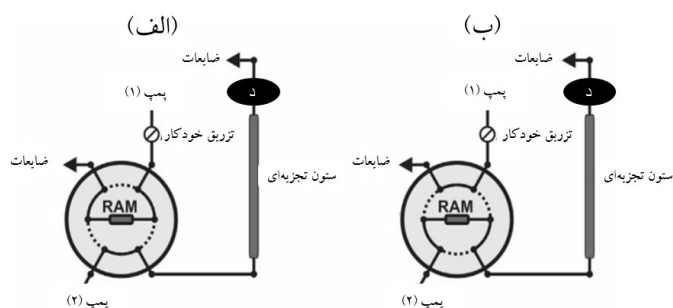
۱ مقدمه

عاملی مهندسی شده در آن‌ها، در طی فرایند استخراج، پروتئین‌ها را از روی سطح جامد دفع کرده، تنها ترکیبات هدف با جرم مولکولی کم را به صورت انتخاب پذیر و از طریق سازوکارهای تقسیم، تبادل یونی یا از طریق نفوذ فیزیکی و شیمیایی استخراج می‌کنند. در این جاذب‌ها مولکول‌های بزرگ می‌توانند توسط سد نفوذ فیزیکی (با توجه به قطر منافذ) یا سد نفوذ شیمیایی ایجاد شده در سطح بیرونی ذره (توسط یک شبکه پروتئین یا پلیمر) حذف شوند. به عبارت دیگر با استفاده از این مواد، حذف پروتئین‌ها و استخراج انتخابی ترکیبات هدف از محیط‌های زیستی به صورت هم‌زمان صورت می‌گیرد. بسیاری از جاذب‌های پلیمری از طریق اضافه کردن گروه‌های عاملی خاص، به RAM‌ها تبدیل می‌شوند. عملکرد این دسته از جاذب‌ها به گونه‌ای است که از یک طرف سطح خارجی پلیمر با گروه‌های آب‌گریز و دارای منافذ کوچک پوشانده می‌شود تا امکان عبور مولکول‌هایی با وزن کم را فراهم نماید و از طرف دیگر سد شیمیایی حاصل از گروه‌های آب‌دوست باعث جلوگیری از اتصال غیرقابل برگشت پروتئین‌ها به جاذب شود [۲].

اگرچه RAM‌ها در روش‌های مختلف SPE و ریزاستخراج فاز جامد (Solid Phase Micro Extraction, SPME) به صورت گسترده به کار می‌روند، اما بیشترین استفاده از این جاذب‌ها در روش‌های برخط (On-line) مانند سوانگاری تعویض ستون (Column Switching Chromatography) است. در این روش‌ها حذف پروتئین، استخراج ترکیب هدف و اندازه‌گیری به طور خودکار در یک سامانه انجام می‌گیرد. استفاده از این روش‌ها به دلیل مزایایی همچون کم بودن هزینه مشخصه‌یابی (آنالیز)، حجم حلال مصرفی و خطای کم اندازه‌گیری بسیار پیشنهاد می‌شود. نحوه به کارگیری جاذب‌های RAM در روش ریز استخراج درون لوله (In-Tube SPME) که به صورت برخط به سامانه سوانگاری مایع تبادل یونی متصل است، در شکل ۱ آورده شده است. در این روش نمونه‌ی پلازما بدون انجام هیچ مرحله آماده‌سازی به داخل لوله‌ی استخراجی تزریق می‌شود. پس از استخراج ترکیبات هدف روی RAM، پروتئین‌ها و دیگر مواد مزاحم از دورریز سامانه خارج می‌شوند. در نهایت با تعویض حالت شیر چندراهه، مواد شسته شده از جاذب وارد ستون تبادل گر یونی شده، پس از

مدت‌های مدیدی است که وجود پروتئین‌ها، به عنوان یکی از چالش‌های مهم اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم ترکیبات برون‌زا مانند داروها و ترکیبات درون‌زا مانند متابولیت‌ها در محیط‌های زیستی به‌شمار می‌آیند. استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction, SPE) یکی از روش‌های کارآمد برای آماده‌سازی نمونه است. پلیمرها به ویژه پلیمرهای قالب مولکولی (Molecular Imprinted Polymer, MIP) به عنوان جاذب در SPE بسیار مورد استفاده هستند و آن‌ها را با نام (Molecularly Imprinted Solid-phase Extraction) می‌شناسند. در مقایسه با جاذب‌های به کار برده شده در SPE‌های معمولی به کارگیری MIP‌ها در SPE، همراه با انتخاب پذیری و حساسیت بالا و ثبات مناسب در دما، pH و حلال‌های مختلف است [۱]. اما با این حال وجود ترکیباتی مانند پروتئین‌ها در محیط نمونه با اغلب روش‌های استخراج فاز جامد SPE ناسازگار است و نه تنها برای جذب ترکیبات هدف روی فاز جاذب ایجاد مزاحمت می‌کند، بلکه باعث کاهش ظرفیت و انتخاب پذیری جاذب و در نتیجه کاهش عملکرد استخراج می‌شود. از این رو قبل از به کارگیری روش‌های SPE، انجام مرحله‌ای برای حذف پروتئین الزامی است. از طرف دیگر اگرچه روش‌های سنتی حذف پروتئین، سریع و ساده هستند، اما انتخاب پذیری کم این روش‌ها منجر به از بین رفتن برخی نمونه‌ها در مرحله‌ی ته‌نشینی پروتئین‌ها می‌شود. همچنین استفاده از این روش‌ها، فقط باعث پاک‌سازی نمونه از پروتئین‌ها می‌شود و مولکول‌های دیگر مانند فسفولیپیدها را که در محیط وجود دارند و باعث سرکوب یون‌ها در طیف‌سنجی جرمی می‌شوند و در مراحل بعدی مشخصه‌یابی، مشکل‌آفرین هستند، حذف نمی‌کند. بنابراین استفاده از روش استخراج پس از مرحله حذف پروتئین، اجتناب‌ناپذیر است.

در سال‌های اخیر تحقیقات متعددی به منظور ادغام دو مرحله حذف پروتئین و استخراج ترکیبات هدف، در یک مرحله صورت گرفته است که باعث کاهش خطای نتایج آزمایشگاهی، زمان مراحل آماده‌سازی نمونه و هزینه صرف شده می‌شود. یکی از راه‌کارهای پیشنهادی استفاده از مواد با دسترسی محدود (Restricted Access Material, RAM) در ساخت جاذب‌های SPE است. این مواد ترکیباتی هستند که به دلیل گروه‌های



شکل ۱ سوانگاری مایع تعویض ستون با استفاده از جاذب RAM [۳]

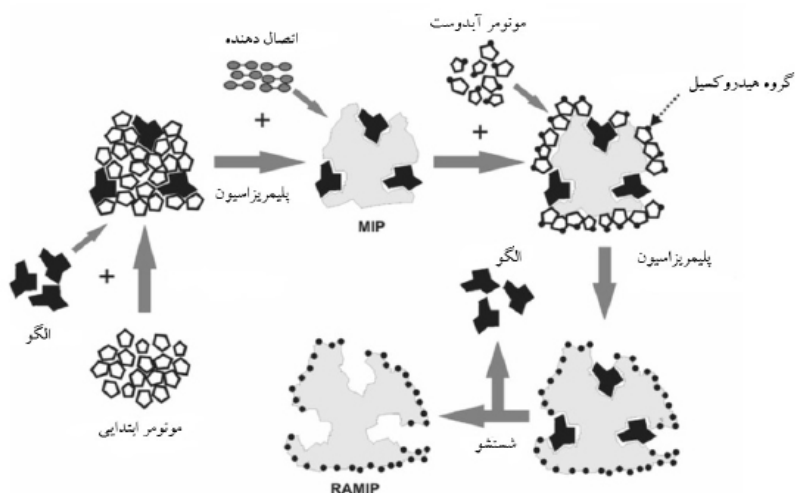
بر محدودیت‌های هر یک از جاذب‌های ذکر شده، جاذب‌های ترکیبی به نام RAMIP (Restricted Access Molecularly Imprinted Polymers) ساخته شده‌اند. این جاذب‌ها، پلیمرهای آلی هستند که توانایی همزمان استخراج انتخاب‌پذیر نمونه و حذف مولکول‌های بزرگ را بدون تداخل آب در محل‌های اتصال دارند [۷]. محققان معرفی کننده این جاذب‌ها، آن‌ها را با توجه به معرف‌های اصلاح‌شده برای سطح پلیمر، به چهار دسته تقسیم کرده‌اند که در ادامه به تفکیک در مورد هر کدام توضیحاتی داده خواهد شد.

جاذب‌های RAMIP ساخته شده باکومونومرهای آب‌دوست اولین دسته از این جاذب‌ها هستند. ساخت این جاذب‌ها (گروه I) مانند سنتز جاذب‌های MIP به روش سنتی یعنی با مخلوط کردن مونومر، مولکول هدف به-عنوان قالب (Template) و اتصال‌دهنده و در نهایت انجام فرایند پلیمری شدن شروع می‌شود. پس از مدتی، کومونومرهای آب‌دوست برای اصلاح MIP شکل گرفته تولید شود. RAMIP به محیط واکنش اضافه می‌شوند تا موجب ایجاد لایه آب‌دوست شوند. این لایه علاوه بر جلوگیری از ورود مولکول‌های بزرگ، از تداخل مولکول‌های آب نیز در محل‌های اتصال MIP جلوگیری می‌کند (شکل ۲) [۳]. همچنین سطح آب‌دوست مانند محافظ عمل کرده، از واکنش غیرانتخابی بین آب و جایگاه‌های اتصال جلوگیری می‌کند. به همین دلیل به این دسته از مواد، MIP سازگار با آب نیز می‌گویند [۸]. برای سنتز جاذب‌های RAMIP باکومونومرهای آب‌دوست و (Bovine Serum Albumin (BSA)) که در گروه II جای می‌گیرند، همانند گروه I، ابتدا سطح MIP با لایه آب‌دوست پوشانده می‌شود (شکل ۳). سپس این لایه آب‌دوست با لایه‌ای از BSA احاطه شده

جداسازی، مشخصه‌یابی می‌شوند. صرف‌نظر از نوع آشکارساز (Detector) مورد استفاده، روش‌هایی که در آن‌ها از جاذب‌های بر پایه RAM استفاده می‌شود به دلیل پیش‌تغلیظ خوب، دارای حساسیت و دامنه خطی مناسبی هستند و امکان مشخصه‌یابی مقادیر بسیار کم نمونه‌ها را نیز فراهم می‌کند. همچنین برخی از پلیمرها را می‌توان از طریق اصلاح کردن به RAM تبدیل کرد. برای مثال پلی‌کاپرولاکتون (Poly-ε-caprolactone) از دسته پلیمرهایی است که امروزه با اعمال تغییراتی به عنوان RAM برای استخراج مولکول‌های کوچک از نمونه‌های زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. از طرفی علاوه بر جاذب‌های جامد، رویکردهای جدیدی نیز برای توسعه RAM‌هایی که از حلال‌های Supra Molecular استفاده می‌کنند، پیشنهاد شده است [۵]. در ادامه با توجه به گزارش‌های به چاپ رسیده در زمینه‌ی RAM‌ها، متداول‌ترین انواع آن توضیح داده خواهد شد.

۲ RAM‌های بر پایه‌ی پلیمرهای قالب مولکولی (RAMIP)

همان‌طور که توضیح داده شد RAM‌ها جاذب‌هایی هستند که از جاذب مولکول‌های بزرگ جلوگیری می‌کنند و می‌توانند مواد با وزن مولکولی کم را جذب کنند. اما متأسفانه اغلب این RAM‌ها دارای محدودیت در انتخاب‌پذیری هستند که روی کارایی مشخصه‌یابی تأثیر می‌گذارد. از طرفی پلیمرهای قالب مولکولی (Molecular Imprinted Polymer, MIP) از آن دسته از جاذب‌ها هستند که بسیار انتخاب‌پذیر عمل می‌کنند ولی از مشکلات بزرگ آن‌ها، می‌توان به اختلال عملکردشان در بسیاری از نمونه‌های آبی اشاره کرد [۶]. به منظور غلبه

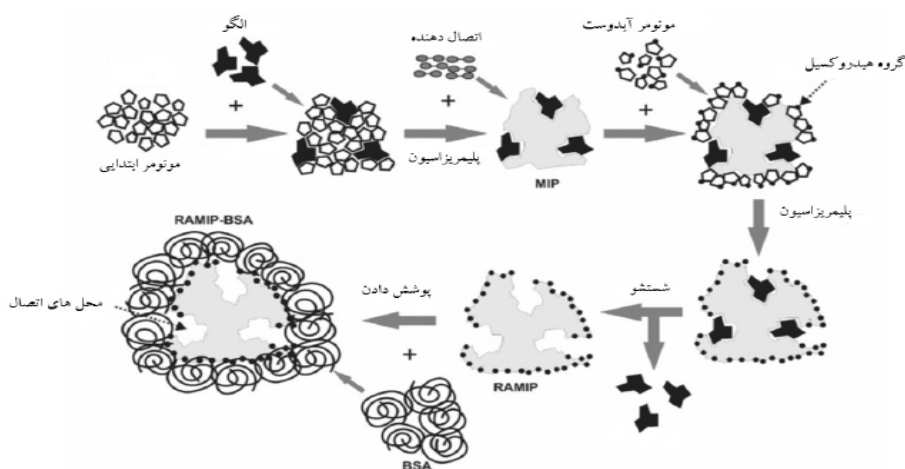


شکل ۲ طرح‌واره سنتز عمومی گروه RAMIP I [۳].

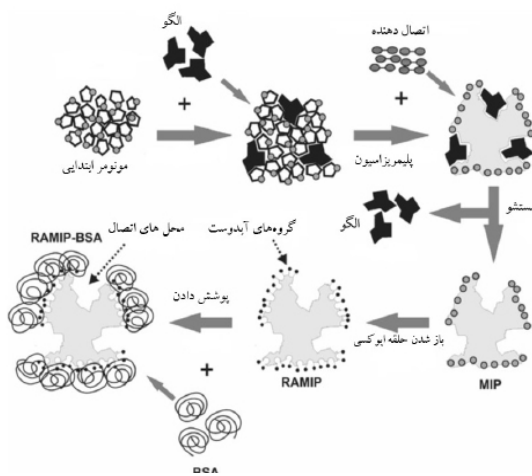
قابل توجهی گزینش پذیری در محیط‌های آبی را بهبود بخشیده است. همچنین نتایج نشان داد اضافه شدن لایه آبدوست و همچنین پوشش BSA، نه تنها باعث تغییر خواص شیمیایی پلیمر نمی‌شود، بلکه برای حذف تمام مولکول‌های بزرگ موجود در محیط‌های زیستی بسیار مهم است. از طرفی با استفاده از بررسی مشخصات فیزیکی مشخص شد مراحل سنتز روی اندازه و شکل ذرات جاذب تأثیرگذار است [۹].

RAMIP‌های گروه III شامل کومونومرهایی هستند که بعد از اصلاحاتی در حین سنتز، آبدوست می‌شوند. بدین صورت که لایه آبدوست پس از ساخت پلیمر،

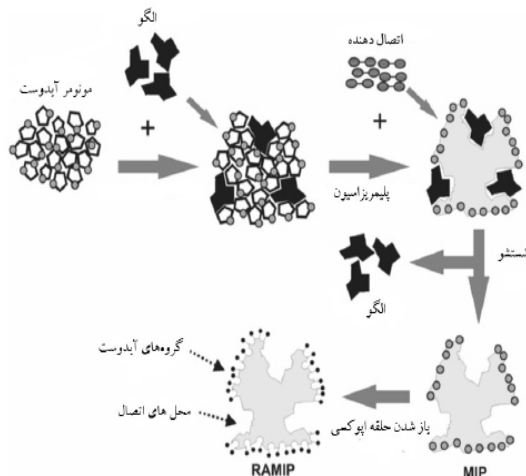
در نهایت، پلیمر RAMIP-BSA تولید می‌شود. پوشش BSA زمانی که pH محیط، بالاتر از نقطه ایزوالکتریک آن باشد، به دلیل افزایش چگالی بار منفی روی سطح پلیمر، عملکرد حذف مولکول‌های بزرگ را بهبود می‌بخشد [۳]. به منظور درک بهتر رفتار RAMIP‌های گروه‌های I و II، مطالعه مقایسه‌ای بر روی استخراج داروی β -Blocker با این جاذب‌ها انجام گرفت. در این تحقیق، جاذب‌هایی از جنس MIP سنتزی، RAMIP نوع I و II و MIP سنتزی پوشیده شده با لایه BSA، سنتز شد. مقایسه‌ها نشان داد، این پلیمرها برای جذب داروی مورد بررسی کارآمد هستند. پوشش آبدوست به‌طور



شکل ۳ طرح‌واره سنتز عمومی گروه RAMIP II [۳].



شکل ۵ طرح‌واره سنتز عمومی RAMIP گروه IV [۳]



شکل ۴ طرح‌واره سنتز عمومی RAMIP گروه III [۱۰]

حاوی پروتئین اشاره شده است. شایان گفتن است تمامی RAMIP‌های معرفی شده دارای عیب بزرگی هستند و آن وجود قالب‌های اختصاصی است تنها می‌تواند برای یک آنالیت و یا یک دسته از مواد، مورد استفاده قرار گیرند. در نتیجه ساخت این جاذب‌ها، نیازمند زمان و هزینه فراوان است.

۳ RAM‌های بر پایه سیلیکا

RAM‌های بر پایه سیلیکا اولین مورد از RAM‌های تولید شده هستند. با آن که این مواد از سال ۱۹۸۵ توسط محققان با عنوان موادی با سطح درونی فاز معکوس (Internal Surface Reversed-Phase, ISRP) توسعه پیدا کردند [۱۵]، اماواژه RAM برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ به آن‌ها اطلاق شد [۱۰]. به طور معمول در این جاذب‌ها یک سطح داخلی و یک سطح خارجی وجود دارد که بر اساس هماهنگی ویژگی شیمیایی این دو سطح، به دو دسته تقسیم بندی می‌شوند:

- فاز تک‌حالتی (Unimodal Phases) که در آن نوع گروه‌های عاملی سطح خارجی و داخلی یکسان هستند.
- فاز دو حالتی (Bimodal Phases) که در آن گروه‌های عاملی سطح خارجی از نوع آب‌دوست و گروه‌های عاملی سطح داخلی آب‌گریز هستند.

به علاوه، سازوکار حذف در RAM‌ها می‌تواند از طریق سد نفوذ فیزیکی بر اساس منافذ یا سد نفوذ شیمیایی بر اساس حضور گروه‌های عاملی باشد [۱۶]. با

توسط واکنش شیمیایی تولید می‌شود. به طور مثال گلیسیدیل متاکریلات (Glycidyl Methacrylate) به دلیل وجود حلقه اپوکسید در ساختار شیمیایی، به طور معمول به عنوان کومونومر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه باز شدن حلقه‌ی اپوکسید، تراکم بالایی از گروه‌های هیدروکسیل ایجاد می‌کند و باعث ایجاد سطح آب‌دوست می‌شود (شکل ۴).

طی تحقیقاتی در زمینه ریزساختار و اندازه‌گیری خصوصیات آب‌دوستی این گروه از RAMIP‌ها، مشخص شد که از یک طرف برهم‌کنش غیراختصاصی آب‌گریز بین قالب و بافت پلیمری برقرار شده و از طرف دیگر جذب مولکول‌های بزرگ به دلیل سطح آب‌دوست به شدت کاهش یافته است [۱۱]. RAMIP‌های گروه IV، همانند RAMIP‌های گروه III هستند؛ با این تفاوت که در انتها، سطح آن‌ها با استفاده از BSA پوشش داده می‌شود (شکل ۵).

از جدیدترین تحقیقات در زمینه RAMIP‌ها می‌توان به RAMIP‌های مغناطیسی اشاره کرد. این نوع از RAMIP‌ها با استفاده از ظرفیت مغناطیسی مواد، باعث آماده‌سازی سریع و راحت‌تر نمونه می‌شوند تا جایی که بسیاری از نمونه‌های زیستی مثل پلاسما بدون نیاز به آماده‌سازی، مستقیم وارد مرحله استخراج آنالیت می‌شوند [۱۲].

در جدول ۱ به برخی از کاربردهای RAMIP‌ها برای مشخصه‌یابی ترکیبات مختلف در محیط‌های زیستی یا

جدول ۱ کاربردهایی از مواد دسترسی محدود با پایه پلیمر قالب مولکولی (RAMIP)

مرجع	پایداری	LOD/LOQ ¹¹ μg L ⁻¹	محدوده خطی/ μg L ⁻¹	روش	فن آماده سازی نمونه	نوع RAM	نمونه	آنالیت
[۸]	۲۰۰	۰/۱-۱/۱-۳	۱-۷۵	LC-MS/MS ^۸	سوانگاری تعویض ستونی ^۵	۱	ادرار	مسدودکننده های بتا ^۱
[۳]	۹۰	-/۳۰	۳۰-۳۵۰	HPLC-UV ^۹	سوانگاری تعویض ستونی	۲	پلازما انسان	کلروپرومازین ^۲
[۱۳]	بیش از ۱۰۰	۱/۴۵/۴/۸۳	۴/۸۳-۲۵۰	HPLC-PDA ^{۱۰}	SPE برونخط ^۶	۳	پودرشیر	اسید فولیک ^۳
[۱۴]	۲۰۰	-/۱۵	۱۵-۵۰۰	LC-MS/MS	SPE برخط ^۷	۴	پلازما انسان	داروهای ضد افسردگی سه حلقه ای ^۴

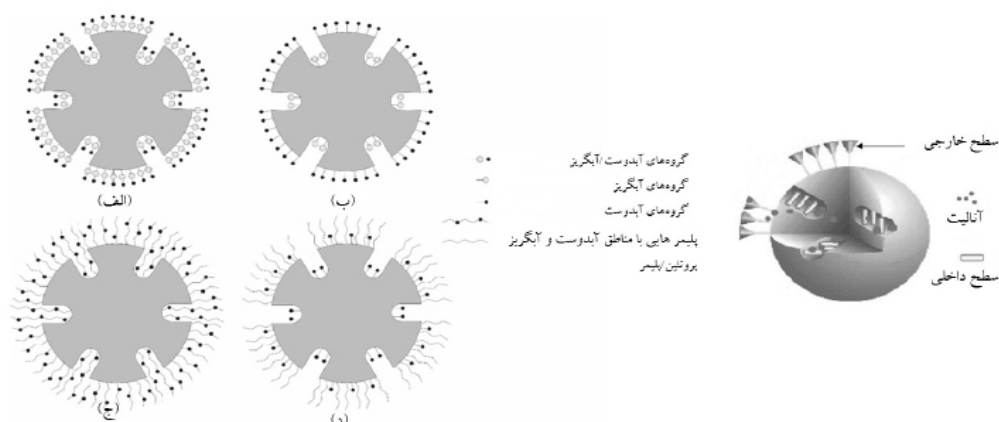
1: β-Blockers; 2: Chlorpromazine; 3: Folic Acid; 4: Tricyclic Antidepressants; 5: Column Switching; 6: SPE Offline; 7: SPE Online; 8: Liquid chromatography Tandem Mass spectrometry; 9: High Performance liquid Chromatography-Ultraviolet Detector; 10: High Performance liquid Chromatography- Photo Diode Array; 11: Limit of Detection/ Limit of Quantitation.

جذب می شوند [۱۷]. از طرف دیگر به دلیل پوشیده شدن سطح خارجی جاذب با زنجیره های آب دوست، تجمع پروتئین ها بر روی سطح خارجی به حداقل می رسد. مهم ترین مزیت RAM نوع A، سهولت آماده سازی آن ها است. از طرفی در این جاذب ها، آنالیت می تواند در گروه های آب گریز سطح خارجی نیز باقی بماند. در نتیجه مرحله شستشو برای آنالیت هایی که در سطح خارجی حفظ می شوند، سریع تر انجام می گیرد. در RAM های با سد نفوذ فیزیکی دو حالت (نوع B) نیز از اندازه منافذ برای حذف پروتئین استفاده می شود اما گروه های آب دوست داخلی و آب گریز خارجی باعث نگه دارندگی های متفاوت می شوند [۱۵]. در حقیقت ISRP ها زیرمجموعه گروه RAM های نوع

ترکیب هر دو طبقه بندی می توان RAM ها را به چهار دسته کلی تقسیم کرد که در شکل ۶ نشان داده شده است و در ادامه به تفکیک، در مورد هر کدام توضیح داده می شود.

الف) سد نفوذ فیزیکی تک حالت، ب) سد نفوذ فیزیکی دو حالت، ج) سد نفوذ شیمیایی تک حالت و د) سد نفوذ شیمیایی دو حالت [۲]

در RAM هایی با سد نفوذ فیزیکی تک حالت (نوع A)، خاصیت آب دوستی و آب گریزی هر دو سطح داخلی و خارجی یکسان است [۱۶]. در این جاذب به دلیل وجود حفرات کوچک در سطح داخلی از ورود مولکول های بزرگ جلوگیری می شود، در حالی که مولکول های کوچک از طریق زنجیره های کوچک داخل حفرات



شکل ۶ طبقه بندی RAM بر پایه سیلیکا

۱۹۸۸ ساخته شد. در این RAM منطقه آب‌گریز توسط منطقه آب‌دوست که وظیفه حذف پروتئین را دارد، احاطه شده است [۲۰]. Hisep از مدل‌های تجاری شده این نوع RAM است که گاهی امکان پاسخ‌گویی تا هزار بار استفاده را دارد.

برای آخرین دسته از این گروه می‌توان به RAM های با سد نفوذشیمیایی دو حالتی (نوع D) اشاره کرد. در این نوع از RAMها از پروتئین سرم گاوی (BSA) استفاده می‌شود تا به وسیلهی آلفا اسید گلیکوپروتئین، لایه آب‌دوست خارجی ایجاد و در نهایت RAM-BSA تولید شود. طول عمر این گروه از RAMها نسبت به RAMهای با نفوذ فیزیکی دو حالتی کمتر است.

در جدول ۲ به تعدادی از گزارش‌های به چاپ رسیده اشاره شده است. انواع مختلف RAMهای استفاده شده، نوع و ویژگی‌های روش مشخصه‌یابی، فن آماده‌سازی نمونه به کار برده شده، محدوده‌ی خطی و حد تشخیص به دست آمده در این جدول آورده شده است.

۴ RAMهای بر پایه نانولوله‌های کربنی (RACNT)

نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano Tubes, CNT) در سال ۱۹۹۱ معرفی شدند. این مواد، نتایج و دستاوردهای گسترده‌ای را در جذب‌ها به ارمغان آوردند. مقالات اخیر، نشان‌دهنده‌ی قابلیت CNTها برای استخراج و پیش‌تخلیظ آنالیت‌های آلی و معدنی است. ویژگی‌های بارز CNTها، همچون مساحت سطح بالا و پایداری شیمیایی و فیزیکی مناسب، با نیازهای اولیه برای جذب‌ها هماهنگی بالایی دارد [۲۹]. با این حال بسیاری از کاربردهای CNT برای اندازه‌گیری ترکیبات آلی و معدنی در نمونه‌های زیستی، نیازمند مرحله آماده‌سازی نمونه به منظور حذف مولکول‌های بزرگ است که باعث اثرات نامطلوب ماتریسی می‌شوند. برای حل این مشکل محققان نظریه RACNT (Restricted Access Carbon Nano Tube) را مطرح کردند (شکل ۷) که در آن CNTهای معمولی با لایه خارجی BSA از طریق اتصال عرضی اصلاح می‌شود. در کاربردهای اولیه، این جذب‌ها قادر به حذف مؤثر پروتئین‌های سرم انسانی بودند. علاوه بر این، RACNTها می‌توانند تا ۳۰۰ چرخه، بدون اندکی کاهش در توانایی استخراج و جذب استفاده شوند [۲۹].

B هستند [۱۶]. از اولین موارد گزارش شده از این نوع RAMها می‌توان از (- L-Phenylalanine - Glycine) GFF (L-Phenylalanine نام برد که از اسیدهای آمینه L- فنیل آنالین و گلیسین در سطح داخلی آن استفاده شده است. آب‌دوست بودن این نگه‌دارنده با گروه‌های گلیسرول پروپیل (این گروه‌ها مسئول جلوگیری از جذب پروتئین‌ها هستند) که به سطح خارجی سیلیکا پیوند شده‌اند، تقویت می‌شوند. در روش‌هایی که GFF به عنوان فاز استخراج‌کننده به کار گرفته می‌شود، زمان مشخصه‌یابی کوتاه‌تر، تکرارپذیری بالاتر، استفاده ساده‌تر و حد تشخیص پایین‌تر است. همچنین با استفاده از این مواد تا ۹۹٪ از پروتئین‌ها حذف می‌شوند. با افزودن گروه‌هایی به سطح داخلی و خارجی یا با تغییر اندازه حفره‌ها، GFFها را می‌توان بهینه کرد [۱۶].

از پرکاربردترین RAMهای نوع B می‌توان به ADS (Alkyl Diol Silica Group) اشاره کرد. این نوع RAM دارای حفره‌های کوچکی هستند که برای مولکول‌های بزرگ غیرقابل دسترس است. در حالی که آنالیت‌های کوچک به وسیله‌ی منطقه‌ی داخلی آب‌گریز حفظ می‌شوند [۱۶]. وظیفه‌ی حذف پروتئین‌ها را نیز گروه‌های آب‌دوست دیول، در سطح خارجی این RAMها به عهده دارند. RAMهای کایرال از دیگر مواردی هستند که در این گروه معرفی شده‌اند. به‌طور معمول این ویژگی با افزودن لیگاند کایرال بر روی سطح آب‌گریز داخلی RAM، ایجاد می‌شود. سطح خارجی نیز همانند ADS آب‌دوست است [۱۸].

از دیگر RAMهای اصلاح شده نوع B، می‌توان به تعویض گروه‌های دیول با گروه یونی اشاره کرد. بر طبق اصلاحاتی که روی آن‌ها انجام می‌گیرد می‌توان در گروه جاذب‌های تعویض کاتیونی (Cation Exchange) ضعیف و قوی یا تعویض آنیونی (Anion Exchange) ضعیف و قوی طبقه‌بندی شوند. برای حذف پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها اغلب تبادل گره‌های آنیونی که کاتیون روی سطح جاذب قرار می‌گیرد و بارهای منفی جابه‌جا می‌شوند رواج بیشتری دارند [۱۹].

دسته سوم، شامل RAMهای با سد نفوذ شیمیایی تک‌حالتی (نوع C) است. در این دسته نیز از سیلیکای پرحفره با گروه‌های آب‌گریز و آب‌دوست که سطح داخلی و خارجی را با سد نفوذ شیمیایی پوشش می‌دهند، استفاده می‌شود. اولین RAM نوع C در سال

جدول ۲ کاربردهایی بر پایه سیلیکا

مرجع	LOD/LOQ ^{۱۰} µg L ⁻¹	محدوده خطی µg L ⁻¹	روش مشخصه بومی	فن آماده‌سازی نمونه	نوع RAM	نمونه	آنالیت
[۲۱]	-	-	HPLC-UV ^{۱۳}	SPE بر خط ^{۱۱}	نوع A	سرم انسانی و مغز موش	پپتیدهای درون‌زا ^۱
[۲۲]	-	-	Nano-LC-MS/MS ^۴	SPE (جداسازی مغناطیسی)	نوع A	سرم انسانی	مشتقات متیل اکسانتین و سفالوسپورین‌ها ^۲
[۲۳]	-۱۰ / ۱/۳۵-۳۷ / ۰/۴۶	۰/۳-۳۰۰	HPLC-UV	SPE برون‌خط ^{۱۲}	نوع B	شیر گاومیش	استر فالات ^۳
[۲۴]	۱/۵/ -	۱/۵-۱۰۰۰	-HPLC Coulometry	سوانگاری تعویض ستونی	نوع B	پلاسما موش، میمون و انسان	آگونیست‌های دوپامین ^۴
[۲۵]	-	-	HPLC-UV	In-Tube SPE	نوع C	سرم انسانی و گاومیش	آنتی‌بیوتیکها و مشتقات زانائین ^۵
[۲۶]	-۱/۷/۴/۳-۵/۱ / ۱/۴	۴-۵۰	LC-MS/MS	سوانگاری تعویض ستونی	نوع D	ادرار و سرم موش	داروهای ضد ویروس ^۶
[۲۷]	۲۵-۴۰/۸۰	۸۰-۲۰۰۰	HPLC-UV	سوانگاری تعویض ستونی	نوع D	تخم‌مرغ	سولفامتوکس ازولوتریمتوپریم ^۷
[۲۸]	-	-	HPLC-UV	سوانگاری تعویض ستونی	نوع D	کیب‌موش	آلبندازولومتانولیت‌ها ^۸

1: Endogenous Peptides; 2: Methylxanthine Derivatives and Cephalosporins; 3: Phthalate Esters; 4: Dopamine Agonist; 5: Antibiotics and Xanthine Derivatives; 6: Antiretrovirals; 7: Sulfamethoxazole and Trimethoprim; 8: Albendazole and Metabolites; 9: Glycine - L-Phenylalanine - L-Phenylalanine; 10: Bovine Serum Albumin; 11: On-line Solid Phase Extraction; 12: Off-line Solid Phase Extraction; 13: High Performance liquid Chromatography-Ultraviolet Detector; 14: Nano liquid Chromatography Tandem Mass spectrometry; 15: Limit of Detection/ Limit of Quantitation.

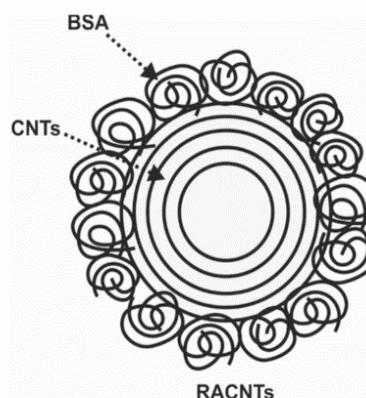
۵ RAM‌های بر پایه حلال‌های فراذره‌ای (RAM-SUPRAS)

امروزه رویکرد جدیدی برای توسعه RAM‌ها بر پایه‌ی حلال‌های فراذره‌ای (Supramolecular Solvent, SUPRAS)، پیشنهاد شده است. این حلال‌ها، مایعات غیرقابل امتزاج ساخته شده از مولکول‌هایی بزرگ هستند که در فاز پیوسته پخش و شکل‌گیری آن‌ها توسط فرایند خودسامانی (Self-Assembly) در مقیاس مولکولی و نانومولکولی انجام می‌شود. این حلال‌ها در تماس با نمونه‌های زیستی، پروتئین‌ها را به واسطه اندازه و تهنشینی به وسیله تماس با حلال جدا می‌کنند. برای اولین بار در سال ۲۰۱۰، از حلال‌های فراذره‌ای (SUPRAS) به عنوان RAM استفاده شد [۳۱]. سازوکار حذف برای RAM-SUPRAS شامل رسوب پروتئین به وسیله ماده فعال سطحی یا اندازه طردی به وسیله ساختار حلال است. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است در این جاذب‌ها، آنالیت‌های قطبی در حفره‌ها، به دلیل برهم‌کنش بین گروه‌های دهنده و پذیرنده آنالیت و سر قطبی ماده‌ی فعال سطحی حل می‌شوند و آنالیت‌های غیرقطبی، می‌توانند با برهم‌کنش‌های واندروالس بین ساختار هیدروکربن و زنجیره‌ی کربنی روغنی ماده‌ی فعال سطحی، حل شوند [۳۲].

در سازوکار مکانیسم اندازه طردی (Size Exclusion)، RAM-SUPRAS‌ها، مولکول‌های بزرگ مانند بعضی از پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها را حل نمی‌کنند. در این جاذب‌ها با افزایش وزن مولکولی آنالیت، استخراج کاهش می‌یابد. این امر نشان‌دهنده‌ی ارتباط استخراج، با نوع برهم‌کنش آنالیت و جاذب، همچنین اندازه آنالیت‌ها است. در نتیجه اندازه منافذ نقش کلیدی در استخراج، توسط این جاذب‌ها ایفا می‌کنند. به همین دلیل مطالعات به منظور تنظیم اندازه منافذ ایده‌آل برای هر آنالیت و ماتریس انجام می‌شود. در مشخصه‌یابی‌های مربوط به صنایع غذایی این دسته از RAM‌ها بسیار مورد استفاده هستند [۵]. از مزیت‌های RAM-SUPRAS‌ها می‌توان به استخراج و پاک‌سازی در یک مرحله، سرعت بالا، مصرف کم حلال و استخراج آنالیت‌های متنوع از لحاظ قطبیت، اشاره کرد [۳۱].

۶ نتیجه‌گیری

با ظهور مواد بر پایه‌ی RAM، تحولی جدید در فازهای



شکل ۷ طرح‌واره نانولوله‌های کربنی دسترسی محدود (RACNT)

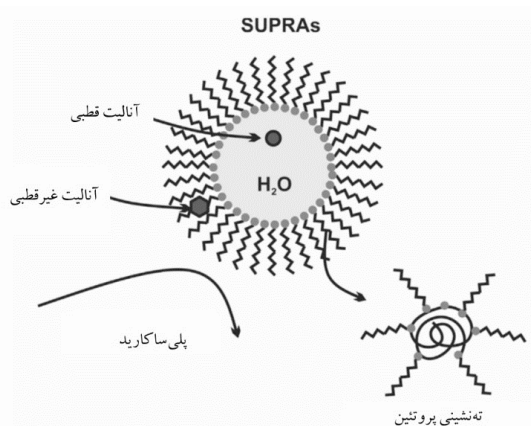
گروهی از محققان، تأثیر pH بر روی ظرفیت RACNT‌ها، در حذف پروتئین را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد برای محدوده pH ۲-۳ و ۵-۶، RACNT‌ها قادر بودند تا بالاتر از ۸۵٪ از پروتئین‌ها را حذف کنند. در این محدوده pH، بار خالص پروتئین (هم در نمونه و هم در جاذب) مثبت یا منفی است که باعث دافعه‌ی الکترواستاتیک بین پروتئین‌های نمونه و لایه BSA بر روی سطح RACNT می‌شود [۲۹]. هنگامی که نمونه‌ی پروتئینی در pH‌های بالاتر از نقطه‌ی ایزوالکتریک پروتئین، از کارتریج حاوی RACNT عبور کند، پروتئین‌های نمونه و لایه BSA با بار منفی باردار می‌شوند. بنابراین دافعه‌ی الکتروستاتیکی، از جذب پروتئین‌های نمونه بر سطح RACNT جلوگیری می‌کند، در حالی که یون‌های فلزی روی CNT (یعنی هسته این جاذب)، جذب می‌شوند.

از معایب استفاده از RACNT‌ها، می‌توان به فشار برگشتی ناشی از قطر کم ذرات اشاره کرد. علاوه بر این حتی با ظرفیت جذب بالا، دیده شده است برای اعتبارسنجی روش تجزیه‌ای معرفی شده با استفاده از این جاذب‌ها، رسم منحنی‌های درجه بندی حاوی ماتریس (Matrix Matched Calibration Curve) لازم است [۳۰].

علاوه بر RACNT‌ها، دسته دیگری از جاذب‌ها به نام RACC (Restricted Access Carbon Clothes) وجود دارند که در آن‌ها نوع پوشش کربن فعال، متفاوت است. اگرچه RACC‌ها نسبت به RACNT‌ها هزینه کم‌تری دارند اما در عین حال دارای ظرفیت جذب کم‌تری نیز هستند و تنها برای آماده‌سازی نمونه‌های ساده مناسب هستند [۳۰].

حال این جاذب‌ها در تعیین همزمان بسیاری از ترکیبات با ساختار شیمیایی متفاوت، عملکرد مناسبی نشان نمی‌دهند. بنابراین RAMIPها انحصاری هستند که این خود مستلزم صرف هزینه و زمان اضافی است. از دیگر RAMها می‌توان به RACNTها اشاره کرد. این دسته از RAMها دارای ظرفیت جذب بالا و پایداری شیمیایی و دمایی مناسب هستند. از مزیت اصلی این دسته از جاذب‌ها می‌توان به استخراج آنالیت‌ها در غلظت‌های کم اشاره کرد. همچنین به دلیل سهولت اصلاح سطح بیرونی CNTها با گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز، بسیار مورد استقبال محققان واقع شدند. نقطه ضعف این جاذب، فشار برگشتی بالا به واسطه قطر کوچک نانوذرات است. در نهایت می‌توان از RAM-SUPRASها نام برد که در مقایسه با جاذب‌های عنوان‌شده، جدیدتر بوده، برای آماده‌سازی نمونه‌های حاوی مولکول‌های بزرگ بسیار کارآمد هستند.

اما این حلال‌ها فقط برای استخراج برخط مناسب هستند و قابلیت استفاده مجدد از آنها وجود ندارد. در نتیجه هزینه استفاده از این مواد بالا است. براساس ویژگی‌های مربوط به RAMها، می‌توان پیش‌بینی کرد استفاده از این نوع جاذب‌ها در آینده در سامانه‌های برخط و به صورت رایج در مواردی که نیاز به سرعت بالای تشخیص‌یابی است به‌ویژه در آزمایشگاه‌های تشخیص طبی افزایش یابد. در جدیدترین مطالعات، محققان به دنبال استفاده از جاذب‌های طبیعی مثل دانه‌های برنج هستند که با انجام اصلاحاتی، آنها را تبدیل به RAM طبیعی کنند.



شکل ۸. نمایی از حلال‌های فراذره‌ای دسترسی محدود (RAM-SUPRAS)

ساکن سوانگاری مایع و جاذب‌های روش‌های استخراج فاز جامد رخ داد. در گذشته نمونه‌های زیستی به صورت دستی قبل از مشخصه‌یابی، آماده‌سازی می‌شدند اما اکنون می‌توانند مستقیم، به سامانه سوانگاری مایع دارای RAM، تزریق شوند. متداول‌ترین مواد با دسترسی محدود، دسته‌ای هستند که پایه‌ی سیلیکایی دارند و به دلیل عمر طولانی و ظرفیت بالای حذف پروتئین، تجاری شده‌اند. البته، به جز آلکیل دیول سیلیکاها، به دلیل تخریب احتمالی سیلیکا در گستره وسیعی از pH مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. همچنین این مواد انتخاب‌پذیری کمی نیز دارند اما با وجود آشکارساز قوی مثل طیف‌سنج جرمی، بسیار کارآمد هستند. در بین RAMها، RAMIPها از انتخاب‌پذیری و همچنین مقاومت بالا در مقابل دما، pH و حلال، برخوردار هستند. با این

مراجع

- Khatibi S. A., Hamidi S., Siahi-Shadbad M. R., Current Trends in Sample Preparation by Solid-Phase Extraction Techniques for The Determination of Antibiotic Residues in Foodstuffs: A Review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 0, 1–22, **2020**.
- Mullett W.M., Determination of Drugs in Biological Fluids by Direct Injection of Samples for Liquid-Chromatographic Analysis, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70, 263-273, **2007**.
- Moraes G.O.I., Silva L.M.R., Santos-Neto A.J., Florenzano F.H., Figueiredo E.C., A New Restricted Access Molecularly Imprinted Polymer Capped with Albumin for Direct Extraction of Drugs from Biological Matrices: The Case of Chlorpromazine in Human Plasma, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 7687-7696, **2013**.
- Raabová H., Háková M., Havlíková L., Poly- ϵ -caprolactone Nanofibrous Polymers: A Simple Alternative to Restricted Access Media for Extraction of Small Molecules from Biological Matrixes, *Analytical Chemistry*, 92, 6801–6805, **2020**.
- González-Rubio S., García-Gómez D., Ballesteros-Gómez A., Rubio S., A New Sample Treatment Strategy Based on Simultaneous Supramolecular Solvent and Dispersive Solid-Phase Extraction for The Determination of Ionophore Coccidiostats in All Legislated Foodstuffs, *Food Chemistry*, 326, 126987, **2020**.
- Boos K.S., Fleischer C.T., Multidimensional On-Line Solid-Phase Extraction (SPE) Using Restricted Access Materials (RAM) in Combination with Molecular Imprinted Polymers (MIP), *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 371, 16-20, **2001**.
- Abrão L. C. D. C., Figueiredo E. C., A New Restricted Access Molecularly Imprinted Fiber for Direct Solid Phase Microextraction of Benzodiazepines from Plasma Samples, *Analyt*, 144, 4320-4330, **2019**.
- Santos M.G., Tavares I.M.C., Boralli V.B., Figueiredo E.C., Direct Doping Analysis of Beta-Blocker Drugs from Urinary Samples by On-Line Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, *Analyst*, 140, 2696-2703, **2015**.
- Santos M.G., Nakamura M.G., Santos-Neto A.J., Figueiredo E.C., Restricted Access Molecularly Imprinted Polymers Obtained by Bovine Serum Albumin and/or Hydrophilic Monomers' External Layers: A Comparison Related to Physical and Chemical Properties, *Analyst*, 140, 7768-7775, **2015**.
- Desilets C.P., Rounds M.A., Regnier F.E., Semipermeable-Surface Reversed-Phase Media for High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 544, 25-39, **1991**.
- Mendes T. V., Franqui L. S., Santos M. G., Wisniewski C., Figueiredo E. C., Synthesis and Characterization of A New Magnetic Restricted Access Molecularly Imprinted Polymer for Biological Sample Preparation, *Materials Today Communications*, 24, 101002, **2020**.
- Oliveira F.M., Segatelli M.G., Tarley C.R.T., Preparation of A New Restricted Access Molecularly Imprinted Hybrid Adsorbent for The Extraction of Folic Acid from Milk Powder Samples, *Analytical Methods*, 8, 656-665, **2016**.
- Santos M.G., Tavares I.M.C., Barbosa A.F., Bettini J., Figueiredo E.C., Analysis of Tricyclic Antidepressants in Human Plasma Using Online-Restricted Access Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction Followed by Direct Mass Spectrometry Identification/Quantification, *Talanta*, 163, 8-16, **2016**.
- Cook S.E., Pinkerton T.C., Characterization of Internal Surface Reversed-Phase Silica Supports for Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 368, 233-248, **1986**.
- Desilets C.P., Rounds M.A., Regnier F.E., Semipermeable-Surface Reversed-Phase Media for High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 544, 25-39, **1991**.
- Rudolph A., Boos K.S., The Use of Restricted-Access Media in HPLC, Part I -Classification and Review, *LC-GC*, 15, 602-611, **1997**.
- Cassiano N.M., Lima V.V., Oliveira R.V., De Pietro A.C., Cass Q.B., Development of Restricted-Access Media Supports and Their Application to the Direct Analysis of Biological Fluid Samples via High Performance Liquid Chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 1462-1469, **2006**.
- Wang H., Jiang P., Zhang M., Dong X., Synthesis of A Novel Restricted Access Chiral Stationary Phase based on Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry for the Analysis of Chiral Drugs in Biological Matrices, *Journal of Chromatography A*, 1218, 1310-1313, **2011**.
- Willemsen O., Machtejevas E., Unger K.K., Enrichment of Proteinaceous Materials on A Strong Cation-Exchange Diol Sil-

- ica Restricted Access Material: Protein-Protein Displacement and Interaction Effects, *Journal of Chromatography A*, 1025, 209-216, **2004**.
20. Gisch D.J., Hunter B., Feibush B., Shielded Hydrophobic Phase: A New Concept for Direct Injection Analysis of Biological Fluids by High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 433, 264-268, **1988**.
21. Liu S., Li Y., Deng C., Mao Y., Zhang X., Yang P., Preparation of Magnetic Mesoporous Shell Microspheres with C8-Modified Interior Pore-Walls and Their Application in Selective Enrichment and Analysis of Mouse Brain Peptide, *Proteomics*, 11, 4503-4513, **2011**.
22. Haginaka J., Wakai J., Preparation and Characterization of Mixed Functional Phase Silica Materials Using Phenyl-, Butyl- or Octylchlorosilane as ASilylating Agent, *Journal of Chromatography A*, 596, 151-156, **1992**.
23. Wang C., Li M., Xu H., Wei Y., Preparation of An Internal Surface Reversed-phase Restricted-Access Material for The Analysis of Hydrophobic Molecules in Biological Matrices, *Journal of Chromatography A*, 1343, 195-199, **2014**.
24. Ruckmick S.C., Hench B.D., Direct Analysis of The Dopamine Agonist (-)-2-(Npropyl- N-2-Thienylethylamino)-5-Hydroxytetralin Hydrochloride in Plasma by High-Performance Liquid Chromatography Using Two-Dimensional Column Switching, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 565, 277-295, **1991**.
25. Nageswara Rao R., Shinde D.D., Two-dimensional LC-MS/MS Determination of Antiretroviral Drugs in Rat Serum and Urine, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 50, 994-999, **2009**.
26. Kanda T., Shirota O., Ohtsu Y., Yamaguchi M., Synthesis and Characterization of Polymer-Coated Mixed-Functional Stationary Phases with Several Different Hydrophobic Groups for Direct Analysis of Biological Samples by Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 722, 115-121, **1996**.
27. De Paula F.C.C.R., De Pietro A.C., Cass Q.B., Simultaneous Quantification of Sulfamethoxazole and Trimethoprim in Whole Egg Samples by Columnswitching High-Performance Liquid Chromatography Using Restricted Access Media Column for On-Line Sample Clean-Up, *Journal of Chromatography A*, 1189, 221-226, **2008**.
28. Belaz K.R.A., Pereira-Filho E.R., Oliveira R.V., Development of Achiral and Chiral 2D HPLC Methods for Analysis of Albendazole Metabolites in Microsomal Fractions Using Multivariate Analysis for the in Vitro Metabolism, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 932, 26-33, **2013**.
29. Gomes R.A.B., Luccas P.O., De Magalhaes C.S., De Figueiredo E.C., Evaluation of The pH Influence on Protein Exclusion by Restricted Access Carbon Nanotubes Coated with Bovine Serum Albumin, *Journal of Materials Science*, 51, 7407-7414, **2016**.
30. Ullah N., Shah F., Khan R.A., Ateeq M., Muhammad H., Khan A.R., Restricted Access-Activated Carbon Clothes-Based Lead Extraction from Human Serum: Skipping the Sample Preparation Step for Biological Media, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96, 1048-1058, **2016**.
31. Ballesteros-Gomez A., Sicilia M.D., Rubio S., Supramolecular Solvents in The Extraction of Organic Compounds. A Review, *Analytica Chimica Acta*, 677, 108-130, **2010**.
32. Caballero-Casero N., Çabuk H., Martínez-Sagarra G., Devesa J.A., Rubio S., Nanostructured Alkyl Carboxylic Acid-Based Restricted Access Solvents: Application to the Combined Microextraction and Cleanup of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mosses, *Analytica Chimica Acta*, 890, 124-133, **2015**.

واژه‌های کلیدی:

هیدروژل نانوکامپوزیتی
اثر حافظه شکلی
تحریرک دمایی مستقیم و
غیر مستقیم
هیدروژل پلی اکریلاتی

هیدروژل های نانوکامپوزیتی حافظه شکلی اکریلاتی حساس به تحریک دمایی

غزاله علمدارنژاد*

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

چکیده ...

ماهیت برنامه‌ریزی شونده در هیدروژل‌های حافظه شکلی، آن‌ها را از سایر هیدروژل‌های هوشمند مجزا می‌کند. این دسته از هیدروژل‌ها، با وجود دارا بودن خصوصیات خوب بیولوژیکی و کاربردهای برجسته به ویژه در صنایع پزشکی، از استحکام مکانیکی کافی برخوردار نیستند که از جمله نقایص مهم آن‌ها به شمار می‌رود. از این‌رو، در راستای پیشرفت‌های انجام شده و با استفاده از نانوفناوری، از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به دلیل خصوصیات مکانیکی منحصر به فرد و همچنین روش تهیه آسان، به عنوان مهم‌ترین دسته از هیدروژل‌ها با خواص مکانیکی بهبود یافته یاد می‌شود. از سویی دیگر، در حضور نانوذرات هادی می‌توان تحریک غیرمستقیم دمایی ایجاد کرده، بازیابی شکل موقت به دائم را مشاهده نمود. در نتیجه با تلفیق سه زمینه هیدروژل، حافظه شکلی و نانوکامپوزیت می‌توان علاوه بر دستیابی به خصوصیت حافظه شکلی در برابر تحریک‌های دمایی مستقیم و غیرمستقیم، افزایش استحکام مکانیکی را نیز در این سامانه‌ها تأمین نمود. این مقاله با توجه به انواع متعدد هیدروژل‌ها و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها، پس از بیان کلیات، به صورت ویژه بر هیدروژل‌های اکریلاتی متمرکز است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

gh.alamdarnjad@modares.ac.ir

۱ مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری آب‌دوستی هستند که ساختاری سه‌بعدی داشته، توانایی جذب مقدار زیادی آب را دارند. شبکه‌ای کردن هیدروژل‌ها (توسط اتصالات شیمیایی پایدار یا گره خوردگی و برهمکنش‌های فیزیکی) سبب ایجاد استحکام مکانیکی و یکپارچگی فیزیکی در آن‌ها می‌شود. هیدروژل‌ها می‌توانند حدود ۱۰ تا ۲۰ برابر وزن خود آب جذب کرده، متورم شوند. برخی موارد کاربرد هیدروژل‌ها شامل لنزهای نرم، زخم‌پوش‌ها و ابرجاذب‌ها است. از هیدروژل‌ها در صنایع غذایی، دارویی، زیست‌پزشکی، مهندسی بافت، زیست‌حسگرها و حامل‌های دارویی و غیره استفاده می‌شود.

هیدروژل‌های حافظه‌شکلی، دسته‌ای از مواد هوشمند با قابلیت چندگانه شکل‌پذیری هستند. نیروی بازبازی شکلی در آن‌ها نسبت به آلیاژها و سرامیک‌های حافظه‌شکلی کم است. در واقع سفتی و استحکام کم، عامل کم‌بودن نیروی بازبازی است. بنابراین، استفاده از مواد تقویت‌کننده و ساخت کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها، راه‌حلی برای رفع این مشکل است [۱].

۲ سازوکارهای حافظه‌شکلی در هیدروژل‌ها

قابلیت ژل‌های پلیمری در تغییر شکل خود در پاسخ به عوامل خارجی مانند دما، pH، میدان الکتریکی یا مغناطیسی و نور به ویژه در کاربردهای زیست‌پزشکی مانند اعضا و ماهیچه‌های مصنوعی، سامانه‌های دارورسانی، شیرهای شیمیایی، زیست‌حسگرها، مواد جاذب و عملگرهای زیستی بسیار مهم است. در این میان، هیدروژل‌های پلیمری به دلیل قابلیت قرارگیری آب در شبکه پلیمر، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. این مواد برخلاف فلزات، نرم و خیس هستند و در نتیجه با بافت سازگاری دارند. اثر حافظه‌شکلی در هیدروژل‌های پلیمری، پدیده‌ای نسبتاً جدید است. این مواد هنگام قرار گرفتن در معرض یک محرک خارجی مانند دما، pH، میدان الکتریکی و ... شکل‌های مختلفی به خود می‌گیرند [۲]. از آنجایی که در میان عوامل مطالعه شده به منظور پاسخ‌گویی مواد حافظه‌شکلی، تحریکات دمایی مهم‌ترین و بیشترین اثر پاسخ‌گویی را دارد، در این مطالعه به بررسی اثر آن در هیدروژل‌های حافظه‌شکلی پرداخته شده است.

۳ هیدروژل‌های حافظه‌شکلی حساس به دما

تاکنون بسیاری از پلیمرهای حساس به دما برای تهیه هیدروژل‌های حافظه‌شکلی به کار گرفته شده‌اند. این پلیمرها معمولاً از پلیمرهای محلول در آب تهیه می‌شوند. هیدروژل‌های حافظه‌شکلی دسته‌ای از مواد هستند که تغییرات ساختاری ایجاد شده در آنها برگشت‌پذیر بوده، این برگشت‌پذیری از طریق پیوندهای ابرمولکولی تشکیل شده از پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های واندروالسی، کووالانسی یا کمپلکس‌های فلزی بروز می‌کند. این برهم‌کنش‌ها سبب تشکیل شبکه‌ای از برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی بین مونومرها یا زنجیرهای پلیمری می‌شود. با ترکیب پیوندهای فیزیکی غیرکووالانسی برگشت‌پذیر با پیوندهای پایدار شیمیایی، هیدروژل حافظه‌شکلی تشکیل می‌شود. این سازوکار به صورت زیر توصیف می‌شود:

اگر اتصالات عرضی ابرمولکولی برگشت‌پذیر و همچنین اتصالات عرضی کووالانسی دائمی تا دمای بحرانی گرم شوند، اتصالات فیزیکی تخریب شده، شبکه پلیمری تغییرشکل می‌دهد و تنها اتصالات دائمی کووالانسی مسئولیت پاسخ الاستیک را در ماده بر عهده خواهند داشت. کاهش دما به زیر دمای بحرانی سبب تشکیل اتصالات مولکولی فیزیکی شده، در نتیجه تغییرشکل ایجاد شده در هیدروژل قفل می‌شود. افزایش مجدد دما تا بیش از دمای بحرانی سبب شکستن اتصالات مولکولی فیزیکی و رهایش انرژی کشسان ذخیره شده در اتصالات دائمی شده، منجر به برگشتن هیدروژل به ساختار اولیه و اصلی خود می‌شود (شکل ۱) [۲].

همانطور که اشاره شد یکی از مزایای هیدروژل‌های حافظه‌شکلی اثر هم‌افزایی (Synergistic Effect) بین شبکه‌های تشکیل شده از اتصالات فیزیکی و شیمیایی در آنها است. شبکه‌های شیمیایی از طریق پیوندهای شیمیایی کووالانسی به هم متصل هستند. از طرف دیگر، شبکه‌های فیزیکی از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مانند برهم‌کنش‌های آب‌گریز یا الکترواستاتیک با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند. هر دو اتصالات شیمیایی و فیزیکی دارای مزایا و معایبی هستند. شبکه‌های شیمیایی قوی و دائمی هستند. این خصوصیت در کاربردهایی که نیاز به شبکه‌ای با اتصالات زیاد وجود دارد، مناسب است اما در زمانی که نیاز به بازبازی وجود داشته باشد، مشکل‌ساز می‌شوند. از طرفی دیگر، شبکه اتصالات

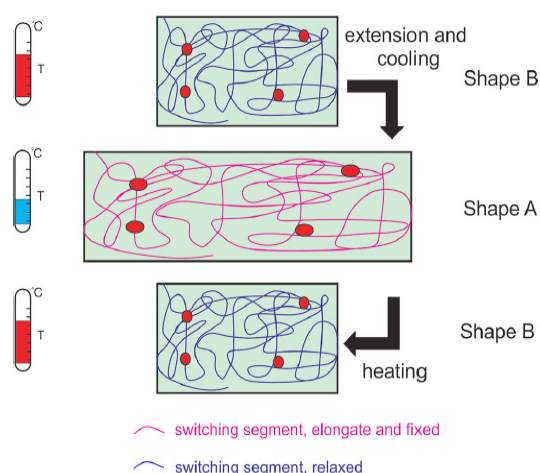
نانوکامپوزیتی حافظه شکلی اکریلاتی تهیه شده از این دسته از مونومرها پرداخته شده است.

۴ هیدروژل های حافظه شکلی پلی اکریلاتی

Osada و همکاران برای اولین بار هیدروژل حافظه شکلی تهیه شده از کوپلیمر اکریلیک اسید و n-استتاریل اکریلات را معرفی کردند [۳]. آنها نشان دادند خواص مکانیکی این ژل های متورم شده با آب، به شدت وابسته به دما بوده، قابلیت بروز رفتار حافظه شکلی دارند. دلیل بروز این پدیده به رفتار انتقال منظم-نامنظم برهم کنش های آب گریز بین گروه های استتاریل در آب نسبت داده شده است. در کمتر از دمای انتقال (۵۰ درجه سانتیگراد) گروه های جانبی استتاریل تشکیل خوشه های بلورین داده، مانند پلاستیکی سخت عمل می کنند، در حالی که در بالای دمای انتقال، این گروه ها به حالت آمورف تبدیل شده، ماده ای نرم و منعطف می شود که آماده تغییر شکل و کشش شده، می تواند شکل جدیدی به خود بگیرد. اگر این ژل سرد شود و شکل تغییر یافته خود را حفظ کند، به ماده ای سفت تبدیل می شود که بعد از حذف نیرو نیز شکل موقت خود را حفظ می کند. مجدداً زمانی که به ژل اصلاح شده تا دمای بالاتر از دمای انتقال گرما داده شود، پس از چند ثانیه شکل اولیه اصلی خود را به دست می آورد (شکل ۲).

Hron و همکاران در سال ۱۹۹۹ اثر حافظه شکلی ساختار کامپوزیتی برپایه لاستیک سیلیکون و هیدروژل پلی اکریل آمید را در دمای انتقال شیشه ای پلی اکریل آمید بررسی کردند [۴]. سازوکار حافظه شکلی این کامپوزیت، بر اساس پاسخگویی دمایی بود و اعمال نیروی کششی به عنوان نیروی خارجی برای تغییر شکل دائم به موقت لازم است. آنها پی بردند رفتار حافظه شکلی به غلظت پلی اکریل آمید شبکه ای شده بستگی دارد، همچنین ترکیب هیدروژل پلی اکریل آمید با لاستیک سیلیکون، منجر به حصول خواص مکانیکی خوب، توانایی تورم در آب و محلول قطبی می شود. از آنجا که هر دو مواد اولیه کامپوزیت (هیدروژل پلی اکریل آمید و لاستیک سیلیکون) زیست سازگار هستند، این کامپوزیت برای کاربردهای پزشکی، به خصوص در ابزار کاشتنی در بدن مناسب است.

Merline و همکاران در سال ۲۰۰۷ از پلی (اکریلیک اسید - اکریلونیتریل) شبکه ای شده با متیلن بیس اکریل

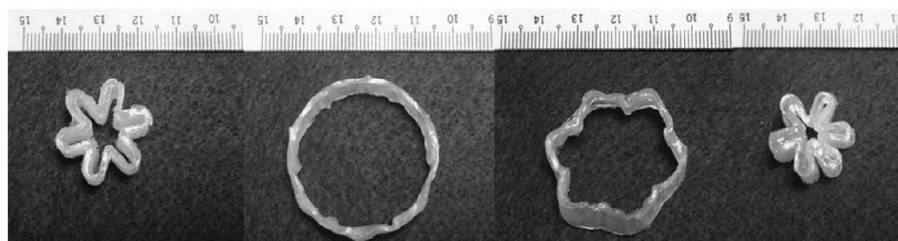


شکل ۱ سازوکار مولکولی هیدروژل های حافظه شکلی پاسخگو به دما [۲].

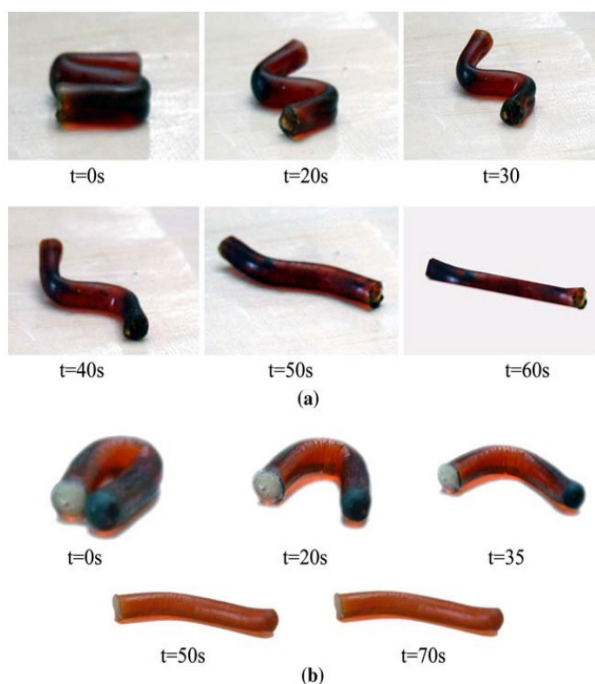
فیزیکی برگشت پذیر سبب افزایش قابلیت بازیابی و فرآیندپذیری مجدد ماده می شود.

ترکیب اتصالات فیزیکی و شیمیایی مزایای متعددی را برای هیدروژل های حافظه شکلی به ارمغان می آورد. اولاً، برگشت پذیری اتصالات فیزیکی در این هیدروژل ها امکان به کارگیری آن ها در حسگرها، عملگرها و سامانه های کنترل شده رهايش دارو را فراهم می کند. ثانیاً، اکثر هیدروژل های حافظه شکلی خصوصیت خودترمیم شوندگی (Self-healing) دارند، به طوری که هنگام از هم گسیختگی شبکه، اگر پیوندهای مولکولی از هم گسیخته در مجاورت هم قرار گیرند، تمایل به ارتباط مجدد با یکدیگر نشان می دهند. ثالثاً، هیدروژل های حافظه شکلی تحت شرایطی می توانند موادی با استحکام بالا تشکیل دهند، اما اتصالاتشان در دمای کمتر از دمای بحرانی، شکسته می شود. رابعاً، می توان از هیدروژل های حافظه شکلی، هیدروژل های نانوکامپوزیتی متشکل از نانوذرات و شبکه پلیمری با خصوصیت ویژه حافظه شکلی تهیه کرد [۲].

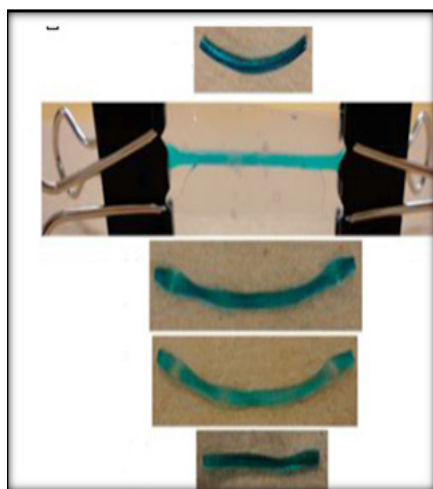
همانطور که اشاره شد، به دلیل فراوانی هیدروژل های حافظه شکلی امکان بررسی کامل آن ها در یک مطالعه میسر نیست. در این میان، هیدروژل های برپایه مونومر های اکریلاتی به دلیل تنوع در ساختار، قابلیت جذب آب فراوان و فرآیندپذیری ساده توجه محققان را به خود جلب کرده است. از این رو، در ادامه به طور ویژه به معرفی هیدروژل های حافظه شکلی و هیدروژل های



شکل ۲ اولین هیدروژل حافظه شکلی [۳].

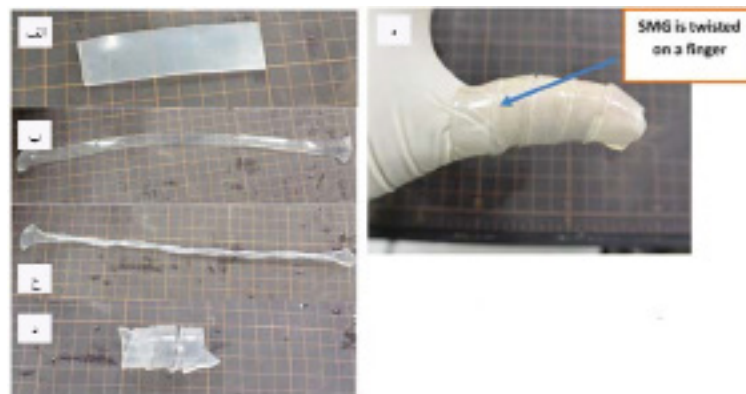


شکل ۳ بازایی شکلی کمپلکس‌های با نسبت مونومرهای مختلف [۵].



شکل ۴ مراحل حافظه شکلی هیدروژل هیبریدی [۶].

آمید همراه با پلی (تترامتلین اکساید) (PTMO) برای تهیه هیدروژل حافظه شکلی استفاده کردند [۵]. انتخاب PTMO برای ایجاد خصوصیت حافظه شکلی در سامانه پلیمری انجام شد. برای بررسی رفتار حافظه شکلی در این ژل‌های پلیمری، از آزمون خمشی که برای ارزیابی پدیده حافظه شکلی در آلیاژها استفاده می‌شود، بهره گرفته شد. در این روش از یک ژل پلیمری استوانه‌ای شکل صاف استفاده شد. این ژل تا دمای بالاتر از T_g گرم شده، تحت زاویه θ تغییر شکل می‌یابد و سپس سرد می‌شود تا تغییر شکل اعمال شده تثبیت گردد. سپس ژل تغییرشکل یافته تا دمایی بالاتر از T_g گرم شده، تغییرات ایجادشده در زاویه θ ثبت و نسبت بازایی محاسبه می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای این ژل با افزایش میزان اکریلونیتریل افزایش یافته، پیک گرماگیر ذوب بلورهای PTMO در کمپلکس‌ها مشاهده نشده است. همه ژل‌ها تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای نشان داده‌اند که بیانگر تشکیل ساختار یکنواخت آمورف است. فاز برگشت پذیر را کمپلکس PTMO، تشکیل داده، درحالی که فاز ثابت را اتصالات عرضی شیمیایی تشکیل داده‌اند. میزان اکریلیک اسید در پلیمر، عامل کلیدی در تعیین میزان کمپلکس شدن و انتقال فاز برگشت پذیر است. فرآیند حافظه شکلی در شکل ۳ نشان داده شده است. Hao و Weiss در سال ۲۰۱۳ به بررسی رفتار حافظه شکلی هیدروژل‌های هیبریدی سخت و محکم پرداخت [۶]. در شکل ۴ رفتار حافظه شکلی چهار هیدروژل هیبریدی N-دی متیل اکریل آمید (DMA)، اتیل پرفلوئور-اکتان سولفون آمید اتیل متاکریلات (FOSM)، هیدروکسی اتیل اکریلات و ۲-سیناموئیلوکسی اتیل اکریلات حاوی (۶۰-۷۰) درصد آب ارائه شده است. در این پژوهش دمای کلید، دمای انتقال شیشه‌ای FOSM (۴۵ درجه سانتی‌گراد) بود و بازایی در ۶۵ درجه



شکل ۵ تغییر شکل نوار هیدروژل حافظه شکلی و کاربرد آن . (الف-د) شکل های دائمی و موقت هیدروژل حافظه شکلی و (ه) کاربرد آن به عنوان پانسمن انگشت [۷].

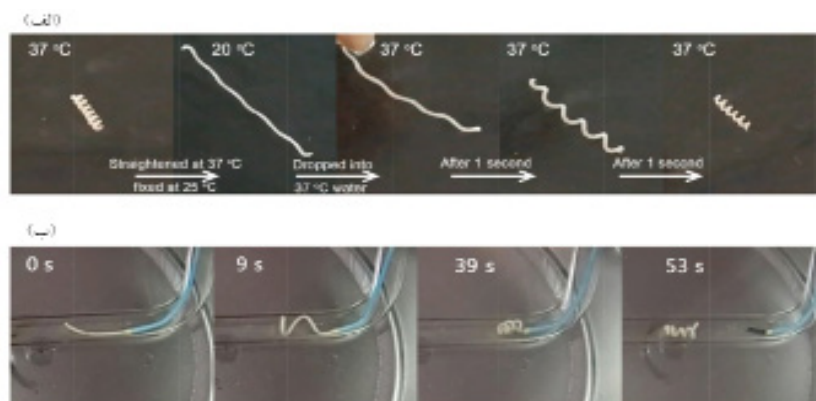
شده است و این دما برای پوست انسان مضر نیست. به علاوه، بسته به کاربرد مورد نظر، دمای انتقال شیشه‌ای سامانه تهیه شده با کاهش ضخامت و یا تغییر ترکیبات شیمیایی می‌تواند کاهش پیدا کند.

در سال ۲۰۱۸، Zhang و همکاران هیدروژل حافظه شکلی پرتونارسان (Radiopaque) بر پایه مونومر اکریلات با مدول و چقرمگی بالا (مدول یانگ ۱۶ مگاپاسکال و استحکام کششی مگاپاسکال) طراحی کردند [۸]. نوارهای هیدروژلی با موفقیت به شکل دائمی فنر ساخته شد و در شریان کلیه خوک قرار گرفت. این هیدروژل جایگزینی مناسبی برای فنرهای فلزی سنتی در درمان بیماری آنوریسم است (شکل ۶).

Liang و همکاران در سال ۲۰۱۹، هیدروژل کوپلیمیری چقرمه و خودترمیم شونده از ۲-فنوکسی اتیل اکریلات (PEA) به همراه اکریل آمید با دمای انتقال شیشه‌ای

سانتی گراد به وقوع پیوست. میزان بازیابی شکلی ۸۴-۸۸ درصد گزارش شد.

هیدروژل حافظه شکلی می‌تواند به عنوان پانسمن برای استخوان شکسته ایفای نقش کند. چراکه هیدروژل های حافظه شکلی در دمای انتقال، با اعمال نیروی خارجی تغییر شکل می‌دهند، لذا استفاده از آن‌ها در پانسمن‌ها آسان است. در سال ۲۰۱۴، با ترکیب دی متیل اکریل آمید و مونومر استتاریل اکریلات هیدروژلی توسط Hasnat Kabir و همکاران تهیه شد [۷]. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود سامانه هیدروژلی تحت نیروی خارجی پیچ خورده، در مدت زمان کوتاهی سرد و تثبیت شده است که پس از اتمام ماموریت، تنها با حرارت دادن، از عضو پانسمن شده جدا می‌شود و برای اجرای این فرآیند به قیچی یا پرستار متخصص نیاز نیست. دمای انتقال شیشه‌ای هیدروژل ۴۲/۵ درجه سانتی گراد گزارش



شکل ۶ (الف) طریقه بازیابی شکلی هیدروژل فرمانند در محیط کنترل نشده و (ب) بازیابی شکلی برون تنی هیدروژل فنری از شکل ابتدایی نواری مستقیم، که بصورت غوطه‌ور در آب درون لوله شیشه‌ای با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته است [۸].

شکلی متخلخل حاوی نانوذرات سیلیس و هیدروژل پلی‌اکریلات به روش امولسیون تهیه کردند [۱۰]. این پلیمرها معمولاً از پلیمرهای آمورف تهیه و تقریباً همیشه شبکه‌ای می‌شوند و به همین خاطر در حالت خشک مقاومت زیادی در برابر جمع‌شدگی دارند. شکل موقت در این هیدروژل‌های ترکیبی از طریق ایجاد تغییرشکل در کرنش فشاری ۷۰٪ در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد (بالا تر از دمای T_m سامانه) ایجاد شد. سپس نمونه تغییرشکل یافته تا دمای محیط سرد شد. شبکه اتصالات عرضی الاستومری به عنوان عامل بازیابی شکل عمل کرده، مسئولیت بازیابی شکل اصلی نمونه در بالای دمای T_m را برعهده دارد. نسبت تثبیت شکل و نسبت بازیابی شکل، به ترتیب ۱۰۰٪ و ۹۰٪ گزارش شد. اثر حافظه شکلی در آب ۸۰ درجه سانتی‌گراد نیز ارزیابی شد. تصاویر به دست آمده قبل از تثبیت شکل، بعد از تثبیت شکل و بازیابی شکلی در نمونه‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. پس از تثبیت شکل، نمونه‌ها در آب ۸۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. جذب آب هیدروژل‌های حاوی مونومر اکریلاتی افزایش یافته، این رفتار بر روی پاسخ حافظه شکلی آن‌ها اثرگذار بود. نکته قابل توجه این‌که غوطه‌ورسازی نمونه‌های تغییرشکل یافته در آب با دمای اتاق، اثری بر روی ابعاد هیدروژل حاوی مونومر اکریلاتی نداشته، تورم یا بازیابی شکلی در نمونه ایجاد نشد. این موضوع به دلیل بلورینگی قفل شده در شکل موقت نمونه بوده که سبب جلوگیری از تغییرشکل آن می‌شود. نمونه حاوی مونومر اکریلاتی پس از غوطه‌ور شدن در آب با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به سرعت شکل اصلی خود را بازیافته است. این بازیابی نسبتاً سریع بیانگر انتقال حرارت

در محدوده دمای بدن انسان تهیه کردند [۹]. اساس عملکرد این هیدروژل بر مبنای برهمکنش‌های آب‌گریز و آب‌دوست مونومرهای مذکور است. آنها اظهار داشتند حضور ۶۰ درصد مولی از PEA در سامانه سبب دستیابی به هیدروژلی با دمای انتقال در محدوده دمای بدن و نسبت تثبیت و بازیابی شکل تقریباً ۱۰۰٪ شد. میزان آب موجود در سامانه زیر ۱۰٪ وزنی بود. از هیدروژل تهیه شده به دلیل استحکام مکانیکی زیاد، برای شبیه‌سازی کاربرد آن در انسداد عروق استفاده شد و عملکرد آن به صورت برون‌تنی مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۷).

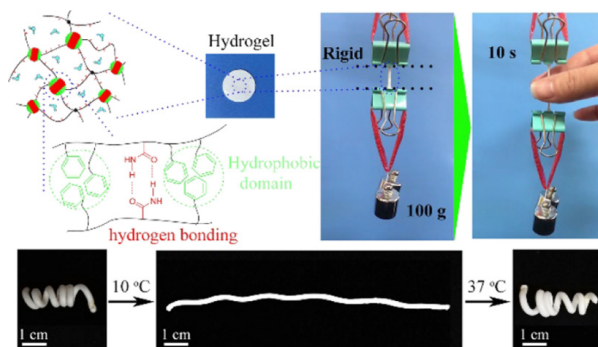
۵ هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حافظه شکلی پلی‌اکریلاتی

همانطور که اشاره شد، با وجود مزایای هیدروژل‌های حافظه شکلی، عمدتاً استحکام کم مکانیکی و سرعت بازیابی کند آن‌ها از جمله معایب این دسته از مواد هوشمند به‌شمار می‌رود. با توسعه سریع نانوفناوری در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای با هدف توسعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری صورت گرفته است. نانوذرات را می‌توان از منابع مختلف (پلیمری، معدنی، فلزی و مواد نیمه‌هادی) و به اشکال مختلف (کروی، میله‌ای، پوسته‌ای و لوله‌ای) تهیه کرد. همچنین با اصلاح شیمیایی می‌توان خصوصیات نانوذرات را تنظیم نمود. به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متمایز نانوذرات می‌توان آن‌ها را در سامانه‌های هیدروژلی به منظور تقویت سامانه حاصل به کار برد [۲].

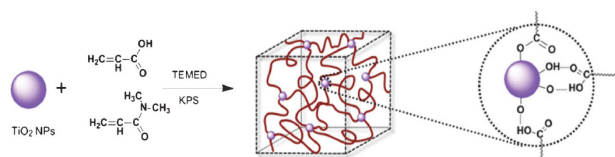
Silverstein و Damouny دسته‌ای از الاستومرهای حافظه

	Before Shape Fixation	Following Shape Fixation	Following Shape Recovery in Hot Water
PH-0			
PH-HEMA			

شکل ۸ رفتار حافظه شکلی پلیمرهای خالص (PH-0) و حاوی مونومر اکریلاتی (PH-HEMA) [۱۰].



شکل ۷ نمایی از هیدروژل کopolymerی تهیه شده و عملکرد حافظه شکلی آن [۹].

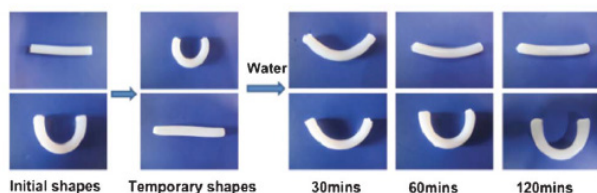


شکل ۱۰ تشکیل هیدروژل بر اثر برهم کنش تیتانیا با زنجیرهای پلیمر [۱۲].

به دست آمد. همان طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، نمونه های متورم به دلیل استحکام و چقرمگی بالا به اشکال مختلف تبدیل می شوند و شکل تغییر یافته موقت در آن ها حفظ می شود و پس از قرار گرفتن در آب دیونیزه، نرم شده، در مدت ۲ ساعت به شکل اولیه خود برمی گردند.

Zhu و همکاران در سال ۲۰۱۷ هیدروژل گرافن اکساید/ پلی (اکریل آمید-کو-پلی اتیلن گلیکول) متیل اتر متاکریلات/ α -سیکلودکسترین (GO/P(AM-CO-PEGMA)/ α -CD) با اتصال عرضی فیزیکی دوگانه را تهیه کردند [۱۳]. این هیدروژل دارای خواص کششی مناسب با کرنش شکست ۱۸۰٪ و استحکام شکست بالای ۶۶۰ kPa بود. علاوه بر این، هیدروژل تهیه شده توانست تنش فشاری ۲/۷ MPa را در کرنش ۸۵٪ بدون پارگی تحمل کند. هیدروژل مذکور ویژگی گرمانرمی و رفتار حافظه شکلی با قدرت پاسخگویی به گرما را داشت. هیدروژل نانوکامپوزیتی نواری شکل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد گرم و به شکل موقت "U" تغییر شکل داده شد، سپس در دمای اتاق تثبیت و مجدداً در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به طور ناقص بازیابی شکلی یافت (شکل ۱۲).

در سال ۲۰۱۷ توسط یک گروه تحقیقاتی، هیدروژل نانوکامپوزیتی حافظه شکلی بر پایه کوپلیمر اکریلیک اسید / متیل متاکریلات (P(AA-co-MMA)) با استفاده از نانو

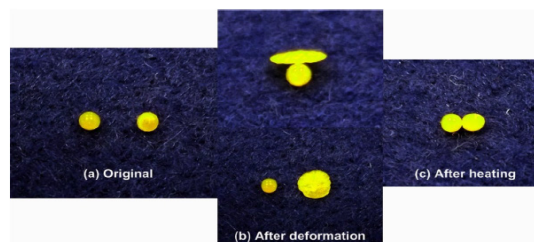


شکل ۱۱ رفتار حافظه شکلی حساس به آب در هیدروژل ها [۱۲].

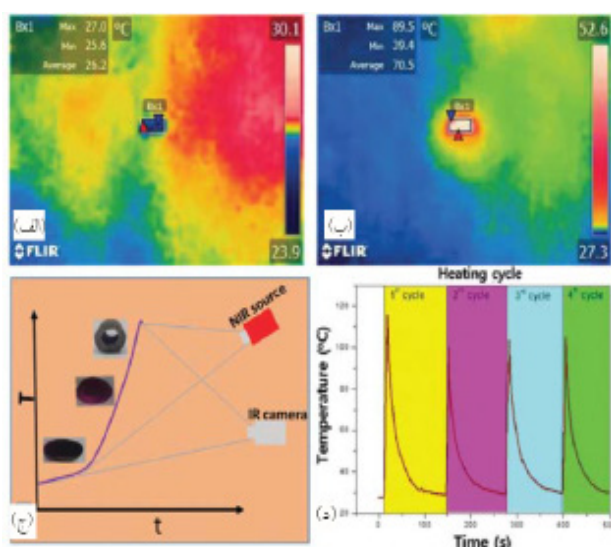
سریع تر در آب نسبت به هوای آزاد است. حداکثر نسبت بازیابی برای نمونه الاستومری خالص در آب ۸۰ درجه سانتی گراد برابر با ۰/۷۹ بود که کمتر از حداکثر نسبت بازیابی این نمونه در هوای آزاد (۰/۹۷) است.

نمونه حاوی مونومر اکریلاتی در آب ۸۰ درجه سانتی گراد بازیابی شکل کامل (نسبت بازیابی ۱) نشان داد. این افزایش بازیابی شکلی به دلیل اثر نرم کنندگی پلی اکریل آمید در نمونه است. این نمونه به دلیل دارا بودن خصوصیت آب دوستی بیشتر نسبت به نمونه خالص، در حین بازیابی آب جذب می کند. Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۴، هیدروژل نانوکامپوزیتی حافظه شکلی چقرمه و دو شبکه ای بر پایه استخلافی از پلی اکریل آمید حاوی نانوذرات سیلیکا با گروه پایانی وینیل را معرفی کردند [۱۱]. در مقادیر نسبتاً کم از آب (حدوداً ۵٪)، این هیدروژل اثر حافظه شکلی القاشده حرارتی در دمای انتقال شیشه ای (۴۰ درجه سانتی گراد) نشان داد. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، توپ هیدروژلی اگر خیلی خشک نباشد، می تواند به آسانی در بالای دمای T_g خود پهن و گسترده شود. با اعمال حرارت تا بالای دمای T_g ، توپ پهن شده می تواند تقریباً بطور کامل به شکل اصلی خود بازگردد. Xu و همکاران، هیدروژل نانوکامپوزیتی با رفتار حافظه شکلی حساس به آب تهیه کردند [۱۲]. در این پژوهش هیدروژل های نانوکامپوزیتی از طریق واکنش کوپلیمر شدن رادیکالی اکریلیک اسید و N,N-دی متیل اکریل آمید در محلول کلوئیدی تیتانیا تهیه شدند. از نانوذرات تیتانیا به عنوان عامل برقراری اتصالات عرضی استفاده شد (شکل ۱۰).

به کمک فرآیند گرمادهی ساده ای، خواص مکانیکی بسیار خوب و نسبت تورم کم برای سامانه هیدروژلی



شکل ۹ اثر حافظه شکلی در هیدروژل حاوی ۵٪ آب (نمونه توپی شکل دیگر برای مقایسه قرار گرفته است) [۱۱].



شکل ۱۳ (الف) تصویر دوربین حرارتی در دمای محیط، (ب) تصویر دوربین حرارتی از دمای سامانه و محیط اطراف آن تحت تابش نور NIR، (ج) روش ارزیابی اثر حافظه شکلی توسط منبع تابش نور و دوربین حرارتی و (د) نمایش چرخه حرارتی برای سامانه هیدروژلی [۱۴].

تغییرات دمایی درون سامانه را با زمان ثبت کرده، اثر حافظه شکلی در دمای انتقال شیشه‌ای سامانه (۷۰ درجه سانتی‌گراد) را نمایش داد. همانطور که مشاهده می‌شود، دمای سامانه هیدروژلی با جذب نور NIR به سرعت افزایش یافته درحالی‌که محیط اطراف نمونه بطور متوسط در دمای محیط قرار دارد. برای بررسی تکراریذیری اثر حافظه شکلی، این آزمون در ۴ چرخه انجام شد. نسبت تثبیت شکل در هر ۴ چرخه ۱۰۰٪ و نسبت بازیابی شکلی ۹۷-۹۲٪ گزارش شد.

Wei و همکاران در سال ۲۰۱۹ با استفاده از پیوند پلی‌آنیلین اصلاح شده با گرافن‌اکساید با پلیمر

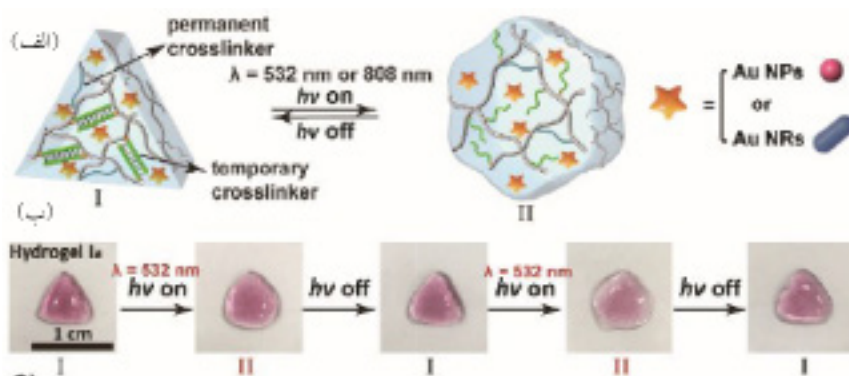


شکل ۱۲ رفتار حافظه شکلی هیدروژل α -Go/P(AM-CO-PEGMA) با پاسخگویی به گرما [۱۳].

ذرات پلیمری کروی پلی‌دوپامین (PDN) به عنوان لوله‌های خود منبسط‌شونده تحت پاسخگویی به نور نزدیک به مادون قرمز (NIR) طراحی شد [۱۴]. هنگامی که اشعه به هیدروژل نانوکامپوزیت اعمال می‌شود، ذرات PDN نور را جذب و به صورت موضعی گرمای لازم را برای بازیابی شکل دائمی تامین می‌کند. شکل دائمی هیدروژل، استوانه‌ای باز بود، در حالی‌که شکل موقت آن استوانه‌ای بسته است. با تحریک نمونه تحت نور NIR، شکل دائمی آن دوباره بازیابی شد. ابتدا نمونه در دمای بین ۴۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد تغییر شکل یافت، سپس با خنک شدن در دمای ۴- درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ثانیه شکل موقت تثبیت شد و در نهایت تحت نور NIR شکل اولیه خود را بازیافت. نسبت بازیابی (R_f) برای تمامی سامانه‌های هیدروژلی ۱۰۰ درصد گزارش شده‌است. در جدول ۱-۱ نسبت بازیابی (R_f) و زمان بازیابی (R_t) هیدروژل‌های حاوی سه غلظت متفاوت ۰/۱، ۰/۳، و ۰/۵ درصد از PDN گزارش شده‌است. هیدروژل‌های حاوی ۰/۳ و ۰/۵ درصد از PDN تحت نور NIR، مقادیر R_f و R_t بیشتری به دلیل وجود تعامل قوی بین PDN و زنجیر پلیمری نشان دادند. رفتار حافظه شکلی سامانه از طریق دوربین حرارتی ثبت شد (شکل ۱۳). دوربین حرارتی به خوبی

جدول ۱ خواص حافظه شکلی هیدروژل نانوکامپوزیتی P(AA-co-MMA)/PDN [۱۴].

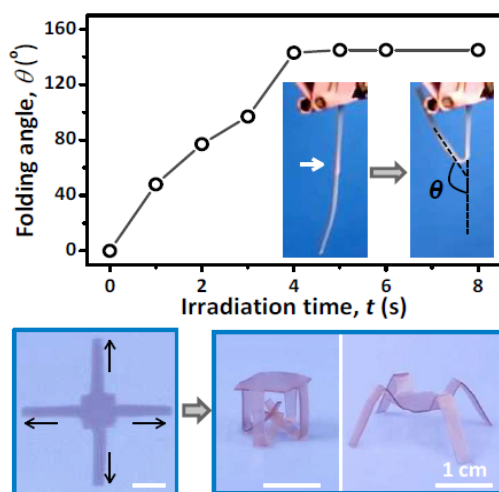
سامانه‌های هیدروژل نانوکامپوزیتی مختلف	۰/۱ درصد از PDN	۰/۳ درصد از PDN	۰/۵ درصد از PDN
R_f (%)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
R_t (%)	۹۲±۰/۲	۹۸±۰/۲	۹۷±۰/۲
R_t (sec)	۸۳	۲۹	۲۱



شکل ۱۴ (الف) نمایی از خاصیت حافظه شکلی برگشت پذیر هیدروژل ها و (ب) انتقالات حافظه شکلی برگشت پذیر تحریک شونده با نور [۱۶]

عالی آن گزارش کردند [۱۷]. جذب نور NIR توسط نانولوله های طلا سبب افزایش دمای موضعی سامانه و منجر به کاهش چشمگیر مدول یانگ (از ۲۰۰ MPa به ۲ MPa) در هیدروژل و تغییر شکل خمشی در سامانه شد (شکل ۱۵). این تغییر شکل برنامه ریزی شده به واسطه تابش نور در هیدروژل های حافظه شکلی سخت، می تواند کاربردهایی در زمینه های زیست پزشکی و مهندسی پیدا کند.

نوروزی در سال ۲۰۱۹، هیدروژل نانوکامپوزیتی حافظه شکلی پلی اکریل آمیدی حاوی نانولوله های کربنی چند جداره (MWCNT) را تهیه کرد [۱۸]. در سامانه هیدروژل حافظه شکلی، در حضور ۰/۲ درصد از MWCNT، آستانه هم پوشانی الکتریکی و رئولوژیکی مشاهده شد. نتایج

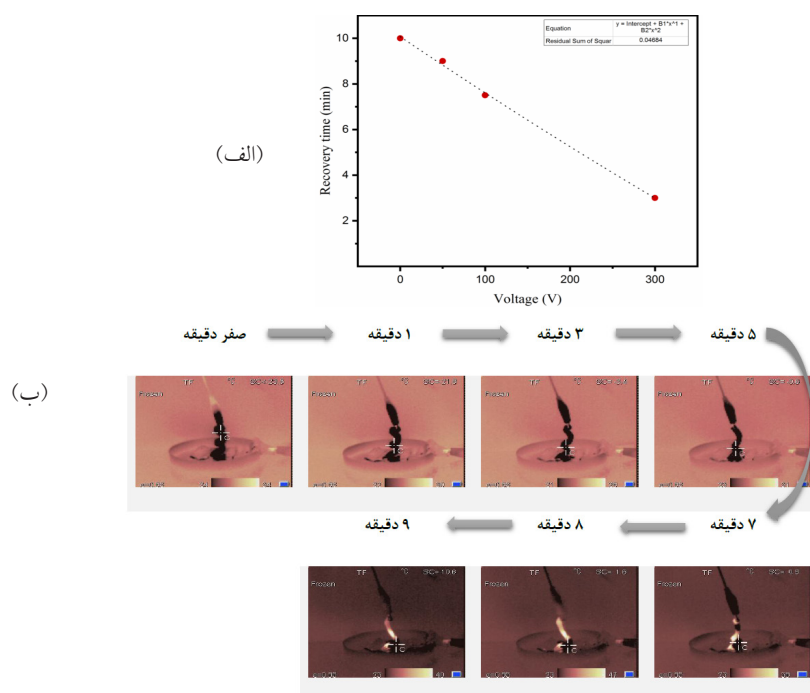


شکل ۱۵ عملکرد حافظه شکلی هیدروژل نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله های طلا [۱۷].

پاسخگوی دمایی پلی (N-ایزوپروپیل اکریل آمید)، هیدروژل پاسخگو به نور NIR را به عنوان زیست حسگر (Biosensor) تهیه کردند [۱۵]. گرافن اکساید به عنوان عامل اتصال عرضی فیزیکی عمل کرده، باعث بهبود استحکام شبکه هیدروژلی، در نتیجه هدایت و حساسیت بالا و پایداری طولانی مدت سامانه شد.

در سال ۲۰۱۹ ونگ و همکاران هیدروژل های اکریل آمیدی حافظه شکلی حاوی نانوذرات و یا نانولوله های طلا تهیه کردند [۱۶]. این هیدروژل ها در دو دسته متفاوت شبکه ای شدند. یک دسته با استفاده از بیس اکریل آمید و نوکلئیک اسید دو رشته ای (Nucleic Acid Duplexes) و دسته دیگر توسط برونات استر-گلوکوز آمین و نوکلئیک اسید دو رشته ای تشکیل شبکه دادند. خواص ترموپلاسمونیک (Thermoplasmonic) نانوذرات و نانولوله های طلا برای کنترل سفتی هیدروژل ها استفاده می شود. تشعشع از نانوذرات و نانولوله های طلا بارگذاری شده در هیدروژل ها باعث ایجاد گرمای ترموپلاسمونیک در هیدروژل، تخریب رشته های DNA و تشکیل هیدروژل با سفتی کمتر می شود. با روشن و خاموش کردن منبع تابش، هیدروژل ها از حالت نرم به سفت انتقال می یابند. از کنترل خواص سفتی برگشت پذیر این هیدروژل ها در پدیده حافظه شکلی، خودترمیم شوندگی مواد نرم و رهایش کنترل شده داروی ترموپلاسمونیک استفاده می شود (شکل ۱۴).

Dai و همکاران در سال ۲۰۱۹ پاسخ حافظه شکلی حساس به تابش نور NIR را با ترکیب نانولوله های طلا در ماتریس هیدروژل شیشه ای پلی (متاکریلیک اسید-متاکریل آمید) بدون به خطر انداختن خواص مکانیکی



شکل ۱۶) الف) نمودار زمان بازیابی هیدروژل نانوکامپوزیتی برحسب ولتاژ و ب) تصاویر بازیابی شکل هیدروژل نانوکامپوزیتی با اعمال میدان الکتریکی ۱۰۰ ولت [۱۸].

مکانیکی بهتر نسبت به هیدروژل حافظه شکلی و نیز کارایی بالایی این دسته از مواد هوشمند در زمینه های مختلف، می توان نتیجه گرفت که این مواد جایگزین مناسبی برای آلیاژهای حافظه شکلی به خصوص در کاربردهای زیست پزشکی هستند. لیکن، با وجود تلاش های فراوان، هیدروژل هایی که بتوانند انتقال شکل موقت به دائمی را در حالتی که حاوی مقادیر زیادی آب هستند (بالای ۸۰٪) تحت تحریک فیزیولوژیکی از خود نشان دهند، کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین، ایجاد شکل موقت در هیدروژل های حاوی محتوای آب زیاد، کماکان چالشی مهم به شمار می رود.

قدردانی

این مقاله برگرفته از سمینار دوره دکترای اینجانب است که با راهنمایی و ویرایش استاد راهنمایم، آقای دکتر مهرداد کوبی ارائه شده است. لذا مراتب قدردانی خود را از ایشان ابراز می دارم.

آزمون مکانیکی-حرارتی دینامیک (DMA) نشان داد که حضور نانوذرات باعث تثبیت کامل شکل هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی اکریل آمید شده، افزایش برگشت پذیری شکل بالغ بر میزان ۹۶ درصد است. از طرفی نانوذرات افزوده شده هادی الکتریکی بوده، رسانایی سامانه هیدروژلی نانوکامپوزیتی پلی اکریل آمید را ۱ مرتبه در مقدار (One Order of Magnitude)، به ازای ۰/۲ درصد (آستانه همپوشانی) نانولوله های کربنی افزایش داد. در تحریک غیرمستقیم حرارتی با اعمال ولتاژ الکتریکی ۳۰۰ ولت، بازیابی کامل شکلی در ۲/۵ دقیقه صورت گرفت (شکل ۱۶).

۶ نتیجه گیری

در این مطالعه علاوه بر معرفی و لزوم ساخت هیدروژل های نانوکامپوزیتی حافظه شکلی، به بررسی سازوکار حافظه شکلی در این دسته از مواد پرداخته شد. با مرور پژوهش های انجام شده و با توجه به خواصی که برای هیدروژل های نانوکامپوزیتی اکریلاتی حافظه شکلی گزارش شده است، از جمله خواص

مراجع

1. Li H., Zhong J., Meng J., Xian G., The Reinforcement Efficiency of Carbon Nanotubes/Shape Memory Polymer Nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 44, 508-516, **2013**.
2. Annabi N., Tamayol A., Uquillas J. A., Akbari M., Bertassoni L. E., Cha C., Camci-Unal G., Dokmeci M. R., Peppas N. A., Khademhosseini A., 25th Anniversary Article: Rational Design and Applications of Hydrogels in Regenerative Medicine, *Advanced Materials*, 26, 85-124, **2014**.
3. Osada Y., Matsuda A., Shape Memory in Hydrogels, *Nature*, 376, 219, **1995**.
4. Hron P., Šlechtová J., Shape Memory of Composites Based on Silicone Rubber and Polyacrylamide Hydrogel, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 268, 29-35, **1999**.
5. Merline J. D., Nair C. P. R., Gouri C., Shrisudha T., Ninan K. N., Shape Memory Characterization of Polytetra Methylene Oxide/Poly (Acrylic Acid-co-Acrylonitrile) Complexed Gel, *Journal of Materials Science*, 42, 5897-902, **2007**.
6. Hao J., Weiss R. A., Mechanically Tough, Thermally Activated Shape Memory Hydrogels, *ACS Macro Letters*, 2, 86-89, **2013**.
7. Hasnat Kabir M., Hazama T., Watanabe Y., Gong J., Murase K., Sunada T., Furukawa H., Smart Hydrogel with Shape Memory for Biomedical Applications, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 3134-3138, **2014**.
8. Zhang Y., Gao H., Wang H., Xu Z., Chen X., Liu B., Shi Y., Lu Y., Wen L., Li Y., Li Z., Men Y., Feng X. Liu W., Radiopaque Highly Stiff and Tough Shape Memory Hydrogel Microcoils for Permanent Embolization of Arteries, *Advanced Functional Materials*, 28, 1-11, **2018**.
9. Liang R., Yu H., Wang L., Lin L., Wang N. Naveed K. U. R., Highly Tough Hydrogels with the Body Temperature-Responsive Shape Memory Effect, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11, 43563-43572, **2019**.
10. Damouny C. W., Silverstein M. S., Hydrogel-filled, Semi-crystalline, Nanoparticle-crosslinked, Porous Polymers from Emulsion Templating: Structure, Properties, and Shape Memory, *Polymer*, 82, 262-273, **2015**.
11. Zhang J. L., Huang W. M., Gao G., Fu J., Zhou Y., Salvekar A. V., Venkatraman S. S., Wong Y. S., Tay K. H., Birch W. R., Shape Memory/Change Effect in A Double Network Nanocomposite Tough Hydrogel, *European Polymer Journal*, 58, 41-51, **2014**.
12. Xu B., Li H., Wang Y., Zhang G., Zhang Q., Nanocomposite Hydrogels with High Strength Cross-linked by Titania, *RSC Advances*, 3, 7233-7236, **2013**.
13. Zhu P., Deng Y., Wang C., Graphene/Cyclodextrin-based Nanocomposite Hydrogel with Enhanced Strength and Thermo-Responsive Ability, *Carbohydrate Polymers*, 174, 804-811, **2017**.
14. Obiweluozor F. O., GhavamiNejad A., Maharjan B., Kim J., Park C. H., Kim C. S., A Mussel Inspired Self-Expandable Tubular Hydrogel with Shape Memory Under NIR for Potential Biomedical Applications, *Journal of Materials Chemistry: B*, 5, 5373-5379, **2017**.
15. Wei Y., Zeng Q., Wang M., Huang J., Guo X., Wang L., Near-infrared Light-responsive Electrochemical Protein Imprinting Biosensor Based on A Shape Memory Conducting Hydrogel, *Biosensors and Bioelectronics*, 131, 156-162, **2019**.
16. Wang C., Liu X., Wulf V., Vázquez-González M., Fadeev M., Willner I., DNA-Based Hydrogels Loaded with Au Nanoparticles or Au Nanorods: Thermoresponsive Plasmonic Matrices for Shape-Memory, Self-Healing, Controlled Release, and Mechanical Applications, *ACS Nano*, 13, 3424-3433, **2019**.
17. Dai C. F., Du C., Xue Y., Zhang X. N., Zheng S. Y., Liu K., Wu Z. L., Zheng Q., Photodirected Morphing Structures of Nanocomposite Shape Memory Hydrogel with High Stiffness and Toughness, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11, 43631-43640, **2019**.
۱۸. سونیا نوروژی اصفهانی، اثر نانوذرات هادی بر پاسخگویی هیدروژل حافظه شکلی اکریل آمیدی، پایان نامه کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه تربیت مدرس، **۱۳۹۸**.

واژه‌های کلیدی:

میکرو استخراج فیلم نازک
پلیمرهای زیست‌سازگار
دستگاه طیف‌سنج جرمی
فازهای استخراجی جدید

مروری بر روش‌های پوشش‌دهی پلیمرهای زیست‌سازگار و جدید در فن‌حساس و سریع میکرواستخراج فیلم نازک

میلاذ غنی^{۱*}، نرگس کریمی^۲، یوسفعلی قربانی^۳

۱ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

۲ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی

۳ تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست

چکیده ...

میکرو استخراج فیلم نازک، روش استخراجی مناسبی است که کارایی آن در روش‌های روزمره مثل نمونه‌گیری و آماده‌سازی نمونه‌ها اثبات شده است. در مقایسه با روش‌های استخراج سنتی، مهم‌ترین مزیت میکرواستخراج فیلم نازک، حساسیت زیاد (به دلیل فاز استخراج‌کننده نسبتاً بزرگ‌تر) آن است. علاوه بر این، روش میکرواستخراج فیلم نازک نسبت به روش سنتی میکرواستخراج فاز جامد، فازهای استخراجی بیشتر، روش‌های پوشش‌دهی بهتر و روش‌های به کارگیری متنوع‌تری را ارائه می‌دهد. هدف از این بررسی، ارائه خلاصه‌ای جامع و کامل از پیشرفت‌های معاصر شامل سنتز فازهای استخراجی جدید بر پایه پلیمرهای زیست‌سازگار، تحولات این فناوری، روش شناسایی و کاربردهای این روش است. در نهایت، درباره روند روبه‌رشد میکرواستخراج فیلم نازک در آینده نیز بحث خواهد شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

میکرواستخراج فیلم نازک (Thin Film Microextraction)، روشی ترکیبی از نمونه‌گیری و آماده‌سازی نمونه است که برای اولین بار در سال ۲۰۰۱ معرفی شد [۱]. تفاوت بین این روش و روش سنتی میکرواستخراج فاز جامد (Solid Phase Microextraction) این است که در آن، حجم بیشتری از فاز استخراج کننده و با سطح موثر بزرگ‌تر استفاده می‌شود. این امر، به هدف نهایی که بهبود حساسیت است، بدون از دست دادن زمان نمونه‌برداری کمک می‌کند [۲]. براساس معادلات ریاضی، می‌توان اثبات کرد که افزایش حجم در فاز استخراجی منجر به بهبود حساسیت روش خواهد شد. علاوه بر آن، زمان رسیدن به تعادل برای روش میکرواستخراج فیلم نازک نیز کوتاه‌تر است. زیرا اگر حجم نسبتاً زیادی از فاز استخراج کننده بر روی لایه فوق‌العاده نازکی پخش شود، فرایند استخراج، سریع‌تر صورت می‌گیرد. همچنین، ثابت شده است که میکرواستخراج فیلم نازک نسبت به میکرواستخراج فاز جامد معمولی حساسیت و سینتیک استخراج را بهبود می‌بخشد. به همین دلیل، به ابزاری پرکاربرد برای مشخصه‌یابی پسماند در مواد غذایی [۳]، محیط زیست [۴]، بالینی و تحلیل زیستی [۵] تبدیل شده است. اگرچه رویکردهای میکرواستخراج فیلم نازک برای مدت زمان زیادی مورد توجه محققان قرار گرفته است، اما هنوز هم تحولات جدید و متفاوتی با تمرکز ویژه‌ای بر کاربردهای خاص‌تر این روش وجود دارد. در این نوشتار، قصد داریم روندهای اخیر در تحولات میکرواستخراج فیلم نازک با تمرکز بر کارهای تحقیقاتی که در دو سال گذشته منتشر شده‌اند را مرور کنیم.

۲ توسعه در فناوری‌های پوشش‌دهی

توسعه روش‌های جدید در فناوری پوشش از نظر سازگاری آن‌ها با سامانه‌های مختلف را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد: (۱) میکرواستخراج فیلم نازک با قابلیت واجدبندی گرمایی که سازگار با ابزارهایی است که اجازه ورود آنالیت‌ها به صورت گازی را می‌دهند و (۲) دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک با قابلیت واجدبند حلال که می‌تواند در ترکیب با هر نوع دستگاه تجزیه‌ای که قابل استفاده برای نمونه‌های مایع است، باشد [۶]. از نظر سنتز، روش‌های زیادی برای تهیه فیلم نازک و مواد استخراج کننده وجود دارد. متداول‌ترین

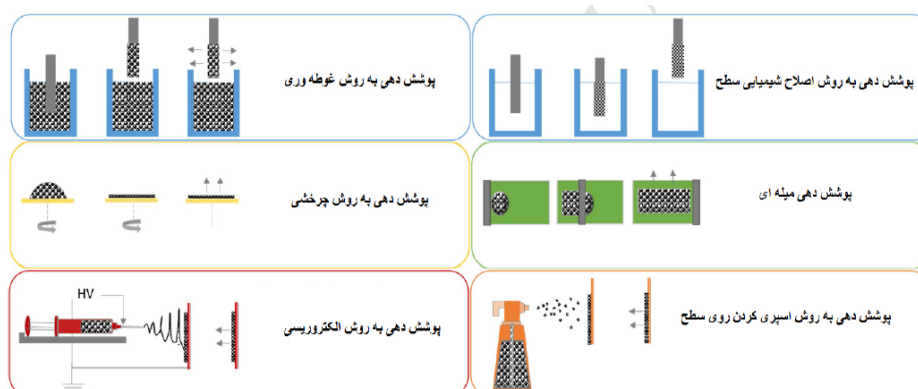
روش پوشش‌دهی به همراه مقایسه ویژگی‌های اصلی آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. از بین روش‌های فوق، روش غوطه‌وری (Dip Coating)، وسیع‌ترین رویکرد مورد استفاده است که پوشش در مخلوطی (معمولاً، دوغاب خوانده می‌شود) فرورفته است که در آن، فاز استخراج کننده در حلال یا چسب مناسب حل یا پراکنده شده است [۶]. در این روش، ضخامت فاز استخراج کننده را می‌توان با سرعت فرو بردن و خارج کردن جاذب از دوغاب، کنترل کرد. راحتی و کاربردی بودن روش پوشش‌دهی غوطه‌وری، باعث شده است که این روش اغلب برای تولید دستگاه‌های زیست-سازگار میکرواستخراج فیلم نازک که در آن ذرات استخراجی در پلی‌اکریلو نیتریل بی حرکت می‌ماند، استفاده شود. اخیراً درخواست برای تولید فازهای استخراج بسیار نازک و ترکیب آن‌ها با حساس‌ترین ابزارها مانند اتصال مستقیم به طیف‌سنج جرمی، به طور فزاینده‌ای رواج یافته است [۷]. در این نوع کاربردها، پوشش‌دهی غوطه‌وری، یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای تهیه پوشش‌های مسطح و یکنواخت است که با ضخامت چند میکرومتر پوشیده شده است. در اکثر روش‌های پوشش‌دهی غوطه‌وری، پوشش با تجمع فیزیکی فاز استخراج کننده، بدون تشکیل هیچگونه پیوند شیمیایی با بستر، به دست می‌آید. با این حال، بر اساس ماهیت پوشش، یک مرحله پیوند شیمیایی ممکن است ضروری باشد. در این صورت، سطح بستر پوشش باید فعال شده یا از قبل فعال بوده باشد تا شکل‌گیری گروه‌های عاملی بستر که بتواند به راحتی با فاز استخراج کننده واکنش نشان دهند، تسهیل شود. برای این منظور، روش فعال‌سازی فیزیکی استفاده می‌شود که معمولاً منجر به ایجاد لایه نازک‌تر فاز استخراج کننده می‌شود. البته این روش معایبی دارد. اولین ایراد آن است که، به دلیل این که بیشتر گروه‌های فعال روی سطح پوشش در اولین فروردن اشغال می‌شوند، طراحی و بهینه‌سازی روشی برای قراردادی فاز استخراج کننده بر روی بستر، سخت و خسته‌کننده‌تر است. روش دیگر برای تهیه ابزار میکرواستخراج فیلم نازک، استفاده از روش‌های سل-ژل و افشاندن بر روی کاغذ آماده شده، است. این روش منجر به تولید نمونه‌هایی برای میکرواستخراج فیلم نازک است که با اصلاح شیمیایی تهیه شده است [۸]. روش متفاوت پوشش‌دهی که به عنوان روش

قرار می‌گیرد. سپس دوغاب به صورت قطرات ریز (که به کمک گاز بی‌اثری که درون فلاسک تحت فشار قرار گرفته است)، مستقیم روی سطح پوشش، پاشیده می‌شود. شایان گفتن است که دشواری این روش در عدم توانایی به دست آوردن پوشش همگن قابل اطمینان به دلیل چالش در افشاندن مقدار مساوی از فاز استخراج روی پوشش است. مسئله پوشش همگن تا حدی با استفاده از چندین لایه فاز استخراج که در نهایت منجر به پوشش‌هایی با ضخامت در حد میلی‌متر می‌شود، حل شده است.

۲-۱ پوشش پلیمری میکرواستخراج فیلم نازک قابل ترکیب با روش واجذبی گرمایی

فیلم‌های نازک که از مواد استخراج‌کننده پایدار حرارتی ساخته شده‌اند، می‌توانند به ابزار واجذب گرمایی با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی با حجم بالای تعبیه شده در سامانه سوانگاری گازی، وارد شوند. از آنجایی که تعداد فازهای استخراج‌کننده پایدار حرارتی محدود بوده، محفظه تزریق با حجم زیاد در هر آزمایشگاهی در دسترس نیست، تحولات و کاربردهای نسبتاً کمی در این زمینه وجود دارد. برای مثال پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن و فرایندهای غشای پشتیبان پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن کربن برای مطالعه استخراج سموم دفع آفات در نمونه‌های آبی استفاده شده‌اند. مقایسه نتایج به دست آمده از دو نوع غشا در مقابل نتایج حاصل شده از روش‌های مرجع (استخراج مایع-مایع) شباهت‌هایی را در دقت

پوشش‌دهی چرخشی شناخته می‌شود، بر این اساس است که فاز استخراج‌کننده در حالت مایع، روی صفحه‌ای قرار می‌گیرد؛ سپس با چرخاندن صفحه با سرعت زیاد، جاذب (فاز استخراج‌کننده) روی سطح آن به عنوان فیلم نازک پخش می‌شود. این روش، می‌تواند برای تولید جاذب میکرواستخراج فیلم نازک در یک سطح پوشش استفاده شود. این روش همچنین قرارگیری چندین لایه از فازهای استخراج‌کننده را امکان‌پذیر می‌کند [۹]. اولین پوشش پایدار حرارتی قابل استفاده در روش میکرواستخراج فیلم نازک، همان فازهای استخراجی به کار برده شده در الیاف میکرواستخراج فاز جامد تجاری (مثل پلی‌دی‌متیل سیلوکسان) بود که با استفاده از روش غوطه‌وری یا روش پوشش‌دهی چرخشی، تولید شد. در سال‌های اخیر، الکترورسی (Electrospinning) به عنوان یکی از روش‌های نوظهور برای تهیه ابزارهای پلیمری مختلف میکرواستخراج فیلم نازک، محبوبیت زیادی را کسب کرده است. از آنجایی که محلول هدفمند پلیمری می‌تواند به غشای مکانیکی و پایدار با ساختار نانوذرات تبدیل شود، این روش نیازی به استفاده از بستر یا تکیه‌گاه برای متصل نگه داشتن فاز استخراج به سطح ندارد. در این روش، می‌توان ضخامت پوشش را با کنترل زمان ولتاژدهی، تنظیم کرد. آخرین روشی که در این بررسی، پوشش داده می‌شود، پوشش‌دهی به کمک افشاندن است که می‌تواند به عنوان ساده‌ترین روش برای تولید روش میکرواستخراج فیلم نازک در نظر گرفته شود. در این روش، مخلوطی که حاوی فاز استخراج‌کننده در حلال یا چسب مناسب است، در فلاسک افشاننده،



شکل ۱ خلاصه روش‌های استفاده شده برای تهیه دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک و مقایسه ویژگی‌های کلیدی آن‌ها (هزینه، یکنواختی، پایداری مکانیکی و سهولت استفاده)

برای ترکیب برخط دستگاه میکرواستخراج لایه نازک با دستگاه تجزیه‌ای مورد استفاده است. علاوه بر آن، پایداری پوشش در حلال آلی نیز حائز اهمیت است. همچنین، میکرواستخراج لایه نازک نسبتاً بزرگ نیز در طی فرایند واجذبی، نیاز به حجم بیشتری از حلال واجذبی دارد که این امر، بر صحت پاسخ‌های ایجادشده، موثر است. با وجود این محدودیت‌ها و مزایایی مانند خودکار شدن آسان مرحله نمونه‌برداری و طیف گسترده‌ای از فازهای استخراج موجود یا (به‌طور بالقوه پایدار)، پیشرفت‌های جدید در این زمینه همچنان ادامه دارد. تحولات جدید برای دستگاه میکرواستخراج لایه نازک که از واجذب حلال استفاده می‌کنند در بخش‌های زیر خلاصه می‌شوند.

۱-۲-۲ پوشش‌های مبتنی بر کاغذ

انواع مواد با قیمت کم و در دسترس مبتنی بر کاغذ، برای بهبود خواص فیلم‌های نازک به کار برده شده‌اند. بسترهای کاغذی، معمولاً برای مشخصه‌یابی سریع در اتصال با دستگاه طیف‌سنجی جرمی استفاده می‌شوند. این پلیمر طبیعی که به راحتی در دسترس است، حتی تحت شرایط اسیدی، انعطاف‌پذیری و مقاومت کافی برای استفاده در دستگاه‌های میکرواستخراج لایه نازک را ایجاد می‌کند. در ابتدا به نظر نمی‌رسید که مواد مبتنی بر سلولز به عنوان پوشش قوی و کاربردی در بافت‌های پیچیده، مناسب باشند، ولی تحقیقات گسترده، کاربرد موثر آن را به اثبات رساند. به عنوان مثال، می‌توان به ستر دوپامین قرارگرفته بر روی بستر اصلاح‌شده برای استخراج نیتروفنول‌ها از نمونه، قبل از مشخصه‌یابی توسط دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا، اشاره کرد [۴]. این فاز استخراجی، از طریق پلیمری شدن بر روی تکه کاغذ و در درون محلول پایه دوپامین تولید شد. لایه پلی‌دوپامین، فاز استخراجی مناسبی برای آنالیت‌های قطبی فراهم می‌کند. در بررسی دیگری، محققان از غشای فیلم نازک پوشش کاغذی پلی‌استایرن برای استخراج متادون از نمونه‌های ادرار استفاده کردند [۱۰]. در آن بررسی، پلی‌استایرن به دلیل توانایی انحلال آسان در حلال‌های آلی انتخاب شد و به آن اجازه می‌داد که بدون نیاز به پلیمری شدن اضافه یا شبکه‌ای شدن به راحتی روی کاغذ پوشیده شود. فیلم نازک پوشیده شده توسط پلی‌استایرن به سادگی با فروبردن متوالی قطعه

نشان داد؛ درحالی که هر دو دستگاه میکرواستخراج لایه نازک، حساسیت بهتری ارائه می‌دهند. بنابراین برای نمونه‌های جمع‌آوری شده آزمایشگاهی، دستگاه‌های میکرواستخراج لایه نازک نه تنها میزان حساسیت در مرحله‌های فوق را بهبود می‌دهند بلکه زمان استخراج کم و به‌طور عمده مقدار حلال‌های آلی استفاده شده را کاهش می‌دهد. دستگاه میکرواستخراج لایه نازک همچنین به دلیل سادگی و طراحی قوی، می‌تواند مستقیماً در محل، مورد استفاده قرار گیرد. در یک پژوهش، پیوند شیمیایی پلی‌دی‌متیل‌دی‌فنیل‌سیلوکسان با استفاده از روش سل-ژل بر پارچه الیاف شیشه سیلیکا پوشش داده شد. پارچه، روکش شده، سپس در نگه‌دارنده متصل به پمپ قرار داده شد که به عنوان نمونه‌بردار فعال هوا در محل، مورد استفاده قرار گرفت. این روش، به‌طور خاص، هورمون جنسی موجود در حشرات را هدف قرار دارد. پس از نمونه‌گیری از فضای فوقانی، آنالیت‌های جذب شده بلافاصله به داخل سوانگاری گازی ترکیب شده با طیف‌سنج جرمی (GC-MS) برای جداسازی و تشخیص بیشتر منتقل می‌شوند. در مطالعه‌ای دیگر، فیلم‌های نازک پلیمری که به صورت مولکولی ((Molecularly Imprinted Polymeric (MIP)) چاپ شده بودند، برای استخراج انتخابی تیوفن‌های نیمه‌فرار از آب دریا، به کار برده شدند. پس از نمونه‌گیری، آنالیت‌های استخراج شده، توسط روش سوانگاری گازی اندازه‌گیری شدند. البته نکته مهم این است که پایداری حرارتی جاذب‌های تهیه شده به کمک روش قالب مولکولی، ممکن است کم باشد. در نتیجه، تجزیه فاز استخراج‌کننده می‌تواند مزاحمت‌های دیگری را در طول مشخصه‌یابی ایجاد کند که در نهایت بر صحت تجزیه تأثیر می‌گذارد. شایان‌گفتن است که دستگاه میکرواستخراج لایه نازک که از نظر حرارتی پایدار است، می‌تواند با روش واجذب حلال نیز استفاده شود. با این حال این موضوع به‌طور گسترده در گزارش‌ها بیان نشده است. بنابراین منحصر به برنامه‌های مبتنی بر سوانگاری گازی نیستند.

۲-۲ پوشش پلیمری میکرواستخراج لایه نازک قابل ترکیب با واجذب حلال

در مقایسه با روش‌های حرارتی، روش واجذبی به کمک حلال، چالش برانگیزتر است. یکی از اصلی‌ترین مشکلات، مربوط به عدم وجود اتصالات معمولی

کاغذی با ۱- دودسیل ایمیدازولیوم را اصلاح کردند و آن را برای تعیین ترکیبات دوگانه‌دوست مانند بیس فنول‌ها مناسب کردند [۵]. روش دیگر برای تهیه پوشش‌های انتخابی، اجرای چارچوب‌های محدودکننده انتشار مولکولی است. این روش در کار تحقیقاتی که اخیراً منتشر شده، مورد استفاده قرار گرفته است که به موجب آن، سطح داخلی بطری شیشه‌ای با فیلم نازک هیبریدی که متشکل از ژئولیت ZSM-5 که مستقیم و پر از پلی دی‌متیل سیلوکسان بود، پوشانده شده است. برای سنتز این فاز استخراج کننده، ZSM-5 برای معرفی پوشش آب‌گریز میکرواستخراج فیلم نازک ضروری بود. در درجه اول، به علت این که پلی دی‌متیل سیلوکسان خود، پلیمری به شدت آب‌گریز است که جذب ترکیبات آب‌گریز را محدود می‌کند. علاوه بر این، ZMS-5 دارای منافذ مشخصی است که از ۲ نانومتر کوچک‌تر هستند که از طریق گزینش مولکولی (بر اساس وزن توسط غربال کردن مولکولی)، جذب انتخابی و تفاوت در میزان انتشار مواد هیبریدی را نشان می‌دهد. با استفاده از این دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک، ترکیبات فوق‌آلیفاتیک (C_7-C_{11}) و مواد آلی فرار، بازیابی جامعی را نشان می‌دهد. این امر درحالی است که کاهش شدیدی در بازده استخراج مواد آلی فرار با تعداد اتم‌های کربن کمتر از ۶ وجود داشت. علاوه بر مثال‌های ذکر شده در بالا، دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک پوشیده شده از آپتامرها (نوعی پپتیدها) یا چاپگر مولکولی نیز می‌تواند برای تهیه جاذب استخراج کننده بسیار گزینشی مهم استفاده شود. این مورد زمانی استفاده می‌شود که اولاً، آشکارسازی غیر گزینشی در حال استفاده باشد، ثانیاً، جداسازی سوانگاری حذف شود و ثالثاً، آنالیت از گونه‌های بالقوه مداخله‌گر و مزاحم، متأثر شود. کار مشابه دیگری انجام شد که در آن، آپتامر متامفتامین را روی کاغذ سلولز اصلاح شده با نانومواد کربن جمع کردند. دستگاه اصلاح شده میکرواستخراج فیلم نازک با موفقیت برای استخراج و پوشش بستر جامد برای منبع یونش افشانه کاغذ در تعیین میزان متامفتامین نمونه‌های پلاسما و بزاق انجام شد.

۳ الکتروریسی به‌عنوان روش پوشش‌دهی مناسب و جدید

الکتروریسی، بر اساس ایجاد الیاف نازک تولید شده از

کوچک کاغذ فیلتردار در داخل محلول پلیمری، تهیه شدند. همگن بودن پوشش با تغییر جهت فرو بردن در هر مرحله غوطه‌وری، حاصل شد. مهم‌تر از آن، انعطاف‌پذیری مواد نهایی باعث شده است که فیلم نازک تهیه شده، چرخانده شود و در حجم محدودی از نوک پیپت برای استخراج از حجم کم نمونه‌ها (مثلاً ۲۰۰ میکرولیتر) قرار گیرد. به عنوان مثال دیگر، نانوآکسید روی بر روی کاغذ سلولز، با خیساندن کاغذ در محلول پیش‌ساز تحت شرایط مناسب، سنتز می‌شود [۱۱]. بسترهای کاغذی، معمولاً برای مشخصه‌یابی سریع در اتصال با دستگاه طیف‌سنج جرمی استفاده می‌شوند. البته در این روش‌ها، آماده‌سازی نمونه ضروری است. سرانجام باید گفت که با وجود وسایل جدید با قابلیت استفاده مکرر، در برخی از زمینه‌های تحقیقاتی، زمینه‌های صنعتی مثل علوم بالینی و پزشکی قانونی، قابلیت استفاده مجدد از وسیله‌ای خاص محدود است. در چنین مواردی، دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک مبتنی بر سلولز می‌توانند گزینه‌های کم‌هزینه و مقرون به صرفه‌ای باشند. با وجود تمام مزایایی که در بالا توضیح داده شد، شایان‌گفتن است ایرادات متعددی در رابطه با استفاده از جاذب‌های کاغذی وجود دارد. از جمله ایرادها، آن است که شستشوی فاز استخراج از بستر می‌تواند مسئله‌ای بالقوه باشد. ثانیاً آب می‌تواند به ساختار سلولز نفوذ کند و ساختار شبکه را از بین ببرد [۴] که این امر ممکن است طول عمر مواد و قابلیت استفاده مجدد دستگاه میکرواستخراج را کاهش دهد. سرانجام اگرچه سلولز به خودی خود ارزان است اما اصلاح سطح آن هزینه اضافی به همراه دارد و استفاده مجدد از چنین موادی می‌تواند تجزیه و تحلیل داده‌ها را نسبت به سایر دستگاه‌های چندبارمصرف، پرهزینه کند.

۲-۲ فازهای استخراج انتخابی

یکی دیگر از حوزه‌های پیشرفت سریع میکرواستخراج فیلم نازک، تهیه فازهای استخراج جدید با ویژگی‌های تنظیم شده برای استخراج آنالیت‌های گروه خاص است. در این زمینه، می‌توان به مایعات یونی که اخیراً به فاز استخراج کننده کاملاً جاذب تبدیل شده است، اشاره کرد. از چنین مواردی می‌توان برای تنظیم دقیق ویژگی‌های دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک استفاده کرد. در مطالعه جدیدی، محققان صافی‌های استاندارد

می‌شود و جت ایجاد نمی‌شود. به طور کلی در ولتاژهای بالا، نیروی بیشتری به قطره پلیمری نوک سوزن وارد می‌شود و محلول بیشتری از نوک سوزن خارج می‌شود. هدایت الکتریکی محلول نیز می‌تواند بر قطر الیاف تولید شده از طریق الکتروریسی اثرگذار باشد. هر چه هدایت الکتریکی محلول بیشتر شود، نیروهای کششی بیشتری بر نانوالیاف وارد می‌شود، در نتیجه الیاف ظریف‌تری تولید می‌شوند. از پارامترهای مؤثر دیگر بر قطر الیاف، نرخ جریان پلیمری است. محققان دریافتند که با افزایش نرخ جریان، قطر الیاف تولیدی افزایش می‌یابد. فیلم‌های نازک تهیه شده با روش الکتروریسی، مزیت‌هایی نسبت به روش‌های پوشش‌دهی کلاسیک دارند، به ویژه با توجه به سطح بالای خاص پوشش‌های بی‌حرکت فاز استخراج پلیمری که از سیستیک استخراج فوق‌العاده سریع برخوردارند. به این ترتیب، تنظیم خوب ویژگی‌های فاز استخراج با افزودن دوپه کننده‌های (Dopant) مختلف نیز ممکن است. با استفاده از این روش، اخیراً چندین مطالعه انجام شده است. به عنوان مثال چارچوب آلی-فلزی-۱۹۹ (MOF-199) به عنوان دوپه‌کننده‌هایی در نانوالیاف الکتروریسی شده (Electrospun) پلی‌استایرن برای شناسایی نشانگرهای زیستی سرطان ریه در نمونه‌های ادرار مورد استفاده قرار گرفت [۱۳]. در پژوهشی دیگر، نانوالیاف پلی‌استایرن/گرافن الکتروریسی شده دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک روی کاغذ صافی تهیه شدند و علاوه بر آن، به وسیله پلی‌دوپامین، اصلاح شدند [۱۴]. لایه قطبی محافظ لایه پلی‌دوپامین، آب‌گریزی بیشتری را فراهم می‌کند و باعث می‌شود که دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک، کاملاً زیست‌سازگار شود. این فیلم‌های نازک برای استخراج آلدئیدهای متابولیک از نمونه‌های ادرار به صورت مؤثر استفاده شدند.

۴ ابزارهای میکرواستخراج فیلم نازک سازگار با محیط زیست

در سال‌های اخیر، استفاده از ابزارهای سازگار با محیط زیست، توجه زیادی را در زمینه‌های تجزیه زیست محیطی به خود جلب کرده است. برای آماده سازی دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک سازگار با محیط زیست، اغلب، پلی‌اکریلونیتریل به عنوان چسب برای ثابت کردن فاز استخراج‌کننده روی سطح پوشش، استفاده می‌شود. علاوه بر سازگاری زیست‌شناختی

محلول پلیمری به کمک نیروی الکتریکی برای تولید مواد پلیمری، بنا شده است. این روش، روشی عالی برای تهیه فیلم‌های استخراجی نازک با ذرات بسیار ریز به اندازه نانو تا میکرو و ساختارهای لیفی است [۱۲]. این روش، بستری ابتکاری برای تهیه دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک جدید فراهم می‌کند. در روش الکتروریسی، از منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تولید بار الکتریکی در جریان محلول یا مذاب پلیمری استفاده می‌شود. به منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکتروده‌های منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول پلیمری و الکتروده دیگر به جمع‌کننده رسانا متصل می‌شود. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ بالا مابین نوک لوله موئینه و جمع‌کننده، سیال، باردار شده و از نوک لوله موئینه به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تخییر شده، رشته‌هایی با قطر زیر میکرون بر روی جمع‌کننده تولید می‌شود. در اثر نیروهای الکتریکی، بار سطحی جریان سیال، نیروی گرانش و کشسان و نیز کشش سطحی، حرکت شلاقی شکل به سیال باردار القا شده، بر اثر آن نانوالیاف تولیدی مقدار زیادی کشیده و معمولاً به صورت شبکه جمع‌آوری می‌شوند.

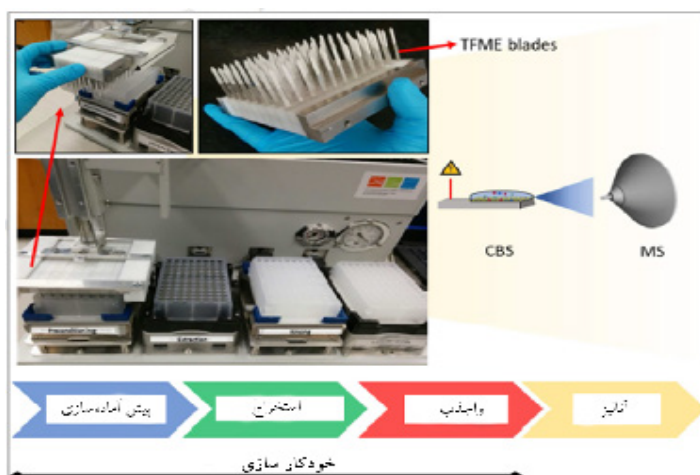
پارامترهای مؤثر بر ساختار نانوالیاف تولید شده از طریق فرایند الکتروریسی، شامل پارامترهای موادی، پارامترهای فرایند و پارامترهای محیطی است. پارامترهای موادی مانند جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی پلیمر، نوع پلیمر، نوع حلال یا حلال‌های به کاررفته، گرانشی محلول، هدایت الکتریکی محلول، کشش سطحی محلول و قطبیت حلال است. پارامترهای فرایند، مانند فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده، ولتاژ اعمال شده و نرخ تغذیه محلول پلیمری و پارامترهای محیطی نظیر دمای محیط، رطوبت هوا و سرعت جریان هوا در اتاقک الکتروریسی است. علاوه بر این، از پارامترهایی که می‌تواند بر قطر الیاف اثر داشته باشد، فاصله بین نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده است، هر چند عقیده بر این است که این پارامتر نقش خیلی زیادی در تعیین قطر ندارد. از پارامترهای خیلی تأثیرگذار بر قطر الیاف، اختلاف پتانسیل اعمالی است. قدرت میدان الکتریکی ایجاد شده در اثر اعمال ولتاژ، می‌تواند قطر الیاف را از میکرومتر تا نانومتر تغییر دهد. در ولتاژهای پایین، مخروط در نوک سوزن به صورت ناقص تشکیل

حرارتی می‌توانند به راحتی با هر یک از واحدهای زیر ترکیب شوند: واحد واجذبی گرمایی با حجم زیاد قابل برنامه‌ریزی یا واحد نمونه‌گیری از فضای فوقانی. این واحدهای خودکار نیز مرحله واجذبی را یا به داخل دستگاه یا از طریق واحد نمونه‌گیری از فضای فوقانی به سوانگاری، خودکار می‌کنند. متداول‌ترین روش خودکار برای دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک در درجه اول، حول اجرای واجذبی گرمایی آنالیت‌ها از غشا با استفاده از واحد واجذبی گرمایی می‌چرخد. به طور خلاصه، پس از مرحله نمونه‌برداری، غشا داخل محفظه شیشه‌ای قرار گرفته، در نمونه‌گیر خودکار جای می‌گیرد. سپس، بازوی خودکار، این آستر را به واحد واجذبی گرمایی منتقل می‌کند که در آن، شیب شدید دما ایجاد می‌شود تا واجذب گرمایی کامل آنالیت‌ها را تسهیل کند. آنالیت‌های واجذب شده، توسط گاز حامل به سمت بالای ستون سوانگاری منتقل می‌شوند، جایی که آنالیت‌ها متمرکز هستند. پس از واجذب کامل آنالیت‌های مورد هدف از غشای میکرواستخراج فیلم نازک، دما متمرکز و به طور ناگهانی بالا می‌رود و آنالیت‌های فرار به صورت متمرکز به سامانه سوانگاری تزریق می‌شوند. در پژوهشی، استفاده از این روش برای اعتبارسنجی بین آزمایشگاهی از روش مبتنی بر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن-کربن شبکه‌ای غشایی برای تعیین سموم دفع آفات در آب را گزارش کرده است. در این مطالعه، برای تزریق خودکار از غشاها، از سامانه نمونه‌گیر خودکار چندمنظوره استفاده شد. بیان این نکته حائز اهمیت است که چندین شرکت در بازار وجود دارند که سامانه عامل‌های آماده‌سازی نمونه چندمنظوره مشابه را برای سامانه‌های سوانگاری تجاری کرده‌اند [۱۷]. مهم از همه، این دستگاه‌ها می‌توانند به راحتی با استفاده از روش‌های واجذب حرارتی برای کاربردهای میکرواستخراج فیلم نازک با توان بالا سازگار شوند. در سال‌های اخیر، چندین برنامه سوانگاری مایع جرمی در زمینه‌های مختلفی مانند کنترل دوپینگ، نظارت بر داروهای درمانی و تحقیقات غذایی [۱۸] توسعه یافته است. همان‌طور که در شکل ۲ جمع‌آوری شده است، این رویکرد نوآورانه برای اتصال مستقیم و خودکار به دستگاه طیف‌سنج جرمی برای به دست آوردن غلظت‌های زیر میکروگرم

آن (برای مثال اطمینان از غیرسمی بودن دستگاه)، اگر پلی‌اکریلونیتریل به عنوان پوشش بیرونی استفاده شود به عنوان صافی جداکننده مولکولی عمل می‌کند که از فاز استخراج‌کننده در برابر رسوب زیستی ماکرومولکول، محافظت می‌کند. ذرات پلیمری آب‌گریز-لیپوفیلیک، C_{18} ، C_{18} ترکیب شده با اسیدسولفونیک بنزن (یعنی حالت مختلط) و سایر فازهای استخراج‌کننده را می‌توان در بررسی‌های اخیر مشاهده کرد که به طور گسترده‌ای کاربرد آن‌ها را در مشخصه‌یابی‌های کلینیکی، محیطی و مواد غذایی خلاصه می‌کند [۱۵]. ذکر این نکته حائز اهمیت است که غشاها مبتنی بر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان که در بخش ۲-۱ آورده شده‌اند، دارای پایداری گرمایی بسیار بالایی هستند و قادر به مقاومت در برابر دمای واجذبی که معمولاً در سوانگاری (حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده می‌شود، هستند. این خاصیت ذاتی، همان چیزی است که باعث می‌شود بارها از این نوع ابزارها استفاده مجدد شود. از طرف دیگر، دستگاه‌های مبتنی بر پلی‌اکریلونیتریل، برای واجذبی مستقیم در سوانگاری به اندازه کافی پایدار نیستند. بنابراین، قابل استفاده مجدد نبوده، حتی ابزارهای یک‌بارمصرف ممکن است به دلیل تخریب محصولات به صورت قابل ملاحظه‌ای باعث ایجاد اثر زمینه بسیار زیاد شوند. به همین دلیل، هنوز برای واجذبی مستقیم حرارتی در سوانگاری منتشر نشده است. با این حال، دستگاه‌های مبتنی بر پلی‌اکریلونیتریل، می‌توانند چنین درجه حرارت‌هایی را بدون تخریب تحمل کنند.

۵ خودکار سازی روش میکرواستخراج فیلم نازک

برای کارایی بالا در آزمون‌های معمولی، خودکار سازی فرایند نمونه‌گیری، تهیه نمونه و ورود آنالیت‌های استخراج شده به سامانه تجزیه‌کننده، بسیار مهم است. برخلاف پیکربندی لیفی میکرواستخراج فاز جامد، هیچ سامانه تجاری در دسترس نیست که کل فرایند میکرواستخراج فیلم نازک و ادغام آن با ابزار تجزیه را خودکار کند [۱۶]. بر اساس یافته‌های ما، هیچ تحقیقی در مورد گزارش استخراج خودکار نمونه‌ها با استفاده از میکرواستخراج فیلم نازک وجود ندارد. با این حال، خودکار سازی فرایند واجذب، به اندازه تزریق به دستگاه شناخته شده است. همان‌طور که قبلاً در بخش ۲-۱ بیان شد، دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک پایدار



شکل ۲ ادغام نمونه گیری خودکار با بالا با اتصال مستقیم به فناوری جرمی [۱۸-۱۶].

نازک، هم‌زمان با پیشرفت‌های برجسته صورت گرفته در دستگاه طیف سنجی جرمی بیان شده است. از زمان آغاز به کار و انتشار اولیه در سال ۲۰۱۲، میکرواستخراج فیلم نازک قبل از این که مستقیماً از طریق واجذب یونش الکتریکی [۲۲] به دستگاه جرمی منتقل شود، به عنوان ابزاری برای نمونه برداری از پساب، استفاده می‌شد، بسیاری از فناوری‌های جدید بر مبنای اتصال مستقیم، ساخته شده بودند. در بین این فناوری‌ها، پاشش از تیغه‌های روکش شده طی شش سال گذشته، بیشترین رشد را داشته است. این روش، در اصل، ورقه‌ای فلزی با نوک تیز است که با فیلم نازکی از یک مرحله استخراج (ضخامت ۱۰ میکرومتر) پوشانده شده است. این پوشش نازک، استخراج و غنی سازی آنالیت‌ها را در یک مرحله، تسهیل می‌کند. پس از مرحله استخراج/ غنی سازی تلفیقی، آنالیت‌ها در قطره‌ای از حلال واجذب شده، با استفاده از ولتاژ بالا، یون دار می‌شود که پاشش الکتریکی پایدار را از نوک تیغه القا می‌کند [۲۳]. در دو سال گذشته، استفاده از این روش برای کنترل داروی درمانی ووریکونازول از پلاسما و داروهای سرکوب کننده سامانه ایمنی از خون، نشان داده شده است [۲۴]. علاوه بر این، غربالگری تعداد زیادی از مواد ممنوع شده توسط آژانس مبارزه با دوپینگ جهانی نیز اخیراً گزارش شده است. نتایج از نظر دقت و صحت، الزامات دقیق آژانس مبارزه با دوپینگ جهانی را برآورده می‌کند. در این روش، استفاده از ذرات پلی استایرن و نانوذرات نقره گزارش شده است [۲۴]. در مطالعه دیگری، رامان

بر لیتر، برای تعداد زیادی از مواد ممنوعه در کمتر از ۵۵ ثانیه در هر نمونه استفاده شده است. در این زمینه، خودکار برای مراحل تهویه، استخراج و شستشو به جای مراحل واجذب و تجزیه به صورت دستی، بهینه شده است (شکل ۲). فناوری‌های خودکار میکرواستخراج فیلم نازک برای اهداف کمی در آزمایشگاه‌های روزمره و برای اهداف تحقیقاتی از جمله کشف نشانگرهای زیستی، مطالعات مربوط به خصوصیات فیزیکوشیمیایی ترکیبات و سینتیک استخراج در محیط‌های مختلف مهم هستند [۱۹ و ۲۰].

۶ اتصال مستقیم میکرواستخراج فیلم نازک به سامانه‌های تشخیص مختلف

اتصال مستقیم دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک با سامانه‌های تشخیص مختلف، متکی به استفاده از مرحله آماده سازی نمونه است و به دنبال آن، ورود آنالیت‌های استخراج شده به داخل دستگاه مشخصه یاب، انجام می‌شود. این روش، تجزیه سریع، در عین حال دقیق را تضمین می‌کند. هر روش اتصال مستقیم به شدت به آشکارسازهای انتخابی یا در ترکیب با ابزارهای پیشرفته تحلیل داده‌ها، وابسته است. مزایای اصلی این رویکرد را می‌توان کاهش چشمگیر در زمان تجزیه، افزایش حساسیت، کاهش تلفات نمونه برداری و همچنین حذف تخریب نمونه‌ها و حمل آن به دلیل ساده سازی فرایند تجزیه، بیان کرد [۲۱]. در سال‌های اخیر، مواردی وجود داشته است که تحولات جدید میکرواستخراج فیلم

روی نخ پنبه‌ای نیز به عنوان جاذبی جدید در روش میکرو استخراج فیلم نازک، به تازگی به کار گرفته شده است [۲۹]. اگرچه روش‌های اشاره شده همگی باعث بهبود کارایی استخراج در فن میکرواستخراج فاز جامد شدند، ولی با توجه به زمان‌بر بودن روش سنتز جاذب و در برخی موارد دشواری فرایند استخراج، بهبود این روش‌ها کماکان ادامه دارد.

۸ نتیجه‌گیری

یکی از مهم‌ترین مزایای میکرواستخراج فیلم نازک نسبت به سایر فناوری‌های میکرواستخراج فاز جامد، سینتیک انتقال جرم سریع برای هر دو فرایند استخراج و واجذب است. این ویژگی کلیدی، منجر به استخراج مقادیر بیشتر، برای شرایط غیرتعادل و زمان تعادل کوتاه‌تر می‌شود. جنبه دیگری که باید به آن توجه داشت، ظرفیت استخراج بالا به دلیل حجم فاز استخراج‌کننده در دسترس بالاتر، در دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک است. ترکیبی از هر دو ویژگی، باعث می‌شود میکرواستخراج فیلم نازک، مناسب‌ترین فناوری برای برنامه‌های کاربردی که در آن مشخصه‌یابی سریع و با حساسیت بالا مورد نیاز است، بدون نیاز به محدودیت حجم نمونه باشد. برای چنین برنامه‌های کاربردی، توسعه فناوری برای تجزیه سریع و درمحل به طور قوی تشویق شده است. در این مورد، اتصال مستقیم میکرواستخراج فیلم نازک با دستگاه طیف‌سنج جرمی، به دلیل انتخابی بودن و حساسیت دستگاه‌های طیف‌سنج جرمی، محور اصلی آن است. با این حال، سامانه‌های دیگر شناسایی مانند طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی ناشی از لیزر (Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS))، فلورسانس پرتو ایکس، از بین سایر روش‌های طیف‌سنجی، باید مورد بررسی قرار گیرد. با وجود گزینش‌پذیری کم‌تر در مقایسه با تجزیه جرمی، این آشکارسازها می‌توانند هزینه کمتری را برای فرایند تجزیه، فراهم کنند. این ویژگی‌ها نه تنها در صنعت بلکه در آزمایشگاه‌های بالینی بسیار مفید خواهند بود. برای دستیابی به این اهداف، جاذب "هوشمند" باید بیشتر مورد بررسی قرار گیرد تا ویژگی‌های جدیدی از جمله سطح موثر بالا و افزایش گزینش‌پذیری را ارائه دهد. نمونه‌هایی از این مواد عبارتند از چارچوب‌های فلزی-آلی، آپتامرها، جاذب‌های نانوساختار، پلیمرهای

و طیف‌سنجی جرمی با استفاده از روش افشانه کاغذ پس از رسوب نانوذرات نقره بر روی سطح، برای بهبود اثرات طیف‌سنجی رامان بهبودیافته، گزارش شده است. رویکرد جالب دیگر با مواد مبتنی بر کاغذ، اصلاح کاغذ فیلتر سلولزی با کمک فسفر به روش فرو بردن آن در اسیدفسفریک است. این دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک، برای استخراج نیکل از نمونه‌های آبی و به دنبال مشخصه‌یابی مستقیم با استفاده از رنگ‌سنجی و اسکنومتری بازتابش با اسکتر، مورد استفاده قرار گرفتند. اگرچه چندین روش توسعه یافته برای تعیین نیکل وجود دارد، این مطالعه بسیار مهم است و می‌تواند به عنوان روشی برای تشخیص‌های غیرمخرب سریع باشد که می‌تواند به طور مستقیم از سطح دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک با استفاده از روش‌های ساده انجام شود. جالب آن‌که، روش‌های یونش واجذبی لیزر (LDI) منحصراً برای اتصال مستقیم الیاف میکرواستخراج فاز جامد با طیف‌سنجی جرمی اجرا شد.

۷ مروری بر پژوهش‌های انجام‌شده

تا به امروز، پوشش‌های مختلفی برای بهبود فن میکرواستخراج فیلم نازک ارائه شده که در ادامه به برخی از آن‌ها می‌پردازیم. به کارگیری روش میکرواستخراج فیلم نازک برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها در نمونه‌های آب سطحی، توسط پیری‌مقدم و همکاران در سال ۲۰۱۷ انجام شد. در این مطالعه، از پلیمر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن برای استخراج ۲۳ آفت‌کش استفاده شد [۲۵]. پلیمرهای قالب مولکولی با بستر نانولوله‌های کربنی، برای به کارگیری در میکرواستخراج فاز جامد لیف توخالی توسط تودشکی و همکاران در سال ۲۰۱۹ مورد ارزیابی قرار گرفت. این روش برای استخراج فورازولیدون از نمونه‌های آب و بافت طیور استفاده شد [۲۶]. استفاده از نانوالیاف گرافن اکسید/نایلون-۶/پلی‌متا‌آمینوفنول به عنوان جاذب کارآمد برای استخراج فتالات‌استرها، در نمونه‌های آب و محلول شیر در شیشه شیر کودکان در سال ۲۰۱۹ توسط مهرانی و همکاران ارائه شد [۲۷]. استفاده از پلیمر وینیل‌پیرولیدین اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات-آکریلیک اسید نیز به عنوان پوششی جدید در روش میکرواستخراج فیلم نازک مورد استفاده قرار گرفت [۲۸]. علاوه بر آن چه گفته شد، استفاده از هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه نشانده شده بر

هدف حل پیچیده‌ترین کاربردها در شیمی تجزیه، یعنی نمونه‌برداری داخل بدن، تجزیه تک‌سلولی یا کاهش حجم نمونه مورد استفاده، کوچک‌سازی وسایل میکرواستخراج فیلم نازک باید هدف میان‌مدت باشد.

چاپ‌شده مولکولی، مایعات یونی و غیره. توجه به این نکته ضروری است که این پیشرفت‌ها باید در کنار مجموعه‌های کاملاً خودکار برای این روش‌ها به کار روند تا بتوان از این روش استفاده کرد. سرانجام، با

مراجع

1. Wilcockson J.B., Gobas F.A.P., Thin-Film Solid-Phase Extraction to Measure Fugacities of Organic Chemicals with Low Volatility in Biological Samples, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1425-1431, **2001**.
2. Bruheim I., Liu X., Pawliszyn J., Thin-Film Microextraction, *Anal. Chem.*, 75, 1002-1010, **2003**.
3. Gómez-Ríos G.A., Gionfriddo E., Poole J., Pawliszyn J., Ultrafast Screening and Quantitation of Pesticides in Food and Environmental Matrices by Solid-Phase Microextraction–Transmission Mode (SPME-TM) and Direct Analysis in Real Time (DART), *Anal. Chem.*, 89, 7240-7248, **2017**.
4. Piri-Moghadam H., Gionfriddo E., Rodriguez-Lafuente A., Grandy J.J., Lord H.L., Obal T., Pawliszyn J., Inter-Laboratory Validation of a Thin Film Microextraction Technique for Determination of Pesticides in Surface Water Samples, *Anal. Chim. Acta*, 964, 74-8, **2017**.
5. Kirschner N., Dias A. N., Budziak D., da Silveira C. B., Merib J., Carasek E., Novel Approach to High Throughput Determination of Endocrine Disruptors Using Recycled Diatomaceous Earth as a Green Sorbent Phase for Thin-Film Solid-Phase Microextraction Combined with 96-Well Plate System, *Anal. Chim. Acta*, 996, 29-37, **2017**.
6. Gomez-Rios G. A., Tascon M., Reyes-Garces N., Boyaci E., Poole J., Pawliszyn J., Quantitative Analysis of Biofluid Spots by Coated Blade Spray Mass Spectrometry, A New Approach to Rapid Screening, *Sci Rep*, 7, 7-14, **2017**.
7. Fedick P. W., Bills B. J., Manicke N. E., Cooks R. G., Forensic Sampling and Analysis from a Single Substrate: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Followed by Paper Spray Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 89, 10973-10979, **2017**.
8. Zargar T., Khayamian T., Jafari M. T., Aptamer-Modified Carbon Nanomaterial Based Sorption Coupled to Paper Spray Ion Mobility Spectrometry for Highly Sensitive and Selective Determination of Methamphetamine, *Microchim. Acta*, 185, 9-15, **2018**.
9. Piri-Moghadam H., Gionfriddo E., Grandy J. J., Alam M. N., Pawliszyn J., Development and Validation of Eco-Friendly Strategies Based on Thin Film Microextraction for Water Analysis, *Journal of Chromatography A*, 1579, 20-30, **2018**.
10. Rios-Gomez J., Lucena R., Cardenas S., Paper Supported Polystyrene Membranes for Thin Film Microextraction, *Microchem J.*, 133, 90-95, **2017**.
11. Saraji M., Mehrafza N., Phenyl Carbamate Functionalized Zinc Oxide Nanorods For Paper-Based Thin Film Microextraction, *RSC Adv.*, 7, 50210-50215, **2017**.
12. Greiner A., Wendorff J. H., Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 5670-5703, **2007**.
13. Liu F. L., Xu H., Development of a Novel Polystyrene/Metal-Organic Framework-199 Electrospun Nanofiber Adsorbent for Thin Film Microextraction of Aldehydes in Human Urine, *Talanta*, 162, 261-267, **2017**.
14. Zhang H.F., Hu S., Song D.D., Xu H., Polydopamine-Sheathed Electrospun Nanofiber as Adsorbent for Determination of Aldehydes Metabolites in Human Urine, *Anal. Chem. Acta*, 943, 74-81, **2016**.
15. Reyes-Garces N., Gionfriddo E., Gomez-Rios G. A., Alam M. N., Boyaci E., Bojko B., Singh V., Grandy J., Pawliszyn J., Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions, *Anal. Chem.*, 90, 302-360, **2018**.
16. Gionfriddo E., Boyacı E., Pawliszyn J., New Generation of Solid-Phase Microextraction Coatings for Complementary Separation Approaches: A Step toward Comprehensive Metabolomics and Multiresidue Analyses in Complex Matrices, *Anal. Chem.*, 89, 4046-4054, **2017**.
17. PAL System, Ingenious Sample Handling, <https://www.palsystem.com/htm> Available in 17, **2020**.
18. Mirnaghi F. S., Pawliszyn J., Development of Coatings for Automated 96-Blade Solid Phase Microextraction-Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry System, Capable of Extracting a Wide Polarity Range of Analytes From Biological Fluids, *J. Chromatogr. A*, 1261, 91-98, **2012**.
19. Vuckovic D., Cudjoe E., Musteata F. M., Pawliszyn J., Automated Solid-Phase Microextraction and Thin-Film Microextraction for High-Throughput Analysis of Biological Fluids and Ligand–Receptor Binding Studies, *Nature Protocols*, 5, 140-148, **2010**.
20. Birjandi A. P., Bojko B., Ning Z., Figeys D., Pawliszyn J., High Throughput Solid Phase Microextraction: A New Alternative for Analysis of Cellular Lipidome? *J. Chromatogr. B*, 1043, 12-19, **2017**.
21. Gómez-Ríos G. A., Pawliszyn J., Development of Coated Blade Spray Ionization Mass Spectrometry for the Quantitation of Target Analytes Present in Complex Matrices, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 14503-14507, **2014**.

22. Strittmatter N., Düring R. A., Takáts Z., Analysis of Wastewater Samples By Direct Combination of Thin-Film Microextraction and Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Analyst*, 137, 4037-4044, **2012**.
23. Gómez-Ríos G. A., Tascon M., Pawliszyn J., Coated Blade Spray: Shifting the Paradigm of Direct Sample Introduction to MS, *Bioanalysis*, 10, 257-271, **2018**.
24. Huang S., Xu J., Tao X., Chen X., Zhu F., Wang Y., Jiang R., Ouyang G., Fabrication of Polyaniline/Silver Composite Coating as a Dual-Functional Platform for Microextraction and Matrix-Free Laser Desorption/Ionization, *Talanta*, 172, 155-161, **2017**.
25. Piri-Moghadam H., Gionfriddo E., Rodriguez-Lafuente A., Grandy J. J., Lord H. L., Obal T., Pawliszyn J., Inter-laboratory Validation of a Thin Film Microextraction Technique for Determination of Pesticides in Surface Water Samples. *Analytica Chimica Acta*, 964, 74-84, **2017**.
26. Toudeshki R. M., Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Hollow Fiber Reinforced with Molecularly Imprinted Polymer Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Microextraction of Furazolidone in Real Samples Prior to Its Spectrophotometric Determination. *J. Iran. Chem. Soc.*, 425, 1-8, **2019**.
27. Mehrani Z., Ebrahimzadeh H., Moradi E., Poly m-aminophenol/nylon 6/graphene Oxide Electrospun Nanofiber as an Efficient Sorbent for Thin Film Microextraction of Phthalate Esters in Water and Milk Solutions Preserved in Baby Bottle. *J. Chromatogr. A*, 1600, 87-94, **2019**.
28. Najafi Ghamat S., Talebpour Z., A Vinylpyrrolidone-based Thin Film Microextraction in Combination with Direct Solid-State Spectro Fluorimetry for Determination of Sartans in Human Plasma, *Analytica Chimica Acta*, 1124, 146-155, **2020**.

واژه‌های کلیدی:

چرخ‌دنده
تنش تماسی
المان محدود
توزیع تنش

تحلیل و توزیع تنش در چرخ‌دنده‌های پلیمری

رسول محسن‌زاده*

آذربایجان شرقی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، آموزشکده فنی و حرفه‌ای میانه، دپارتمان مهندسی مکانیک

چکیده ...

با روی کار آمدن پلیمرها و افزایش کاربرد آن در صنعت، چرخ‌دنده‌های پلیمری نیز به‌علت برخورداری از امتیازاتی همچون، خودروانکار بودن، هزینه تولید پایین و صدای کم، جایگاه خود را در صنعت تثبیت کرده‌اند. توجه به رفتار چرخ‌دنده‌های پلیمری در گشتاورهای متفاوت، باعث افزایش عمر آن‌ها خواهد شد. چرخ‌دنده‌های پلیمری، به دلیل استحکام پایین نسبت به چرخ‌دنده‌های فلزی، مدهای و اماندگی (Failure) متفاوتی داشته، حساسیت زیادی به تنش و توزیع تنش دارند. بررسی هر چه دقیق‌تر تنش تماسی و نحوه توزیع تنش در حین درگیری جفت دنده، درک بهتری در طراحی هر چه بهتر چرخ‌دنده فراهم خواهد کرد. در این پژوهش، از مدل المان محدود برای تعیین تنش تماسی در ده موقعیت متفاوت از سر تا ته دنده چرخ‌دنده در حین درگیری جفت دنده استفاده شده است. برای کاهش زمان محاسبات، از یک جفت دنده محرک و متحرک استفاده شد. علاوه بر این، برای افزایش دقت تحلیل المان محدود، از مش‌بندی ریز برای همگرایی نتایج استفاده شد. مش بهینه به تمام قسمت‌های مدل اعمال شد. نسبت درگیری و زاویه درگیری جفت دنده با مشخصات هندسی و جنس مشخص برای اعمال شرایط مرزی محاسبه شد. بیش‌ترین مقدار تنش (۴۵/۴۷ مگاپاسگال) در زیر خط گام، مشاهده شد. علاوه بر این، توزیع تنش به صورت مورب و در راستای خط فشار، مشاهده شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir

۱ مقدمه

تماسی به دست آمده با استفاده از روابط عددی نظریه هرتز [۷]، استاندارد ISO 6336 [۱۶] و AGMA 2101 [۱۷]، در خط گام بوده، بدون در نظر گرفتن پارامترهای اصلاح دنده از جمله شعاع سر دنده انجام می‌پذیرند [۱۸]. روش المان محدود به دلیل اعمال مدل دقیق چرخ دنده و تعیین تنش تماسی در قسمت‌های مختلف دنده و همچنین اعمال اثر پارامترهای اصلاحی دنده، می‌تواند تقریب دقیق‌تری برای تنش و توزیع آن داشته باشد [۱۹-۲۱]. در این پژوهش از مدل المان محدود برای بررسی تنش تماسی و تغییرات آن در ده نقطه متفاوت از سر تا ته دنده چرخ دنده پلیمری با زمینه پلی استال استفاده می‌شود. محدوده بررسی تنش تماسی از ابتدای درگیری جفت دنده تا انتهای درگیری است. در این پژوهش، نسبت تماس و زاویه درگیری برای اعمال شرایط مرزی به ترتیب، گشتاور و جابه‌جایی، محاسبه می‌شود.

۲ مبانی نظری

۲-۱ نسبت تماس و زاویه درگیری

شکل ۱، درگیری دو جفت دنده در ابتدا، نقطه میانی و انتهای درگیری را نشان می‌دهد. با چرخش دنده، شروع درگیری بین جفت دنده در نقطه A سر دندانه چرخ دنده متحرک با دایره ریشه چرخ دنده محرک تماس است. با چرخش جفت دنده، نقطه درگیری در راستای زاویه فشار حرکت می‌کند. درگیری تا رسیدن نقطه تماس به سر دنده چرخ دنده محرک ادامه می‌یابد. با توجه به شکل ۱، در حین حرکت در قسمتی از خط حرکتی، دو دنده درگیر بوده، در بقیه قسمت‌ها دو جفت دنده باهم درگیر هستند. نسبت تماس (CR)، میانگین دندانه‌هایی است که هم‌زمان در تماس با همدیگر بوده، با استفاده از رابطه ۱ تا ۳ قابل محاسبه است [۲۲].

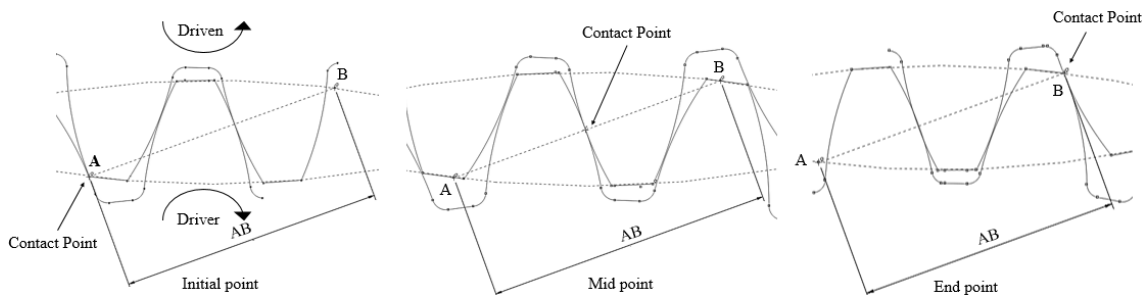
$$CR = \frac{L}{P_b} \quad (1)$$

$$L = \sqrt{(r_{o2}^2 - r_{b2}^2) + (r_{o1}^2 - r_{b1}^2)} - (r_{p1} + r_{p2}) \cdot \sin \alpha_p \quad (2)$$

$$P_b = m' p' \cos \alpha \quad (3)$$

در روابط بالا، r_{p1} ، r_{b1} ، r_{o1} به ترتیب شعاع سر دنده، ریشه

کاربرد چرخ دنده‌های پلیمری به دلیل بر خورداری از امتیازهایی شامل پایین بودن وزن و صدا، عدم نیاز به روانکاری و همچنین سهولت در تولید انبوه، رو به افزایش است [۱-۳]. عوامل واماندگی در چرخ دنده‌های پلیمری متفاوت از چرخ دنده‌های فلزی است. یکی از اصلی‌ترین روش‌های انتقال نیرو میان اجسام، تماس است. اگر دو جسم با سطوح خمیده را به یکدیگر بفشاریم، آن دو در یک نقطه یا در امتداد یک خط تماس، با همدیگر در تماس قرار می‌گیرند و در اثر اعمال نیروهای فشاری تنش‌های سه‌بعدی در دو جسم درگیر گسترش می‌یابد [۴]. مسائل تنش‌های تماسی در محدوده وسیعی از کاربردهای مهندسی مانند تماس بین دندانه‌های درگیر چرخ دنده‌ها، یاتاقان‌های غلتشی، غلتک‌های نورده و تماس چرخ واگن با ریل قابل طرح و تحلیل است [۵، ۶]. نخستین بار، هرتز در سال ۱۴۴۲ موضوع تماس بین اجسام ساده را مورد بحث و بررسی قرار داد و بر این اساس، نظریه خود را برای تماس بین دو کره و دو استوانه در حالت کشسان بسط و گسترش داد [۷، ۸]. یکی از معیارهای اصلی در طراحی چرخ دنده‌ها، کمینه کردن تنش‌های تماسی ایجاد شده در سطوح دندانه‌های درگیر است. وجود تنش‌های تماسی عمدتاً موجب خرابی سطوح دندانه می‌شود و به‌طور عمومی اثر آن را سایش می‌نامند [۹-۱۱]. علاوه بر این، گودشدگی (Pitting) دیگر عامل واماندگی در چرخ دنده‌های پلیمری است. گودشدگی عبارتست از شکست خستگی حاصل از تنش‌های تماسی که باعث می‌شود قسمت‌هایی از سطح دندانه چرخ دنده به‌صورت حفره کنده شود [۱۳، ۱۲]. گودشدگی باعث افزایش صدای درگیری دو چرخ دنده می‌شود و اگر ادامه پیدا کند به ریزترک تبدیل شده و از پیوستن ریزترک‌ها به همدیگر ترک ایجاد می‌شود و در نهایت شکست در دنده رخ می‌دهد [۱۴، ۳]. بنابراین، بررسی هرچه دقیق‌تر تنش‌های تماسی و نحوه توزیع تنش در نواحی درگیری دنده چرخ دنده‌های پلیمری، درک بهتری از طراحی هر چه بهتر این نوع چرخ دنده‌ها حاصل خواهد کرد. بررسی توزیع تنش در دنده چرخ دنده، تحلیل شرایط پیچیده واماندگی در چرخ دنده را تسهیل کرده، طراحان را در جهت تقویت مناطقی از دنده که در معرض تنش بیشتری قرار دارند، راهنمایی می‌کند [۱۵]. بیشینه تنش



شکل ۱ درگیری چرخ‌دنده محرک و متحرک در نقطه آغاز، میانی و پایان درگیری.

$$\alpha_a = \frac{SBO}{rb1} \quad (7)$$

$$SBO = -rb1' \operatorname{tana}_p + (r_{o1}^2 - rb1^2)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

در روابط بالا، SAO، طول مسیر شروع درگیری تا خط گام و SBO، طول مسیر درگیری از خط گام تا انتهای درگیری است.

۲-۲ مدل المان محدود

روش المان محدود، روشی برای تحلیل رفتار سازه‌های تحت بار از جمله چرخ‌دنده است. در این پژوهش، از نرم‌افزار المان محدود آباکوس برای مدل‌سازی و تحلیل استفاده شده است. به دلیل کاهش زمان تحلیل از یک جفت دنده هم جنس که یک دنده به عنوان محرک و دنده دیگر به عنوان متحرک با مدول ۲ میلی‌متر، انتخاب شده است. مواد از جنس پلی‌استال (مدول الاستیسیته ۲/۷ GPa و ضریب پواسون ۰/۳) و با فرض همگن در نظر گرفته شده است. مشخصات هندسی چرخ‌دنده پلیمری مورد استفاده شده در نرم‌افزار المان محدود، در جدول ۱ نشان داده شده است. از المان دو بعدی ۴ گره با دو درجه آزادی برای هر گره در این تحقیق استفاده می‌شود. شکل ۳، نوع مش‌بندی را برای جفت چرخ‌دنده نشان می‌دهد. علاوه بر این، شرایط مرزی در شکل ۴ نشان داده شده است.

۳ نتایج و بحث

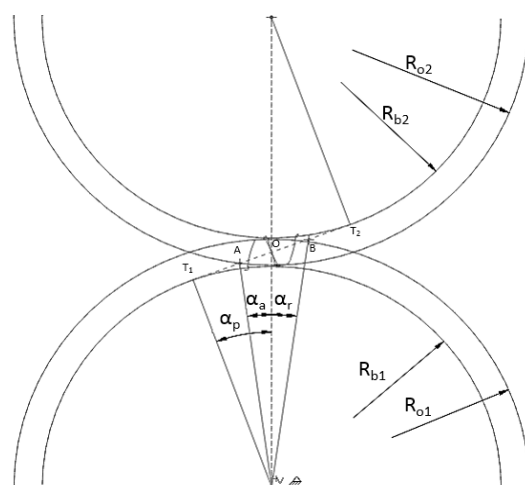
برای افزایش همگرایی در مش‌بندی، مدل المان محدود با اندازه‌گیری مش متفاوت، مورد تحلیل قرار گرفت.

و شعاع دایره گام (زیروند ۱ نشان‌دهنده محرک است)، α_p زاویه فشار و P_b گام ریشه دنده را نشان می‌دهد. مقدار نیروی اعمالی به دنده‌ها، وابسته به نسبت درگیری و زاویه درگیری (موقعیت نقطه درگیری) است. شکل ۲، زاویه درگیری جفت دنده در حالت رفت و برگشت را نشان می‌دهد. زاویه درگیری α_a ، برابر با مجموع زاویه رفت α_a ، و زاویه برگشت α_r ، بوده، متناسب با طول درگیری، طبق معادلات ۴ تا ۸ تعریف می‌شود [۲۳].

$$\alpha_A = \alpha_a + \alpha_r \quad (4)$$

$$\alpha_a = \frac{SAO}{rb1} \quad (5)$$

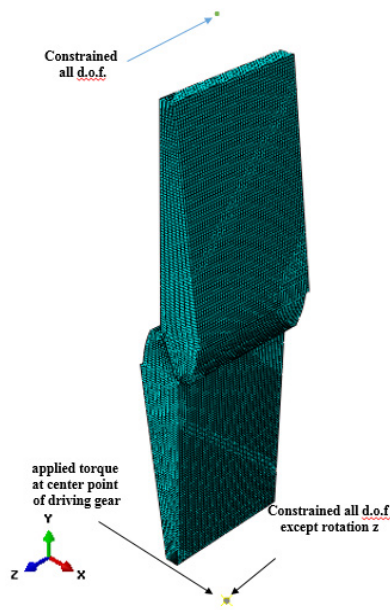
$$SAO = -rb2' \operatorname{tana}_p + (r_{o2}^2 - rb2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$



شکل ۲ زاویه درگیری جفت دنده.

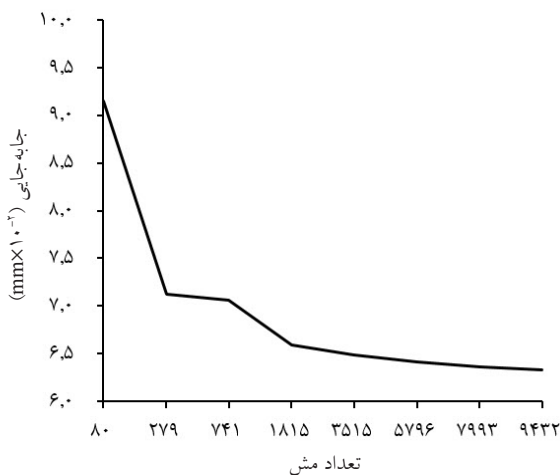
جدول ۱ مشخصات هندسی چرخ دنده محرک و متحرک

مُدول	m (mm)	۲
فاصله محوری	a (mm)	۷۲
تعداد دندانه	(z)	۳۶
زاویه فشار	α_p (°)	۲۰
پهنای دنده	b (mm)	۱۴
شعاع سر دنده	r_a (mm)	۳۸
شعاع گام	r_p (mm)	۳۶
شعاع ریشه	r_b (mm)	۳۳/۸۳



شکل ۴ شرایط مرزی جفت دنده.

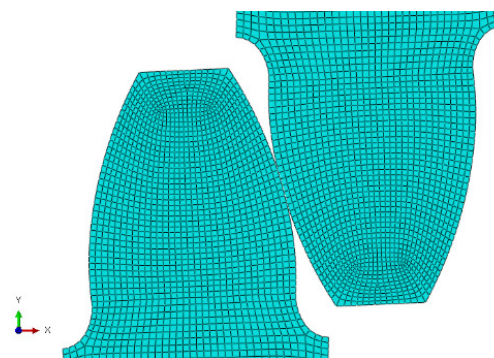
دنده باهم درگیر است. بنابراین، گشتاور بین این دو جفت تقسیم شده و نصف گشتاور برای هر دنده اعمال می شود. ولی چنانچه نسبت درگیری کمتر از ۲ باشد، در زاویه ای از چرخش، دو جفت دندانه و در زاویه دیگر یک جفت دنده باهم درگیر هستند. نسبت تماس ۱/۶۹ به این معنی است که ۶۹ درصد زمان درگیری، دو جفت دنده و ۳۱ درصد زمان درگیری فقط یک جفت دنده باهم درگیر هستند. در این پژوهش، زاویه درگیری



شکل ۵ همگرایی مش بندی در مدل المان محدود.

شکل ۵، نمودار همگرایی مش استفاده شده در مدل المان محدود را نشان می دهد. با توجه به شکل ۵، تغییر چشمگیری در نتایج تحلیل المان محدود از تعداد مش ۸۰ الی ۱۸۱۵ قابل مشاهده است. با این حال تفاوت خیلی اندکی با افزایش تعداد مش پس از ۱۸۱۵ وجود دارد. بنابراین مش بندی با ۹۴۳۲ مش برای تحلیل مدل جفت دنده انتخاب شد.

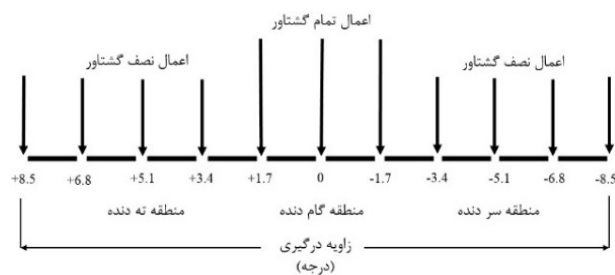
مقدار نسبت تماس با استفاده از رابطه ۱، ۱/۶۹ محاسبه شد. علاوه بر این، زاویه درگیری محاسبه شده با استفاده از رابطه ۴، ۰/۲۹۵ رادیان معادل ۱۷ درجه که از ابتدای درگیری (۰ درجه) تا انتهای درگیری (۱۷ درجه) است. جفت دنده با نسبت درگیری بالا، حرکت روان تری ایجاد می کنند. برای مثال اگر نسبت درگیری ۲ باشد، این بدین معناست که در همه خط درگیری، دو جفت



شکل ۳ مش بندی جفت دنده.

به شرایط مرزی، مقدار گشتاور ثابت (۱۶ Nm) است. بنابراین، موقعیت ۵، فاصله کم تری با مرکز چرخ‌دنده نسبت به موقعیت ۶ و ۷ داشته، با فرض ثابت بودن گشتاور، نیرو در این موقعیت بیشتر است. نیرو رابطه مستقیم با تنش داشته، با افزایش نیرو در موقعیت ۵، باعث افزایش تنش در این منطقه نسبت به مناطق دیگر می‌شود. علت افزایش تنش در ابتدا و انتهای درگیری، سطح تماس کم در سر دنده متحرک در ابتدای درگیری و سردنده محرک در انتهای درگیری بوده، با توجه به این‌که از اثر شعاع سردنده صرف‌نظر شده است، بنابراین ملاک حداکثر تنش قرار نمی‌گیرد.

توزیع تنش در موقعیت ۵ در قسمت‌های مختلف دنده در شکل ۸ نشان داده می‌شود. با توجه به شکل ۵، بیشترین تنش در منطقه تماس جفت دنده بوده، توزیع تنش در سطح دنده به صورت مورب و در راستای زاویه فشار است. علاوه بر این، نتایج تجربی آزمون چرخ‌دنده که توسط محسن‌زاده و همکاران [۳]، برای بررسی عمر و سایش چرخ‌دنده‌های پلیمری ساده و نانوکامپوزیتی صورت گرفته است، نتایج المان محدود را تأیید می‌نمایند. آن‌ها واماندگی نمونه‌های نانوکامپوزیتی را به ایجاد و گسترش ترک و در نهایت شکست نسبت دادند. افزون‌بر این، با استفاده از عکس‌های میکروسکوپی نشان داده شده در شکل ۹، محل ترک در پایین خط گام گزارش شده است.



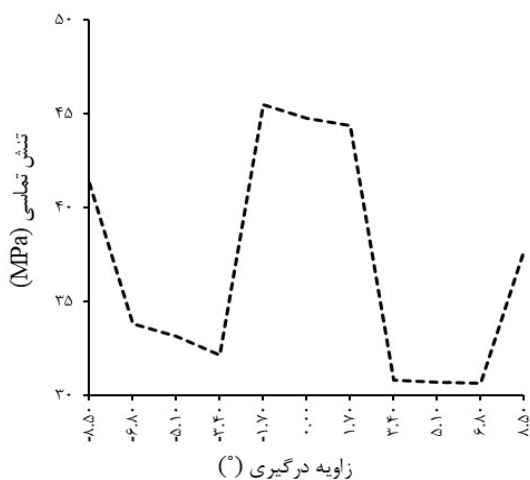
شکل ۶ شرایط اعمال بار در زوایای مختلف.

به ده قسمت مساوی تقسیم شده (۱/۷ درجه) و با توجه به شکل ۶، شرایط مرزی از جمله گشتاور اعمالی و زاویه مونتاز جفت دنده، به مدل اعمال می‌شود.

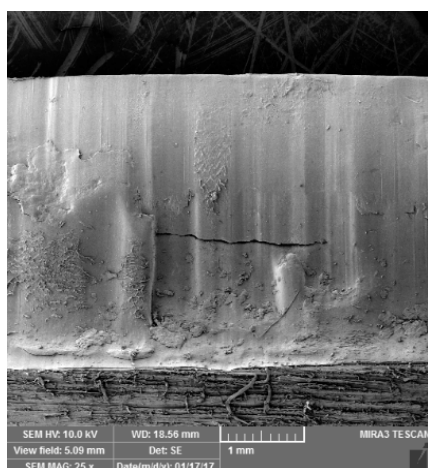
نتایج تحلیل المان محدود برای موقعیت‌های مختلف درگیری جفت دنده در جدول ۲، نشان داده شده است. علاوه بر این، توزیع تنش در راستای درگیری در زوایای متفاوت درگیری، در شکل ۷، نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲ و شکل ۷، بیش‌ترین تنش ۴۵/۴۷ مگاپاسکال و در موقعیت ۵ (موقعیت اعمال تمام گشتاور به قسمت لاغر دنده) است. موقعیت ۵ در قسمت پایین خط گام قرار داشته، اولین نقطه درگیری با مقدار گشتاور کامل، در این موقعیت رخ می‌دهد. با توجه

جدول ۲ مشخصات هندسی چرخ‌دنده محرک و متحرک

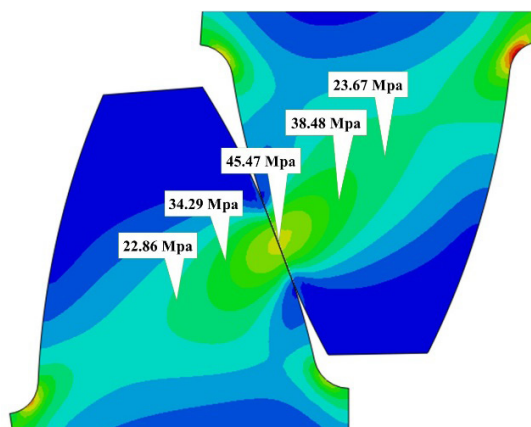
موقعیت	زاویه درگیری (degree)	گشتاور (N.mm)	تنش تماسی بیشینه (Mpa)
۱	-۸/۵	۸۰۰۰	۴۱/۳
۲	-۶/۸	۸۰۰۰	۳۳/۸۳
۳	-۵/۱	۸۰۰۰	۳۳/۱۴
۴	-۳/۴	۸۰۰۰	۳۲/۱۶
۵	-۱/۷	۱۶۰۰۰	۴۵/۴۷
۶	۰	۱۶۰۰۰	۴۴/۷۴
۷	+۱/۷	۱۶۰۰۰	۴۴/۳۹
۸	+۳/۴	۸۰۰۰	۳۰/۸۲
۹	+۵/۱	۸۰۰۰	۳۰/۷۱
۱۰	+۶/۸	۸۰۰۰	۳۰/۶۵
۱۱	+۸/۵	۸۰۰۰	۳۷/۶۹



شکل ۷ تنش تماسی در موقعیت‌های مختلف چرخ‌دنده.



شکل ۹ ترک در ناحیه پایین خط گام [۳].



شکل ۸ شرایط اعمال بار در زوایای مختلف.

زیر خط گام و مقدار ۴۵/۴۷ مگاپاسگال به دست آمد. این نتیجه با آزمون چرخ دنده تجربی صورت گرفته شده بر روی چرخ دنده‌های پلی استالی مقایسه شد. نتایج حاصل از المان محدود و نتایج تجربی از تناسب مناسبی برخوردار بودند. علاوه بر این، توزیع تنش در سطح دنده، به صورت مورب و حدوداً در راستای خط فشار مشاهده شد.

۴ نتیجه گیری

از مدل المان محدود، برای درک هرچه بهتر شرایط تنش در حین درگیری جفت دنده و در ده نقطه متفاوت از سر تا ته دنده چرخ دنده پلیمری با زمینه پلی استال استفاده شد. پس از همگرایی مش بندی و اعمال مش ریز و شرایط مرزی، مقدار تنش در موقعیت‌های مختلف جفت دنده به دست آمد. بیشترین مقدار تنش در منطقه

مراجع

- Mohsenzadeh R., Shelesh-Nezhad K., Experimental Studies on the Durability of PA6-PP-Caco₃ Nanocomposite Gears, *Journal of Science And Technology of Composites*, 3, 147-156, **2016**.
- محسن زاده، م و شلش نژاد، ک، تاثیر نانو ذرات کربنات کلسیم بر رفتار سایشی چرخ‌دنده های نانو کامپوزیتی PA6/PP/Nano Caco₃، فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، ۲۴، ۹۵-۱۰۶، ۱۳۹۵.
- Mohsenzadeh R., Wear and Failure of Polyoxymethylene/ Calcium Carbonate Nanocomposite Gears, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: *Journal of Engineering Tribology: P. 1350650119867530*, **2019**.
- Johnson K., A Review of the Theory of Rolling Contact Stresses, *Wear*, USA, 94-19, **1966**.
- Dutt K.A., Soni S., Patel D., Hertzian Contact Stress Analysis in Roller Power Transmission One-Way Clutch by Using Finite Element Analysis, In Advanced Engineering Optimization Through Intelligent Techniques., *Springer*, 621-630, **2020**.
- He Y., G Li., Zhao Y., Sun Y., Jiang G., Numerical Simulation-Based Optimization of Contact Stress Distribution and Lubrication Conditions in the Straight Worm Drive, *Strength of Materials*, 50, 157-165, **2018**.
- Hertz, H., On the Contact of Rigid Elastic Solids, *J. Fur Die Reine Und Angew*, **1882**.
- Hertz, H., On the Contact of Rigid Elastic Solids and on Hardness, Chapter 6: Assorted Papers By H. Hertz., Macmillan, New York, **1882**.
- Liu C., Liu J.Z., Pan C.H., Chen R.M., Effect of Pre-Wear on the Rolling Contact Fatigue Property of D2 Wheel Steel, *Wear*, 442, 154-203, 2020.
- Lin Y., Zhou Z., Li K.Y., Improved Wear Resistance at High Contact Stresses of Hydrogen-Free Diamond-Like Carbon Coatings by Carbon/Carbon Multilayer Architecture, *Applied Surface Science*, 477, 137-146, **2019**.
- Medina R. M., Cerrada Cabrera D., Sánchez R.V., Li C., De J.V., Deep Learning-Based Gear Pitting Severity Assessment Using Acoustic Emission, Vibration And Currents Signals, In 2019 Prognostics and System Health Management Conference, PHM-Paris, **2019**.
- Wright D.H., Testing Automotive Materials and Components. Society of Automotive Engineers, 400 Commonwealth Dr, Warrendale, PA 15096, USA, 254, **1993**.
- Dudley D.W., Handbook of Practical Gear Design. Mc Graw-Hill Book Company, 656, 1984.
- Li J., Li X., He D., Qu Y., A Novel Method for Early Gear Pitting Fault Diagnosis Using Stacked SAE and GBRBM, *Sensors*, 19, 758, **2019**.
- Wen Q., Du Q., Zhai X., An Analytical Method for Calculating the Tooth Surface Contact Stress of Spur Gears with Tip Relief, *International Journal of Mechanical Sciences*, 151, 170-180, **2019**.
- Standard B., ISO B., Calculation of Load Capacity of Spur and Helical Gears, ISO, Switzerland, 6336, **2006**.
- American Gear Manufacturers Association, and American National Standards Institute. Fundamental rating factors and Calculation Methods for Involute Spur and Helical Gear Teeth, American Gear Manufacturers Association, USA, **1994**.
- Zhao L., Frazer R.C., Shaw B., Comparative Study of Stress Analysis of Gears with Different Helix Angle Using the ISO 6336 Standard and Tooth Contact Analysis Methods. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: *Journal of Mechanical Engineering Science*, 230, 1350-1358, **2016**.
- Huang K.J., Su H.W., Approaches to Parametric Element Constructions And Dynamic Analyses of Spur/Helical Gears Including Modifications and Undercutting, *Finite Elements in Analysis and Design*. 46, 6-11, **2010**.
- Fuentes A., Nagamoto H., Litvin F., Gonzalez-Perez, I and Hayasaka, I., Computerized Design of Modified Helical Gears Finished by Plunge Shaving, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 199, 1677-1690, **2010**.
- Zanzi C., Pedrero J.I., Application of Modified Geometry of Face Gear Drive, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 194, 3047-3066, **2005**.
- Colbourne J.R., The Geometry of Involute Gears, *Springer Science & Business Media*, Nature Switzerland, **2012**.
- Litvin F.L. Fuentes A., Gear Geometry and Applied Theory. Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.

آموزش پلیمر در ژاپن

نویسنده: تاماکی ناکانو (Tamaki Nakano)

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

واژه های کلیدی:

آموزش پلیمر
مهارت

اجتماعی این کشور شرح داده می شود. قبل از ورود به بحث اصلی، به اختصار جوانب کلی نظام آموزشی ژاپن و ارتباط آن با فرهنگ این کشور ارائه می شود. آموزش در ژاپن شامل ۶ سال در مدارس ابتدایی (بین ۷ تا ۱۲)، ۳ سال اول دبیرستان (راهنمایی در سنین ۱۳ تا ۱۵)، ۳ سال دوم دبیرستان (در سنین ۱۶ تا ۱۸) و ۴ سال دانشگاه (سنین ۱۹ تا ۲۲) است. دو مقطع اول آموزش در ژاپن اجباری است. برای کودکان نیز آموزش ۳ ساله در کودکانستان و یا مراکز مهد کودک قبل از ورود به دبستان طراحی شده است.

بسیاری از دانش آموختگان دانشگاهی برای تکمیل شاخه های علوم و فناوری وارد کالج های عالی

چکیده

آموزش در ژاپن شامل مقاطع زیر است: ۶ سال مدرسه ابتدایی، ۳ سال اول دبیرستان، ۳ سال دوم دبیرستان، ۴ سال دانشگاه که مقاطع اول و دوم اجباری است. آموزش پلیمر در ژاپن در مقطع ابتدایی با آزمایش عملی واکنش نشاسته-ید در کلاس علوم آغاز می شود. در سطح دبیرستان، مفهوم پلیمرها و تهیه پلیمر در کلاس شیمی به صورت مقدماتی تعلیم داده می شود. هر چند جزئیات آن به عنوان رشته انتخابی در مواد درسی موجود است ولی در آزمون های ورود به دانشگاه مطرح نمی شوند. معمولاً از دانش آموزان انتظار نمی رود که روی مواد درسی که در آزمون های ورودی مطرح نمی شوند وقت زیادی صرف کنند. علوم پلیمر به عنوان رشته مستقل، یا بخشی از شیمی آلی یا علم مواد در دانشگاه تدریس می شود.

مقدمه

این مقاله مروری است بر آموزش پلیمر در نظام آموزشی ژاپن که ارتباط آن با ویژگی های فرهنگی و

در این مقطع اجباری است و به خانواده‌های ژاپنی هزینه‌ای تحمیل نمی‌شود. بچه‌ها در ۶ سال ابتدایی با زبان ژاپنی، زبان انگلیسی، علوم، علوم انسانی، موسیقی، نقاشی، کاردستی، اقتصاد خانگی، تربیت بدنی، اخلاق و رسم‌الخط آشنا می‌شوند. ۳ سال اول دبیرستان نیز اجباری است که ریاضی به جای حساب و هنر به جای نقاشی و کاردستی آموزش داده می‌شود. در این دوره جغرافی و تاریخ و دروس فنی نیز به سبب دروس افزوده می‌شوند. اولین روبرویی دانش آموزان با پلیمرها در درس‌های کلاس علوم با انجام آزمایش واکنش نشاسته با ید است. در این آزمایش دانش آموزان با افزودن مقدار کمی ید به آرد، خرده نان سفید یا برنج پخته و تغییر رنگ ناگهانی آن‌ها به رنگ آبی نیلی یا بنفش هیجان زده می‌شوند. سپس رنگ آبی آن با افزایش آب داغ کم رنگ‌تر و یا محو می‌شود. این آزمایش از شناخته شده‌ترین موضوعاتی است که دانش آموزان مدارس ابتدایی با آن مواجه می‌شوند، از آن جهت که آزمایشی ساده و شگفت‌انگیز است. مواد نشاسته‌ای دارای آمیلوپکتین و آمیلوز است که متشکل از پلی ساکاریدهای شاخه‌ای و خطی و با واحدهای آلفا-دی گلوکز و پیوندهای گلوکوزیدی ۴-۱ به یکدیگر متصل‌اند. آمیلوز ساختار دو رشته‌ای مارپیچی (شکل A یا B) و یا ساختار تک رشته‌ای مارپیچی با شکل V و هر پیچ آن متشکل از ۶ واحد گلوکوزیدی است. این صورت بندی (Conformation) بخش‌های آمیلوپکتین می‌تواند به مولکول آب‌گریز دیگر مانند ید، اسید چرب و یا آروماتیک متصل شود. در مورد ید کمپلکس حاصل به رنگ آبی نیلی یا بنفش است. گرچه جزئیات سازوکار آن در تشکیل کمپلکس با آمیلوز شناخته نشده، اما باور بر اینست که آمیلوز قادر است مولکول‌ها را در فضای درون مارپیچی کپسوله

می‌شوند. باور عمومی بر این است که دانش‌آموختگان دانشگاه‌های درجه یک، امکان بهتری برای تصدی شغل‌های پایدار با حقوق ثابت و وضعیت اجتماعی بهتری در اختیار دارند. برای ثبت نام در دانشگاه‌های دولتی، دانش‌آموزان مدارس متوسطه باید در آزمون‌های ورودی به دانشگاه شرکت کنند. یک امتحان عمومی در سطح کشور انجام می‌شود و امتحان اختصاصی توسط دانشگاه مورد نظر صورت می‌گیرد. چنانچه دانش‌آموز از این دو کنکور نمره خوبی کسب کند، بدون توجه به سابقه مدرسه و دبیرستان و عملکرد گذشته وی وارد دانشگاه می‌شود، به عبارت دیگر دانش‌آموزی با عملکرد حتی نامطلوب، چنانچه در امتحان‌های ورودی دانشگاه موفق شود، وارد دانشگاه می‌شود. به این دلیل بسیاری از دانش‌آموزان روی آزمون‌های ورودی تمرکز زیادی دارند. علاوه بر آن معلمان هم بر موضوعاتی تاکید دارند که با احتمال زیاد در سوال‌های آزمون‌های ورودی مطرح می‌شوند.

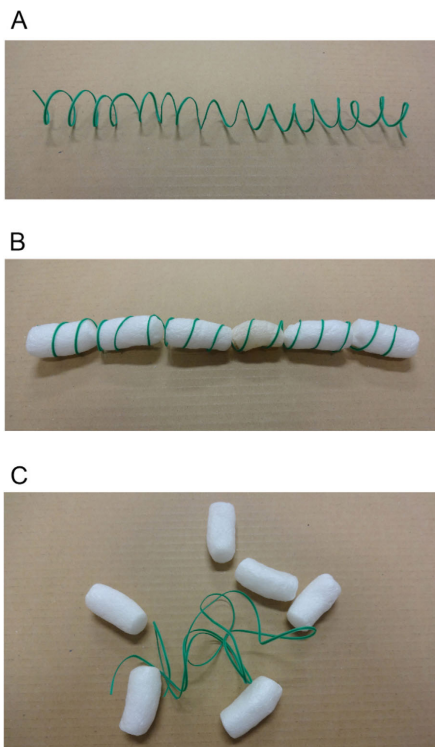
دوره ابتدایی و ۳ سال اول دوره دبیرستان

مدرسه در ژاپن در ماه آوریل شروع می‌شود. چنانچه کودکی در دوم آوریل ۶ ساله شود، همان سال وارد مدرسه ابتدایی می‌شود. در مدرسه ابتدایی کودک با تعداد زیادی دانش‌آموز مواجه می‌شود که قبلاً در مهد کودک و کودکستان با آن روبرو نبوده‌است و این نقطه شروع یادگیری همزیستی به عنوان عضوی از اجتماع است (شکل ۱).

در این مرحله همه دانش‌آموزان از لحاظ موقعیت اجتماعی برابر هستند. از دانش‌آموزان سنین بالاتر خواسته می‌شود که به بچه‌های کوچک‌تر کمک کنند و در عین حال که با هم دوست هستند، حس برتری بر اساس اختلاف سن را برجسته نکنند. آموزش



شکل ۱ تصاویری از نمونه مدرسه ابتدایی ژاپنی و فعالیت آنان (مدرسه ابتدایی فوجین مینامی، شیزوکا، ژاپن)



شکل ۲ مدل های ارزان قیمت برای کمپلکس شدن بین یک مارپیچ آمیلوز و ید ساخته شده از سیم پیچ داده شده و اسفنج استایرینی:

A: یک مارپیچ آمیلوز، B: کمپلکسی که مولکول های ید در فضای داخلی مارپیچ کپسوله شده است، C: فروپاشی کمپلکس در اثر گرما که منجر به صورت بندی اتفاقی زنجیر شده است. طراحی مدل ها توسط یک دانش آموز دبیرستان بنام آکی ناکانو و نویسنده مقاله هنگام پروژه تابستانی ساخته شده است.

در برمی گیرد. در این مرحله دانش آموزان دبیرستان راه های رشد یافته تری را در بر خورد و رویارویی با یکدیگر در مقایسه با مراحل قبلی فرا می گیرند. آن ها مهارت های اجتماعی را که لازمه عبور در مراحل بعدی زندگی است، به دست می آورند. در دبیرستان است که شخصیت دانش آموزان شکل می گیرد. اولویت اول این دانش آموزان آماده کردن خود برای موفقیت در آزمون های ورودی به دانشگاه است. این موضوع در واقع ذهن آن ها را تمام وقت اشغال کرده است. در کلاس روی موضوع هایی که فرض می شود در آزمون های ورودی مطرح است تاکید می شود و موضوع های دیگر انتخابی اند. موضوع های مرتبط با رشته شیمی شامل شیمی ۱ و ۲ پایه و پیشرفته است. شکل ۳ تصویر کتاب هایی را که توسط سوکن شوپان

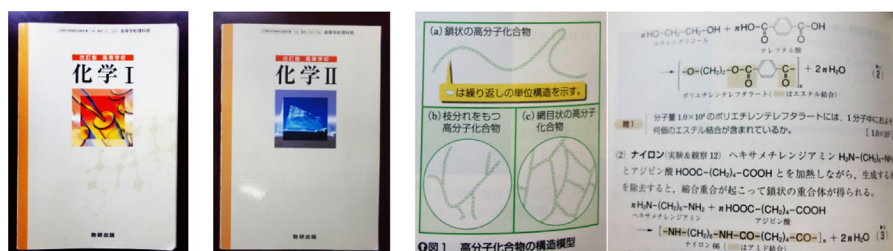
کند. صورت بندی مارپیچی می تواند تخریب شود و در آب و گرما و تغییر حالت به بی شکلی (آمورف) به صورت ژلاتین تبدیل شود. این فرایند نشانه تغییر رنگ محصول واکنش نشاسته-ید در آب داغ است. در نتیجه واکنش ید با نشاسته شامل جوانب مختلف جالبی از شیمی فضایی پلیمر گرفته تا شیمی درشت مولکول را در بر می گیرد. در این مرحله جزئیات واکنش در آموزش وارد نشده است، چون دانش آموزان هنوز با مفهوم مولکول آشنا نیستند. گرچه بعضی معلم ها در کلاس به واژه "پلیمر" اشاره می کنند، ولی مصوبه برنامه وزارت آموزش، فرهنگ، تربیت بدنی و علوم و فناوری نیست. بارزترین فرق بین مقطع ابتدایی و سه سال اول دبیرستان اینست که دانش آموزان رفتار اجتماعی لازم را در برابر بزرگ ترهای سنی مدرسه فرا می گیرند. این دانش آموزان واژه های احترام گذاری و عباراتی را که باید هنگام صحبت با دانش آموزان کلاس بالاتر بکار رود فرا می گیرند.

مفهوم مولکول در سه سال اول دبیرستان مطرح می شود. در این سطح دانش آموزان با مفاهیم اتم، مولکول و شکل های مختلف مواد در زندگی روزمره، خواص محلول ها، انتقال های فازی، واکنش هایی مانند اکسایش و کاهش، تبدیل های شیمیایی و قانون بقای جرم، اسیدها و بازها و خواص یون های آبی آشنا می شوند. در این مرحله هنوز به آموزش پلیمرها پرداخته نمی شود ولی با پلاستیک ها به عنوان شکلی از مواد، بدون شرح مفصل مولکول های زنجیره ای شکل و تشکیل آن ها، آشنایی پیدا می کنند. در مدارس ابتدایی و ۳ سال اول دبیرستان انجام پروژه پژوهشی در تعطیلات تابستان سنتی اجباری است. هر دانش آموز موضوع پژوهشی خود را در علوم پایه، علوم انسانی، ادبیات، هنر یا سایر رشته ها انتخاب می کند.

موضوع عمومی که مورد توجه دانش آموزان در علوم طبیعی است با واکنش ید-نشاسته شکل می گیرد. دانش آموزانی که این واکنش را انتخاب می کنند فرصت دارند که راجع به مولکول ها و پلیمرها با معلم و یا پدر و مادر خود مشورت و بحث کنند (شکل ۲).

دبیرستان (High School)

گرچه آموزش در مقطع دبیرستان در ژاپن اجباری نیست ولی ورودی آن ۹۷ درصد از دانش آموزان را



شکل ۳ کتاب های درسی شیمی دبیرستان

آلی "بروس برستن" (Bruce Bursten) با برگردان به زبان ژاپنی دارای ۱۴۶۷ صفحه است و فقط ۳۲ درصد (۳۲ صفحه آن) به مباحث مرتبط با پلیمر گنجانده شده است. دوره‌های آزمایشگاهی برای دانشجویان شیمی در سال‌های دوم و سوم (شکل ۴) ضروری است. تدریس این دوره‌ها در بسیاری دانشگاه‌ها معمولاً توسط استادیارها، دانشیارها و یا توسط دانش آموزان و دانشجویان سال سوم با تدریس ۳-۴ ساعت در هفته انجام می‌شود. موضوع مرتبط با پلیمر به ندرت در واحدهای آزمایشگاهی گنجانده می‌شود، مگر این که دانشکده‌ای فعال در این زمینه، علوم پلیمری را هم به صورت تخصصی تدریس کند.

تحصیلات تکمیلی (Graduate School)

تعیین دانشجویان هر گروه پژوهشی در کالج صورت می‌گیرد (شکل ۵) که بیشتر اوقات خود را صرف پژوهش روی موضوع پایان نامه می‌کنند. دانشجویانی که در دانشگاه خود به کالج راه پیدا می‌کنند معمولاً برای ۳ سال در همان گروه ادامه می‌دهند که یک‌سال آن به عنوان دانشجوی سال چهارم کارشناسی و ۲ سال به عنوان دانشجوی کارشناسی ارشد قلمداد می‌شوند. تغییر

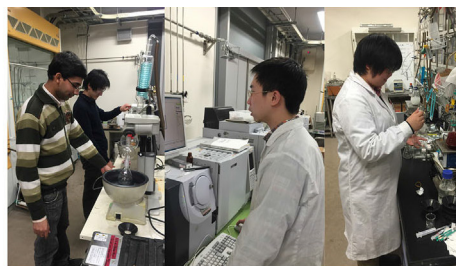
منتشر می‌شود نشان می‌دهد. شیمی ۱ مشتمل بر ۲۹۰ صفحه و شیمی ۲ مشتمل بر ۳۱۶ صفحه است. تمام محتوای شیمی ۱ و نیمه اول شیمی ۲ (۱۷۲ صفحه از ۳۱۶ صفحه) در امتحان‌های ورودی به دانشگاه مطرح می‌شوند. محتوای موضوعی که در برگزیده پلیمر و فرایند تشکیل پلیمر است منحصر به ۵ صفحه در نیمه اول کتاب شیمی ۲ آمده است. جزئیات بیشتر شامل سنتز، ساختار پلی اتیلن ترفتالات (PET) در ۳۲ صفحه قسمت دوم کتاب تشریح شده است. علاوه بر آن سوال در مورد پلیمرها در آزمون‌های ورودی به ندرت مطرح می‌شود.

دانشگاه (University)

تدریس شیمی پلیمر به عنوان رشته‌ای مستقل، اجباری و یا اختیاری، بخشی از شیمی آلی پیشرفته بستگی به دانشگاه و یا دانشکده خاص انجام می‌شود. در حالت اول، دانشجویان، علوم پلیمر را که شامل سنتز، ساختارها، فیزیک و حتی کاربرد پلیمرهاست، به تفصیل فرا می‌گیرند. حالت دوم را اساتید با تجربه با پشتوانه شیمی آلی تدریس می‌کنند. به پلیمرها به عنوان مولکول‌های بزرگ پرداخته می‌شود و مفهوم توزیع جرم مولی غالباً نادیده گرفته می‌شود. کتاب شیمی



شکل ۴ ساختمان اصلی دانشگاه هوکایدو، کالج علوم و کلاس آزمایشگاه برای دانشجویان



شکل ۵ دانشگاه هوکایدو، مرکز تحقیقات کاتالیست و فعالیت های پژوهشی در مرکز با اجرای دانشجویان گروه پژوهشی نویسنده مقاله

بیشتر احساس کرده‌اند. این به دلیل ورود به عرصه رقابت‌های جهانی است. دیگر به صرف این‌که ژاپن محصولات با کیفیت عالی تولید می‌کند، جوابگوی رقابت‌های بین‌المللی نیست.

جهانی شدن تنها راه نجات شرکت‌های ژاپنی است. جهانی شدن دارای چندین جنبه است و بطور مسلم نیاز به گفت‌وگو در امر همکاری مهندسان ژاپنی و سایر کشورها دارد. برای تحقق چنین تبادلهایی، متخصصان ژاپنی با مدرک کارشناسی ارشد در صورتی که دانشمندان سایر کشورها دارای دکترا هستند، می‌توانند نقطه ضعف محسوب شود. اگر شرکت‌های ژاپنی تغییری در رویکرد خود دهند و معیار ارزیابی و اولویت جذب را بر دانش‌آموختگان دکترا قرار دهند و حقوق بهتری برای آن‌ها در نظر گیرند، دانشجویان علاقمند را به طور طبیعی به اخذ مدرک دکتری تشویق می‌شوند. اما چنین تغییراتی در ژاپن به گذشت زمان احتیاج دارد. در عین حال می‌توان تغییرات اضطراری و موفقیت آمیزی را برای ارتباطات بین‌المللی قائل شد و دانشجوی دکتری را برای استخدام پذیرفت و فرصت داد تا با حفظ شغل به تحصیل ادامه دهد. در نتیجه این دانشجویان برای پژوهش‌های هدفمند شرکت‌ها از مشاوره اساتید خود در دانشگاه‌ها بهره می‌برند.

تلاش‌های منطقه ای در آموزش

تقریباً تمام مناطق محلی ژاپن تلاش می‌کنند که آموزش بچه‌ها و پدر و مادرها را توسط معلم‌های محلی تشویق کنند. در آموزش محلی (منطقه‌ای) مراکز پژوهشگاهی هوکایدو که در شمال کشور و برف‌خیز است، وابسته به مرکز آموزش علوم ژاپن است و سه برنامه به شهروندان ارائه می‌دهد که شامل سمینار

دانشگاه در ژاپن معمول نیست. از آن‌جا که علوم پلیمر کاملاً در کالج اختیاری است، دانشجوی متعلق به گروه پژوهشی غیر پلیمری با احتمال کم‌تری می‌تواند وارد این رشته شود. برای چنین دانشجویانی واکنش نشاسته-ید که در مدرسه تجربه کرده‌اند و مطالعه محدودی که در ۳ سال اول دبیرستان روی پلاستیک‌ها انجام داده‌اند و نیز درس ۵ صفحه‌ای در ۳ سال دوم دبیرستان و ۲ تا ۳ درصد از شیمی آلی مقطع کارشناسی می‌تواند راهنمای آنان در مواجهه کامل با پلیمرها در نظام آموزشی ژاپن شود. اما بسیاری از شرکت‌های شیمیایی با محصولات پلیمری و یا مرتبط با پلیمر فعالیت می‌کنند که به نیروهایی با تجربه نیاز دارند، لذا امکان آموزش علوم پلیمری را حین خدمت فراهم می‌کنند تا مسئولیت‌های محوله را در آن شرکت به‌خوبی انجام دهند. بیشتر دانشجویان شیمی ژاپن مدرک کارشناسی ارشد را برای اشتغال در صنایع شیمیایی کسب می‌کنند. فقط آن دانشجویانی که در مراکز آکادمی مشغول به کار هستند و یا خود علاقه به پژوهش در سطح دکترا دارند (۳ سال بعد از کارشناسی ارشد) به کسب مدرک دکترا مبادرت می‌ورزند. در بسیاری از شرکت‌ها مدرک دکتری هیچ تاثیری در میزان حقوق ندارد. بر اساس سنت دیرینه میزان و رده حقوق بستگی به تعداد سال خدمات دارد که جزء اساسی و مهم ساختار اجتماعی ژاپن است. دریافت دکتری به معنای از دست دادن ۳ سال حقوق است. یافتن شغل برای دانش‌آموختگانی که دوره کارشناسی ارشد آن‌ها رو به اتمام است، در مقایسه با کسانی که برای دکترا اقدام می‌کنند، عملی‌تر است، زیرا شرکت‌ها دانشجویان کارشناسی ارشد را بهتر می‌پسندند. در چند سال اخیر بعضی از استخدام کنندگان نیاز به مدرک دکتری را در انجام کارهای خود

این واقعیت که بسیاری از دانشجویان وارد مشاغل با محوریت شیمی می‌شوند و ناگزیر وارد کسب و کار و تجارت با پلیمرها می‌شوند، نشانه نیاز به برنامه‌ریزی آموزشی است. در مورد ناهماهنگی موجود در برنامه ریزی برای دانشجویانی که مایلند به درس ادامه دهند و هم مشغول به کار و فعالیت باشند در رقابت با سایر کشورها باید تمهیدات لازم دیده شود. تا زمانی که شرکت‌ها علاقمند به جذب نیروها در مقطع کارشناسی ارشد هستند، توجه دانشجویان به ادامه تحصیل در مقطع دکترا کم است. یکی از دلایل مقاومت شرکت‌ها حفظ نظم تشکیلاتی و اصالت دادن به سنوات و سابقه خدمتی کارکنان است که از مولفه‌های اصلی فرهنگ جامعه ژاپن است. استخدام شوندگان که هم‌زمان وارد شرکت می‌شوند، از لحاظ روانی متعلق به دسته‌ای از تشکیلات اند که دارای حقوق یکسان هستند. این نوع دسته‌بندی افراد در دورنمای یک نظام تشکیلاتی فعال در دراز مدت منطقی است. به هر حال باید برای جذب دانش‌آموختگان دکترا در تشکیلات با حفظ اصول بازنگری انجام شود.

شرکت‌های تولید کننده ژاپنی دیگر آن ثبات گذشته را ندارند و در رقابت‌های جهانی باید ملزومات جدید از جمله بکارگیری دانش‌آموختگان دکترا را در دستور خود قرار دهند. البته مسلماً این تغییرات در کشور فوری انجام نمی‌شود ولی مطمئن هستیم که روزی در این مسیر گام بر می‌داریم.

منبع

- Macromol Symp 355, 61-67, 2015.

در امر توانمندسازی بهتر معلم‌ها که به روش‌های موثرتری آموزش علوم را انجام دهند (به طور مثال سمینار با شرکت ۲۵۲ نفر در سال ۲۰۱۳)، ترتیب دادن کلاس برای خانواده‌ها که از دانش آموزان و معلم‌ها برای شرکت در سمینار دعوت می‌شود (۶۰ خانواده در سال ۲۰۱۳) و کلاس سیار علوم بنام "اتوبوس علوم" که با ارسال اتوبوس با تجهیزات لازم آزمایشگاهی به نقاط دور دست، امکان دسترسی بچه‌های آن مناطق را به انجام کارهای تجربی فراهم می‌کنند. رشته‌های مرتبط با پلیمر معمولاً در چنین آزمایشگاهی گنجانده می‌شود.

تلاش‌های شخصی در آموزش

تلاش‌هایی در سطح شخصی شامل تشکل داوطلبانه گروه‌های ۷ نفره از اساتید دانشگاه هوکایدو بنام علوم I است. این گروه کلاس‌های ماهیانه آزمایشگاهی برای دانش آموزان ابتدایی و سه سال اول دبیرستان ارائه می‌کند. دانشگاه هوکایدو و شهر ایشیکاری Ishikari فضای لازم آزمایشگاهی و امکانات خود را در اختیار آنان قرار می‌دهند. اعضای آن در عین حال براساس دعوت مدارس مقاطع مختلف به ارائه سخنرانی و آزمایش‌های علوم می‌پردازند.

نتیجه‌گیری

آموزش پلیمر در نظام آموزشی ژاپن در سطح ملی و یا به صورت داوطلبانه و شخصی به‌طور مختصر شرح داده شد. علوم پلیمر به‌عنوان رشته پیشرفته و اختیاری تقریباً در تمام مقاطع کم و بیش تعلیم داده می‌شود.