



# مجله علمی و تکنولوژی

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال ششم، شماره ۱  
شماره پیاپی ۲۱، بهار ۱۴۰۰، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال  
Iran Polymer Technology; Research and Development



## شناسنامه:

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

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

## فهرست مطالب:

... سخن نخست « ..... ۳

### مقالات علمی «

- برق‌ریسی سلولز: روش و کاربردها ..... ۵  
زهرا خوبی آرانی، شهرزاد رحمانی
- مروری بر شبکه‌های پلی‌یورتان اپوکسی و ... ..... ۱۷  
سوزان ابریشمی، زهرا مقصود
- مروری بر سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های ... ..... ۲۵  
محمدحسین کریمی، محمدرضا کلایی
- بررسی عملکرد پلی‌الکترولیت‌های ... ..... ۳۹  
زهرا طاهرخانی
- مروری بر فرایند تولید افزایشی با چاپگرهای ... ..... ۵۱  
شکوه دزبانیان، محمد آزادی، ستار محمدی اسفرجانی
- مروری بر هیدروژل‌های تزریق‌پذیری حساس به دما: ... ..... ۶۱  
منوچهر وثوقی، مهدی فرخی، شاهین بنکدار، آناهیتا دانشور
- آسیب‌های پرخطر به سلامت و بهداشت انسان در تماس ... ..... ۷۱  
هوری میوه چی

### ... تبلیغات «

..... ۷۷

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

## اعضای هیئت تحریریه

### شروین احمدی

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

### فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Afshar@aut.ac.ir

### محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mhkish@aut.ac.ir

### اعظم رحیمی

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

### مهدی رزاقی کاشانی

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

### فاطمه رفیع منزلت

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

### احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Ramazani@sharif.edu

### اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Akbar.shojaei@sharif.edu

### محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Nfamili@modares.ac.ir

### فرهنگ عباسی

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

### مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Mehrir@modares.ac.ir

### نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس  
Ebrahimn@modares.ac.ir

### فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Goharpey@aut.ac.ir

### محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت  
Mr\_moghbali@iust.ac.ir

### حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mirzadeh@aut.ac.ir

### مهدی نکومنش حقیقی

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

### ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Evf@modares.ac.ir



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

## سخن نخست ...

توسعه و تحول روزافزون علوم و فناوری پلیمرها به‌خصوص در حوزه‌های مهندسی پزشکی، دارویی، زیست‌فناوری، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و توسعه پایدار در چند دهه اخیر، توجه بسیاری از محققان دانشگاهی و صاحبان صنایع را به‌خود معطوف کرده است. با این وجود می‌بایست به این نکته اشاره کرد فعالیت‌ها در حوزه‌های فوق‌الذکر اغلب بر اساس نیاز و توسعه فناوری صنایع و استوار است.

در چند دهه اخیر در کشور، علوم و فناوری پلیمر به همت اساتید، متخصصان و مهندسان پلیمر در صنایع مختلف به شکل چشمگیری گسترش یافته است. توسعه مراکز علمی و دانشگاهی و ایجاد رشته-گرایش‌های پلیمر و فعالیت‌های برنامه‌ریزی شده انجمن پلیمر ایران نقشی اساسی در توسعه و تربیت نیروی متخصص مورد نیاز صنایع پلیمر کشور داشته‌است. با این وجود، رشد و توسعه صنایع پلیمر علاوه بر تامین نیازهای روز صنایع می‌بایست پاسخگوی نیازهای ضروری و چالش‌های پیش روی کشور نیز باشد. در دو دهه اخیر، معضل جدی تنش شدید آبی به علت گرمایش زمین و گسترش برداشت از منابع و ذخایر آبی زیر زمینی از یک طرف و وجود معضلات زیست محیطی (ریزگردها، الاینده‌های سوختی و پساب‌ها) از طرف دیگر آینده توسعه کشور را همانند سایر کشورهای منطقه و جهان مورد تهدید جدی قرار داده است. این امر می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر تغییرات نقشه اقلیمی و زیست بوم‌ها داشته باشد. از این‌رو، علوم و صنایع رو به رشد پلیمر در کشور می‌تواند به‌نوبه خود به‌همراه سایر حوزه‌های علم و فناوری نقش قابل توجهی در ترسیم نقشه راه و حل مشکلات پیش رو داشته باشد. بطور مسلم در نظر گرفتن نقش کلیدی و حمایت از مراکز دانشگاهی و تحقیقاتی پلیمری توسط وزارت‌خانه‌های مرتبط، می‌تواند در این مسیر بسیار حائز اهمیت باشد. در این خصوص تشکیل اتاق فکر در راستای تصمیم‌سازی، تبیین مأموریت‌ها و واگذاری هدفمند مگا پروژه‌ها، امری ضروری به نظر می‌رسد.

با این حال، یکی از رسالت‌های دانشجویان، دانش‌آموختگان، اساتید و متخصصان صنایع پلیمری برجسته سازی کارآمدی علوم و فناوری‌های پلیمر در حل مشکلات حوزه آب (توسعه و حفاظت از شبکه انتقال، مدیریت ذخیره سازی، تصفیه پساب‌ها و ...)، توسعه انرژی‌های پاک و مباحث زیست محیطی (بازیافت پلیمرها، توسعه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر، تثبیت ریزگردها، و جاذب‌ها و حذف آلاینده‌ها) است. از این رو از کلیه دانشجویان، دانش‌آموختگان، محققان و اساتید دانشگاهی و متخصصان صنعتی دعوت می‌شود تا با ارسال مقالات خود ضمن نشر و گسترش دانش و فناوری‌های کارآمد روز، توجه به توسعه علوم و فناوری پلیمر در زمینه رفع معضلات پیش‌روی کشور را مورد تاکید قرار دهند و به فرآیند تصمیم‌سازی‌های آتی در این خصوص کمک نمایند. نشریه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران آمادگی خود را برای دریافت نظرات و مقالات ارزشمند شما عزیزان در حوزه‌های مختلف اعلام می‌کند.

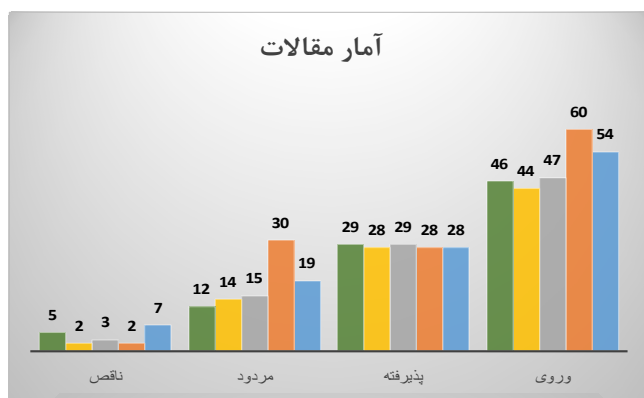
محمدرضا مقبلی

سر دبیر و

عضو هیئت علمی دانشگاه علم و صنعت ایران

## آمار مقالات نشریه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران از سال تاسیس تا اکنون

مطابق نمودار تهیه شده تعداد ۲۵۱ مقاله دریافت شده، ۱۴۲ مقاله یعنی ۵۶/۵ درصد پذیرفته شده است که در ۲۰ شماره پی در پی به چاپ رسیده است. ۹۱ مقاله یعنی ۳۶/۲ درصد مقالات به کلی مردود اعلام شده است و ۱۹ مقاله یعنی ۷/۵ درصد آن‌ها به مولفان برای تجدیدنظر اساسی ارجاع شده است. در نشریه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران مدت زمان دریافت مقالات تا پذیرش اولیه حدود دو هفته، مدت زمان ویراستاری از تاریخ دریافت مقالات حدود سه هفته و مدت زمان دریافت مقالات تا چاپ نهایی حدود سه ماه طول می‌کشد.



سال به تفکیک رنگ

۱۳۹۵	<span style="color: blue;">■</span>
۱۳۹۶	<span style="color: orange;">■</span>
۱۳۹۷	<span style="color: grey;">■</span>
۱۳۹۸	<span style="color: yellow;">■</span>
۱۳۹۹	<span style="color: green;">■</span>

## واژه‌های کلیدی:

سلولز،  
برق‌ریسی،  
نانوالیاف،  
مشتقات سلولز،  
کاربردها

## برق‌ریسی سلولز: روش و کاربردها

زهرا خوبی آرائی<sup>۱\*</sup>، شهرزاد رحمانی<sup>۲</sup>

۱ تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

۲ بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، دانشکده مهندسی شیمی

## چکیده ...

برق‌ریسی، روشی آسان و کارا برای تولید نانوالیاف است. مساحت سطح زیاد، تخلخل تنظیم پذیر و خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، برخی از ویژگی‌های نانوالیاف برق‌ریسی شده است. سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی، تاریخچه طولانی در تهیه الیاف دارد. از آن‌جاکه سلولز ذوب نمی‌شود، لازم است برق‌ریسی آن به روش محلولی انجام گیرد. البته برق‌ریسی مستقیم محلول سلولز نیز با چالش‌هایی روبه‌روست؛ اما می‌توان نخست مشتقات سلولز را محلول‌ریسی و سپس سلولز اولیه را احیا کرد. زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ماندگاری، واکنش‌پذیری، چگالی کم و آب‌دوستی، برخی از خواص برجسته نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده است که آن را در زمینه‌های مختلف مانند مهندسی بافت، سامانه‌های دارورسانی، فرایندهای جداسازی، منسوجات و صنایع غذایی، مستعد کاربرد کرده است. در این راستا، استفاده از آلیاژها و هم‌چنین نانوکامپوزیت‌های سلولزی، خواص نهایی این نانوالیاف را بهبود بخشیده، کاربرد آن‌ها را گسترش داده است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khoubi@sut.ac.ir

## ۱ مقدمه

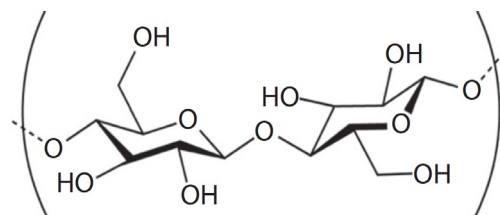
سلولز، فراوان‌ترین ماده آلی طبیعی و هم‌چنین فراوان‌ترین پلیمر در زمین است که به‌عنوان ماده اصلی ساختاری در برخی از گیاهان عمل می‌کند. سلوبیوز (Cellobiose)، واحد تکراری این پلیمر طبیعی است که از دو حلقه شش‌ضلعی ایندروگلوکز (Anhydroglucose) حاوی گروه‌های عاملی هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) تشکیل شده است (شکل ۱). پیوندهای هیدروژنی قوی درون و برون مولکولی، میان این گروه‌های عاملی و هم‌چنین بلورینگی بسیار زیاد، باعث شده است نقطه ذوب این پلی ساکارید بالا و انحلال آن در آب و در اکثر حلال‌های آلی و حتی در هیدروکسید سدیم قوی غیرممکن باشد [۱-۲].

تلفیق خواص فیزیکی و شیمیایی ذاتی مواد بر پایه سلولز مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ماندگاری و واکنش‌پذیری [۳-۴] با مشخصات برجسته نانوالیاف باعث شده است نانوالیاف سلولزی از قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف برخوردار باشند. تاکنون روش‌های مختلفی برای تهیه نانوالیاف سلولز مانند روش خودگردمایی (Self-assembling) و برق‌ریسی معرفی شده‌اند که معمولاً خواص نهایی الیاف حاصل با یکدیگر متفاوت و به نوع روش به‌کاررفته بستگی دارد [۵]. علاوه بر این، با استفاده از سلولز باکتریایی نیز می‌توان الیاف سلولزی تهیه کرد. مشخصات مربوط به مورفولوژی مانند قطر متوسط الیاف و شعاع حفره، هم‌چنین خواص مکانیکی و حرارتی این نوع الیف با انواع دیگر یکسان نیست و در نتیجه بر کاربرد نهایی الیاف مانند فرایند تصفیه و بازدهی آن اثرگذار است [۵]. در روش خودگردمایی، نواحی بلورین سلولز بومی (Native) از منابع مختلف که به‌عنوان نانوسلولز شناخته می‌شوند، به‌وسیله واکنش‌های شیمیایی یا نیروهای مکانیکی جداسازی یا استخراج شده و سپس نانوساختارهایی مانند نانوالیاف به صورت خودبه‌خودی تشکیل می‌شوند [۱]. برق‌ریسی، روشی ساده است که با استفاده از آن می‌توان نانوالیاف سلولزی را با حفظ مشخصات ساختاری ذاتی پلیمر اولیه (سلولز) تولید کرد. اگرچه می‌توان الیافی با اندازه قابل

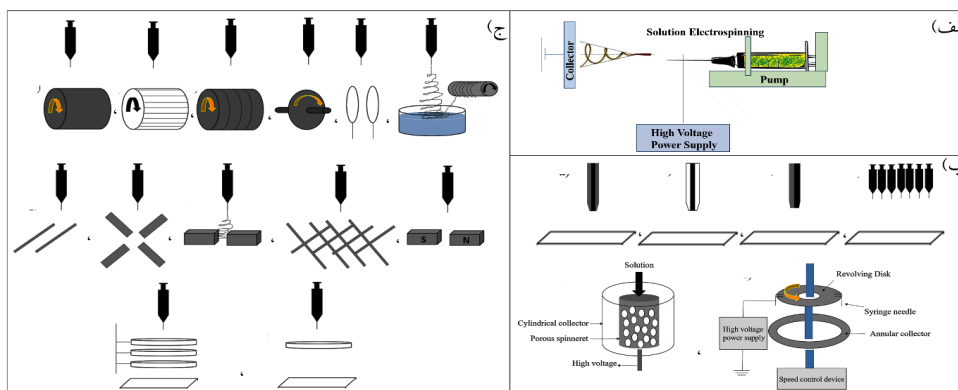
مقایسه را با استفاده از هر دو روش برق‌ریسی و خودگردمایی تحت شرایط مشخصی تهیه کرد، اما خواص فیزیکی و شیمیایی الیاف حاصل به‌صورت قابل توجهی با یکدیگر متفاوت هستند. برای مثال، شرایط خشک کردن و محیط مایع شدیداً بر اندازه نانوالیاف خودگردمایی اثرگذار است، اما در مقابل، نانوالیاف برق‌ریسی شده معمولاً سطحی صیقلی دارند و کوچک‌تر هستند. مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا، اندازه حفره کوچک، ممانعت کم برای انتقال جرم و عامل دار کردن ساده سطح [۳،۶] برخی از مشخصات برجسته نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده هستند.

در فرایند برق‌ریسی، محلول یا مذاب پلیمر در میدان الکتریکی با ولتاژ بالا، تحت کشش قرار می‌گیرد. پمپ، سرنگ، سوزن، منبع تغذیه با ولتاژ بالا و صفحه هدف متصل به زمین، تجهیزات این فرایند هستند (شکل ۲). در فرایند محلول‌ریسی، محلول پلیمری درون سرنگ قرار گرفته، به‌وسیله پمپی با نرخ مشخص و قابل تنظیم از سوزن خارج می‌شود. در اثر اتصال سوزن به منبع ولتاژ بالا، محلول پلیمری باردار شده، در میدان الکتریکی میان سوزن و صفحه هدف متصل به زمین به سمت صفحه هدف کشیده می‌شود. در این مسیر حلال تبخیر شده، نانوالیاف بر سطح صفحه هدف جمع می‌شود [۷]. در دهه اخیر برای بهبود فرایند برق‌ریسی و تهیه الیاف با اهداف خاص، نوآوری‌هایی در تجهیزات برق‌ریسی پیشنهاد شده و به‌کار رفته است. غالب این نوآوری‌ها متوجه صفحه هدف و سوزن بوده است [۸]. بر اساس این نوآوری‌ها، طرح‌واره‌ای از انواع سوزن و صفحه هدف در شکل ۲ نشان داده شده است.

مشخصات فرایندی (مانند نرخ جریان تنظیم‌شده در پمپ، فاصله سوزن تا صفحه هدف و میزان ولتاژ)، ویژگی‌های مواد (مانند خواص دی‌الکتریک محلول، نرخ تبخیر حلال، چگالی بار و گرانیوی محلول) و مشخصات محیطی (مانند درصد رطوبت و دمای محیط) از عوامل مؤثر بر فرایند برق‌ریسی محلولی هستند. برای مثال، افزایش ولتاژ منجر به القای بیشتر بار الکتریکی بر محلول پلیمری شده، در صورتی که نرخ جریان محلول کاهش یابد، قطر الیاف برق‌ریسی نیز کاهش می‌یابد. هم‌چنین، رفتار مشابهی به دلیل کاهش فاصله سوزن از صفحه هدف در ولتاژ ثابت مورد انتظار است. البته از آنجایی که حداقل فاصله‌ای میان سوزن تا صفحه هدف برای تبخیر کامل حلال مورد نیاز است، این فاصله غالباً بین ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متر تنظیم می‌شود [۷]. از میان ویژگی‌های مواد، تنظیم غلظت محلول، عامل مهمی است که در صورت عدم گره‌خوردگی کافی میان زنجیرهای پلیمری، جت برق‌ریسی به‌صورت پیوسته تشکیل نشده، در نتیجه به شکل قطرات مجزا بر صفحه هدف



شکل ۱ ساختار واحد تکراری سلولز [۱].



شکل ۲ طرح‌واره‌هایی از فرایند برق‌ریسی (الف)، انواع سوزن (ب) و انواع صفحه هدف (ج).

است با الیاف سلولزی تهیه شده به روش خودگردهمایی در جدول ۱ مقایسه شده است [۱]. جزئیات بیش‌تری از دو روش یک‌مرحله‌ای و دو‌مرحله‌ای در ادامه بیان می‌شود.

## ۲-۱ روش یک‌مرحله‌ای

در این روش که برق‌ریسی مستقیم نیز نامیده می‌شود، لازم است سلولز در حلال مناسبی حل شود. از آنجایی که سامانه‌های متداول حلال قادر به انحلال سلولز نیستند، حلال‌های ویژه‌ای بدین منظور به کار می‌رود، برای مثال:

کلرید لیتیوم/N و N-دی متیل استامید (LiCl/DMAC)  
N-متیل-مورفولین-N-اکسید/آب (که به عنوان فرایند Lyocell شناخته می‌شود) (NMMO/H<sub>2</sub>O)

مایعات یونی (کاتیون‌های ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم ([BMIM]) یا ۱-اتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم ([EMIM]) همراه

با آنیون‌هایی مانند استون، فرمات و به‌ویژه کلرید) حلال LiCl/DMAC می‌تواند غلظت‌های مختلفی از سلولز تهیه شده از منابع مختلف را بدون انجام واکنش‌های جانبی در خود حل کند. در این سامانه، مولکول‌های LiCl نقش پل‌زننده دارند و برهم‌کنش الکترواستاتیک میان سلولز و DMAC را ایجاد می‌کنند. در مقابل، NMMO/H<sub>2</sub>O می‌تواند سلولز را به روش بسیار ساده‌تری حل کند، هرچند روش تهیه آن نسبتاً پیچیده است و به دلیل دمای ذوب بالا، به محدوده بسیار باریکی از غلظت فقط در دماهای بالا (۸۰-۱۳۰ °C) می‌توان دست یافت [۱۱-۱۲]. این حلال معمولاً برای تولید صنعتی نانوالیاف سلولز استفاده می‌شود [۴]. آخرین سامانه (مایعات یونی) از چند مزیت، برای مثال پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، قطبیت زیاد، فعالیت زیستی، بازیافت آسان و ماهیت دوستدار محیط‌زیست برخوردار است [۲، ۴، ۱۳].

افشانده می‌شود. نرخ تبخیر حلال نیز از عوامل مؤثر بر قطر و ریزساختار نهایی الیاف است. حلال‌هایی با دمای جوش بیشتر، احتمال تشکیل الیافی نواری شکل و با قطر بزرگ‌تر بر صفحه هدف را افزایش می‌دهند. از میان عوامل محیطی نیز، دمای بالاتر و رطوبت کمتر غالباً منجر به الیافی با ریزساختاری همگن‌تر و قطری کوچک‌تر می‌شوند [۹-۱۰].

در این مطالعه، نخست روش‌های مختلف برق‌ریسی سلولز: یک‌مرحله‌ای و دو‌مرحله‌ای معرفی می‌شوند. برق‌ریسی آلیاژهای سلولز و نانوکامپوزیت‌های برپایه الیاف سلولز در ادامه بررسی و در پایان کاربردهای نانوالیاف سلولزی، آلیاژها و نانوکامپوزیت‌های برق‌ریسی شده بر پایه آن در تحقیقات اخیر مرور می‌شوند.

## ۲ برق‌ریسی سلولز

همان‌طور که بیان شد، سلولز، پلیمری بسیار بلورین است و تعداد زیادی پیوندهای هیدروژنی درون و برون‌مولکولی دارد؛ از این رو قبل از ذوب، تخریب شده، برق‌ریسی مذاب آن عملاً امکان‌پذیر نیست. اما می‌توان این پلیمر را به صورت محلولی برق‌ریسی کرد. بدین منظور، لازم است مستقیماً سلولز در حلال مناسبی حل شده یا محلول مشتقات آن مانند استات سلولز (CA) استفاده شود. این دو روش برق‌ریسی به ترتیب روش یک‌مرحله‌ای (One-step) و روش دو‌مرحله‌ای (Two-step) نامیده می‌شوند. روش دوم بسیار آسان‌تر و متداول‌تر است، اما لازم است الیاف تولید شده پس از برق‌ریسی به صورت شیمیایی اصلاح و گروه‌های عاملی موجود در مشتقات سلولز حذف شوند تا سلولز مجدداً احیا شود (Regeneration) [۱-۲]. برخی از خواص نانوالیاف استات سلولز استیل‌زدایی شده (Deacetylated) که با روش دو‌مرحله‌ای، برق‌ریسی شده

جدول ۱ مقایسه خواص نانوالیاف سلولزی تهیه شده با دو روش برق‌ریسی و خودگردهمایی [۱].

خودگردهمایی	برق‌ریسی	
سلولز I	سلولز II	ساختار بلورین
با استحکام بیشتر و سخت‌تر <sup>۱</sup>	-	خواص مکانیکی
معمولاً کوچک‌تر	-	اندازه لیف
هر شکلی می‌تواند حاصل شود که به شرایط خشک کردن بستگی دارد.	الیاف بسیار نازک که معمولاً به شکل نم (Mat) یا صفحه متراکم هستند.	شکل لیف
به صورت منحصر به فردی دوگانه دوست (Amphiphilic) هستند و با تنظیم شرایط خشک کردن و پراکنش، قابلیت افزایش آبگریزی دارند.	بسته به میزان آبکافت، مقدار متفاوتی از آبگریزی حاصل می‌شود.	آب‌دوستی و آب‌گریزی
-	بیشتر <sup>۲</sup>	قابلیت اصلاح شیمیایی

۱ این امر از مدول یانگ زیاد سلولز I حاصل می‌شود که تقریباً یک و نیم برابر مدول یانگ سلولز II است.  
۲ این امر به دلیل ساختار بلورین متفاوت است.

تری‌فلوئورواسیداستیک (TFA) و ۲-دی‌کلرواتان (DCE) حل شد. TFA حلال بسیار فراری است و مخلوط آن با DCE در نسبتی خاص، حلالیت سلولز را افزایش می‌دهد [۱۵].  
درجه پلیمرشدن سلولز (DP)، برخلاف منبع تهیه آن، بر غلظت محلول و قابلیت برق‌ریسی اثرگذار است. این مشخصه هم چنین یکی از عوامل مهم در کنترل قطر نانوالیاف است [۱۵].  
به‌طور کلی، ساختار نانوالیاف به مشخصات مختلفی مانند نوع حلال، شرایط فرایند ریسندگی و آمایش‌های پس از ریسندگی (Post-spinning Treatments) بستگی دارد. کیم (Kim) و همکاران [۱۱]، اثر عوامل فوق را با تهیه محلول سلولز در دو حلال LiCl/DMAC و NMMO/H<sub>2</sub>O بررسی کردند. درحالی‌که حلال اول عمدتاً منجر به تهیه نانوالیاف بی‌نظم شد، ساختارهای بلورین قابل کنترل مختلفی به وسیله حلال دوم به دست آمد. برخی از تحقیقات گزارش شده برای برق‌ریسی نانوالیاف سلولز از طریق ریسندگی مستقیم محلول‌های سلولز در جدول ۲ خلاصه شده است.

## ۲-۲ روش دومرحله‌ای

مشقات سلولز، ترکیباتی بر پایه سلولز هستند که در آن‌ها هیدروکسیل‌های سلولز با گروه‌های عاملی مانند اترها یا استرها جایگزین شده‌اند. در نتیجه انرژی هم‌چسبی قوی میان مولکول‌های سخت سلولز به میزان قابل توجهی کاهش یافته، می‌توانند به آسانی در حلال‌های متداول حل شوند. برای مثال،

برق‌ریسی مستقیم به وسیله محلول‌های فوق، چالش‌های زیادی دارد. برای مثال، برخی از حلال‌ها ثابت دی‌الکتریک بالایی دارند و هم چنین برخی از نانوالیاف حاصل قبل از جمع شدن روی الکتروود، کاملاً تخییر نمی‌شوند. مایعات یونی و NMMO دو دسته از این حلال‌ها با فراریت کم هستند. همچنین، DMAC/LiCl یک نمک غیرقطبی (LiCl) و یک جزء فرار (DMAC) دارد. در برخی موارد از حمام انعقاد مانند آب و اتانول برای غوطه‌ور کردن جمع‌کننده الیاف (Collector Fiber) استفاده می‌شود تا اجزای غیرفرار حذف شوند [۱۴-۲۰].  
هم چنین به منظور قابلیت بهتر ریسندگی برای محلول‌های گرانو با فراریت کم که با مایعات یونی تهیه می‌شوند، کمک‌حلالی (Co-solvent) مانند N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-دی‌متیل‌فرامید (DMF) یا DMAC می‌تواند استفاده شود. البته نوع و غلظت کمک‌حلال اثر مهمی بر قابلیت ریسندگی و خواص نانوالیاف سلولز دارد. علاوه بر این، سلولز می‌تواند با پلیمر مصنوعی آلیاژ شود تا قابلیت ریسندگی آن افزایش یابد که در بخش‌های بعدی به آن پرداخته می‌شود [۱۳].

تاکنون با استفاده از حلال‌های فوق نه تنها الیاف سلولزی پیوسته به روش یک‌مرحله‌ای تولید نشده‌اند، بلکه تولیدپذیری کم (Low Productivity) الیاف خود چالش دیگری است [۱۴-۲۰].  
اخیراً، نانوالیاف سلولزی پیوسته به سادگی به وسیله برق‌ریسی مستقیم سلولز استخراج شده از دو منبع گیاهی و حیوانی تهیه شد. در این پژوهش، سلولز در مخلوطی از



جدول ۲ نمونه‌هایی از برخی نانوالیاف برق‌ریسی شده از محلول‌های سلولز.

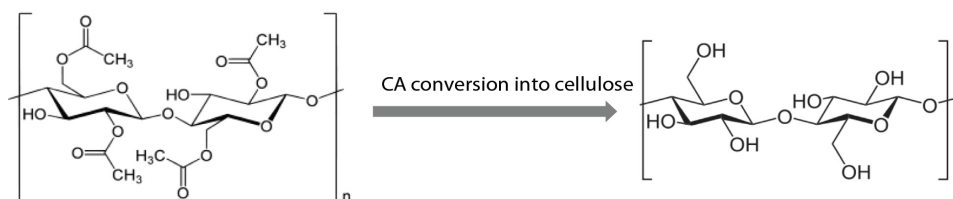
مرجع	کاربرد ویژه	قطر لیف (nm)	حلال	مشخصات سلولز	روش تهیه
[۱۱]	-	۲۵۰-۷۵۰	NMMO/H <sub>2</sub> O (w/w) ۸۵/۱۵٪ ۸ wt. % LiCl/DMAc	DP= ۲۱۰,۱۱۴۰ ۱,۳,۹ % .wt	یک مرحله‌ای
[۱۲]	-	۲۰۰-۴۰۰	۵۰ wt. % NMMO/H <sub>2</sub> O	DP= ۷۰۰, ۸۰۰ ۱,۲,۴ % .wt	
[۱۶]	-	۸۰-۱۰۰	LiCl/DMAc (w/v) ۸/۵٪	DP= ۱۲۰۰۰ ۱-۱/۳۵ % .wt	
[۱۷]	-	در حدود ۵۰۰	آب/ استون (۱۰-۱۵ %w/w)	مقدار استیل: ۳۹/۸٪ وزن مولکولی: ۳۰ kDa	دو مرحله‌ای
[۱۸]	زیست حسگرها (Biosensors)	۷۴۰	استون/DMF (۱:۲)	مقدار استیل: ۳۹/۸٪ وزن مولکولی: ۳۰ kDa	
[۱۹]	تصفیه آب	۲۰۰-۱۰۰۰	استون/ TFE/DMF (۱:۱:۳)	مقدار استیل: ۴۰٪ وزن مولکولی: ۲۹ kDa	

<sup>۱</sup> این کاربرد به‌ویژه برای نانوالیاف هم‌برق‌ریسی شده (Co-electrospinning) آلیاژ استات سلولز/ پلی(وینیل الکل) (PVA) گزارش شده است.

متفاوتی از قطر: از چند صد نانومتر تا چند میکرون با این روش تهیه شده‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) برای نمونه‌ای از نانوالیاف استات سلولز و هم‌چنین نانوالیاف سلولزی احیاشده آن در شکل ۴ نشان داده شده است [۲۰]. این الیاف با استفاده از برق‌ریسی محلول ۲۵٪ استات سلولز در استون/DMAc (۲:۱/۵) به دست آمده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از استیل‌زدایی، تغییر کمی در قطر نانوالیاف ایجاد شده است.

صرف‌نظر از استات سلولز [۱۷]، تاکنون مشتقات دیگری از سلولز مانند اتیل سلولز (EC) و هیدروکسی پروپیل-سلولز (HPC) نیز برق‌ریسی شده‌اند. از آنجایی که نانوالیاف فوق‌پس

استات سلولز که مهم‌ترین استر سلولزی است، با وزن مولکولی ۳۰-۶۰ kDa و مقدار گروه استیل در حدود ۴۰٪ می‌تواند در حلال‌هایی مانند DMAc، DMF، و استون حل شود. بر اساس این نوع سلولزهای اصلاح شده می‌توان نانوالیاف سلولز را با استفاده از روش برق‌ریسی دو مرحله‌ای تهیه کرد. البته آمایش‌های پس از ریسندگی برای احیای سلولز، برای مثال واکنش استیل‌زدایی (Deacetylation) برای این نانوالیاف ضروری است که این مرحله در روش برق‌ریسی یک مرحله‌ای سلولز وجود ندارد، شکل ۳. شایان‌گفتن است که در بعضی از مواقع برای دستیابی به برق‌ریسی کارآمد، مخلوطی از چند حلال استفاده می‌شود [۱۴، ۱]. تاکنون الیاف سلولز در محدوده



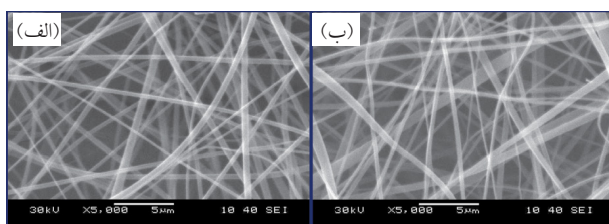
شکل ۳ تبدیل استات سلولز به سلولز در واکنش استیل‌زدایی [۲۱].

بسیار متخلخل را می توان با جمع کننده های کاغذی تولید کرد، اما ورقه آلومینیومی یا جمع کننده های جامد دیگری که رسانای الکتریسیته هستند، غشاهایی با تخلخل کم تر تولید می کنند [۲۲]. به منظور بهبود استحکام مکانیکی نانوالیاف استات سلولز برق ریزی شده نیز می توان از آمایش حرارتی در دمای بهینه ای میان دمای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) و دمای ذوب ( $T_m$ ) استفاده کرد که در آن الیاف برق ریزی شده بدون تغییر مورفولوژی، در یکدیگر آمیخته می شوند [۱۹].

لیو (Liu) و همکاران [۲۲]، برق ریزی محلول استات سلولز ( $DS=2/45$ ) را در سه حلال استون، اسید استیک و DMAc بررسی کردند. تشکیل الیاف پیوسته فقط از طریق مخلوط DMAc با یکی از دو حلال دیگر امکان پذیر بود. غلظت ۲۰-۱۲/۵٪ از محلول استات سلولز در استون: DMAc به نسبت ۱:۲ الیاف صیقلی با قطری در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ nm ایجاد کرد و با کاهش غلظت استات سلولز، قطر لیف معمولاً کاهش داشت. جزئیات بیش تری از برخی تحقیقات گزارش شده برای تولید نانوالیاف سلولز برق ریزی شده به وسیله فرایند دومرحله ای همراه با کاربردهای پیشنهاد شده آن ها در جدول ۲ مرور شده است.

### ۳ برق ریزی آلیاژهای سلولز

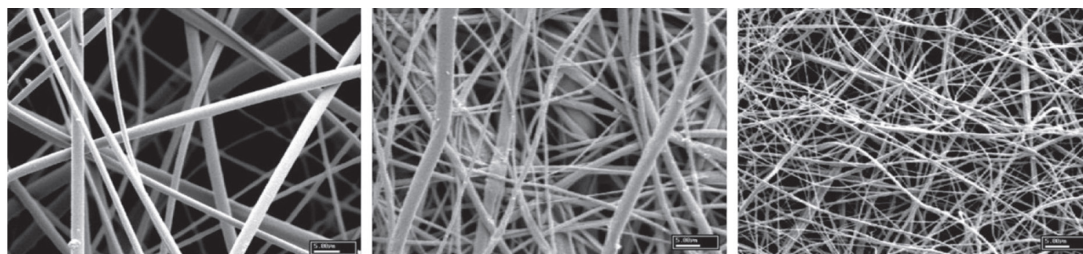
با استفاده از برق ریزی آلیاژهای پلیمری می توان نانوالیافی تهیه کرد که از ظرفیت استفاده در زمینه های مختلف برخوردارند. در این رابطه، می توان ابتدا آلیاژ پلیمری را تهیه و سپس برق ریزی کرد که نانوالیاف آلیاژی حاصل، به عنوان سامانه های هیبریدی یا حتی کامپوزیتی شناخته می شوند [۲۳]. هم چنین می توان پلیمرهای سازنده آلیاژ را به صورت هم زمان برق ریزی کرد که به این روش هم برق ریزی (Co-electrospinning) گویند [۱۸، ۲۴]. البته در روش اول، یافتن حلال مشترک ممکن است



شکل ۴ تصاویر SEM نانوالیاف CA و نانوالیاف سلولزی احیا شده آن (ب) [۲۰].

از ریسندگی به سلولز احیا نشده اند، در این مطالعه تمرکز بر استات سلولز به عنوان پیش ماده (Precursor) نانوالیاف سلولزی برق ریزی شده است.

آمایش استیل زدایی را می توان در حضور محلول های بازی (معمولاً محلول KOH یا NaOH) در اتانول یا آب انجام داد و سلولز را احیا کرد. هرچند با استفاده از هر دو (اتانول و آب) می توان به درجه جانشینی (DS) کامل دست یافت، اما در حضور اتانول در مقایسه با محلول آبی، واکنش در زمان کوتاه تری انجام می شود و اقتصادی تر است. البته زمان آمایش استیل زدایی را می توان به میزان قابل توجهی با بهره گیری از انرژی فراصوت بدون تخریب نانوالیاف کاهش داد [۲۱]. درجه استیل زدایی معمولاً می تواند مورفولوژی، ساختار بلورین و هم چنین خواص گرمایی الیاف استات سلولز برق ریزی شده را تحت تأثیر قرار دهد. البته ساختار نمادی الیاف بافته نشده ممکن است تغییر نکند [۱۷]. شرایط فرایند برق ریزی برای مثال ماهیت جمع کننده (Collector) نیز بر مورفولوژی و تراکم الیاف تولید شده اثرگذار است. جمع کننده های کاغذی معمولاً الیافی با اندازه یکنواخت تر، با نقایص کم تر و سطوح غیرزبر تولید می کنند؛ اما جمع کردن الیاف روی آب ممکن است منجر به اندازه های غیریکنواخت شود، شکل ۵. علاوه بر این، غشاهای



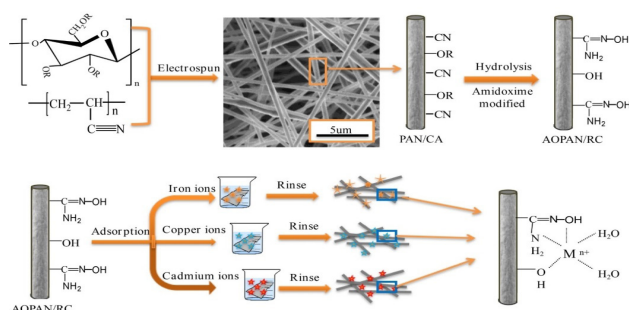
الف

ب

ج

شکل ۵ الیاف استات سلولز برق ریزی شده ( $DS = 2/45$  و وزن مولکولی ۳۰ kDa) در حلال استون/DMAc (۱:۲): با غلظت ۲۰٪ جمع شده روی کاغذ (الف) و آب (ب) و با غلظت ۱۵٪ جمع شده روی آب (ج). تراکم الیاف با ماده جمع کننده (الف و ب) و اندازه الیاف با غلظت محلول (ب و ج) اثر می پذیرد [۲۲].

به دلیل مساحت سطح زیاد، آسانی کنترل (Handling) و همچنین خواص مکانیکی برجسته [۲۸]، از کاربردهای بالقوه بسیاری برای مثال در حسگرها [۲۹]، مواد ضد میکروب [۲۰] و نانوکاتالیزورها [۲۸] برخوردارند. این نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان با استفاده از نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده به عنوان زمینه یا تقویت‌کننده تهیه کرد. در این پژوهش فقط نوع اول: استفاده از سلولز به عنوان زمینه بررسی شده است. برای تهیه این نانوکامپوزیت‌ها یا نانوذرات مورد نظر قبل از فرایند برق‌ریسی، در محلولی از زمینه (سلولز) حل [۳۰] یا بعد از فرایند برق‌ریسی، روی سطح زمینه جذب می‌شوند [۲۹]. همان‌طور که قبلاً بیان شد، واحد تکراری سلولز یعنی ایندروگلوکز دارای گروه‌های هیدروکسیل با ماهیت غنی از الکترون است (شکل ۱). حضور این گروه‌ها، سلولز را به ماده جذابی برای آمیختگی (Incorporation) با عوامل ضد میکروبی مانند نانوذرات نقره (AgNPs) تبدیل کرده است [۲۰]. گروه‌های هیدروکسیل در حلقه‌های گلوکز سلولز، هم‌چنین می‌توانند به عنوان مکان‌های کوئوردینه برای فلزات سنگین عمل کنند که سلولز را به عنوان زیست‌ماده شروع‌کننده مطلوب برای زیست‌جاذب‌ها تبدیل می‌کند [۳۰]. از این رو، با استفاده از نانوالیاف برق‌ریسی شده کامپوزیتی بر پایه سلولز، روش ساده‌ای برای تولید جاذب بسیار کارا در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی، برای مثال آب آلوده معرفی شد [۳۰]. در این روش، در ابتدا، مونت‌موریلونیت (MMT) به صورت آنیونی اصلاح و سپس آلیاژ محلولی آن با CA برق‌ریسی شد. در پایان، آمایش استیل‌زدایی انجام و نانوالیاف سلولز احیا شد. نانوالیاف کامپوزیتی تهیه‌شده، از انتخابگری بالایی در حذف یون‌های  $Cr_6^+$  از محلول آبی برخوردار بود. در پژوهشی دیگر،

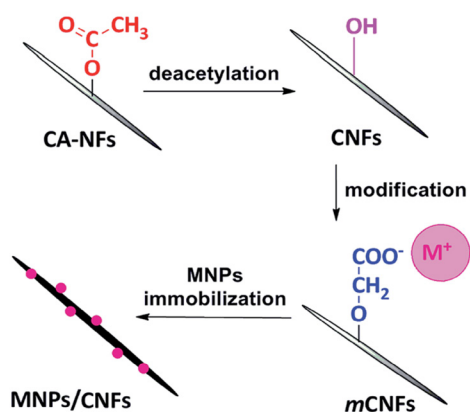


شکل ۶ طرح‌واره‌ای از ساختار آلیاژ سلولز/PAN، تصویر نانوالیاف برق‌ریسی شده و عملکرد آن در جذب یون‌های فلزات سنگین [۲۷].

چالش برانگیز باشد. برای حل این مسأله در تهیه آلیاژهای سلولزی می‌توان در صورت امکان مشتقات استری دو پلیمر را تهیه و با یکدیگر برق‌ریسی کرد. سپس با استفاده از آب‌کافت بازی، پلیمرهای اولیه را مجدداً احیا کرد. این روش آسان برای برق‌ریسی نانوالیاف هیبریدی سلولز/کیتوسان استفاده شد [۲۵]. افزودن پلیمرهای دیگر به سلولز می‌تواند فرایند برق‌ریسی را تسهیل بخشد. برای مثال، اگرچه برق‌ریسی سلولز خالص حل شده در هیدروکسید سدیم/اوره، غالباً نانوذرات کروی به جای الیاف تولید می‌کند، اما با استفاده از مقدار کمی پلی‌(اتیلن گلیکول) (PEG) با وزن مولکولی زیاد یا پلی‌(وینیل‌الکل) (PVA) با وزن مولکولی کم می‌توان الیاف سلولز را تهیه کرد. [۲۶] این دو پیونددهنده (Binder) پلی‌الی، قابلیت برق‌ریسی سلولز مشتق‌نشده را از طریق کاهش گرانیوی بهبود می‌دهند. البته هدف اصلی آلیاژسازی، معمولاً بهبود مطلوب در خواص پلیمرهای اولیه است تا ملزومات مورد نیاز برای کاربردهای خاص حاصل شود. برای مثال، در زیست‌حسگرها، تصفیه آب و هم‌چنین کاشتنی‌های (Implants) مهندسی بافت، به درجه بالایی از میزان تراوش فتیله‌ای (Wicking Rate) برای انتقال مایعی نیاز است که در تماس با نانوالیاف است. آلیاژسازی با PVA به عنوان پلیمری بسیار آب‌دوست، روشی برای بهبود این مشخصه در نانوالیاف استات سلولز از طریق برق‌ریسی با افشانک دوگانه (Double-nozzle) و سپس آمایش استیل‌زدایی برای احیای سلولز و هم‌چنین حذف جزء PVA است [۱۸]. علاوه بر این، هم‌برق‌ریسی با پلیمری که ثابت فیزیکی و مکانیکی بیش‌تری دارد، مانند پلی‌( $\epsilon$ -کاپرولاکتون) (PCL)، می‌تواند استحکام مورد نیاز را برای تصفیه‌کننده‌های زیستی (Biofilters) و باریکه‌های زیست‌حسگر (Biosensor Strips) تا حدودی فراهم کند [۲۳-۲۴]. هم‌چنین، برای بهبود عملکرد نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده در جذب یون‌های فلزات سنگین از آب، می‌توان CA را با پلی‌(آکریلونیتریل) (PAN) به صورت محلولی آلیاژ کرد، (شکل ۶) [۲۷]. در این پژوهش، نانوالیاف اصلاح‌شده با برق‌ریسی تولید و سپس احیا و به صورت شیمیایی اصلاح شد تا گروه‌های استیل و نیتریل به ترتیب به هیدروکسیل و آمیدوکسیل تبدیل شوند. اثر هم‌افزایی (Synergistic) این دو گروه، منجر به جذب مؤثر یون‌های فلزات سنگین آهن (III)، مس (II) و کادمیوم (II) شد که در تصفیه آب‌های آلوده می‌تواند مؤثر باشد.

## ۴ برق‌ریسی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوالیاف سلولزی

نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده



شکل ۷ تهیه کامپوزیت نانوالیاف سلولز (CNFs) / نانوذرات فلزی بسیار فعال (MNPs) از نانوالیاف استئات سلولز (CA-NFs) پس از استیل زدایی و اصلاح آنیونی (m-CNFs) [۲۸].

گروه‌های عاملی مورد نیاز است، برای مثال زمانی که گروه‌های عاملی می‌توانند به تشکیل نانوذرات و نتیجتاً چسبندگی و پراکنش خوب آن‌ها کمک کنند. از این قابلیت تاکنون در کاتالیزورها، آمایش ضد میکروبی و محافظت در برابر اشعه فرابنفش (UV) استفاده شده است.

- نانوالیاف بر پایه سلولز برق‌ریسی شده به دلیل مزایای برجسته، گزینه‌های خوبی به عنوان تکیه‌گاه برای عدم تحرک (Immobilization) نانوذرات نورکاتالیزوری (Photocatalytic) مانند  $ZnO$  و  $Ag@AgCl$  هستند. در واقع، با بارگذاری و پراکنش نورکاتالیزورها در زیرلایه به خوبی می‌توان مشکلات مربوط به کاهش بازدهی فعالیت نورکاتالیزورها را مرتفع کرد [۳۱]. طرح‌واره‌ای از فرایند تهیه کامپوزیت سلولز- $Ag@AgCl$  و تصویر SEM نمونه‌ای از آن در شکل ۹ نشان داده شده است.
- غشاهای بافته شده نانوالیاف برق‌ریسی شده به دلیل ساختارهای بسیار متخلخل با حفرات به هم متصل، از قابلیت استفاده در مواد ترمیم زخم برخوردارند. بدیهی است خواص

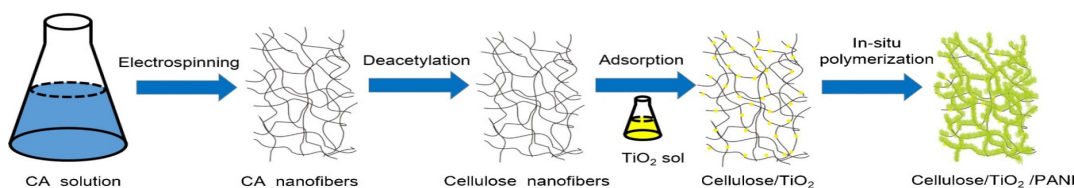
نانوالیاف برق‌ریسی شده نانوکامپوزیتی بر پایه سلولز به عنوان کاتالیزوری عالی برای خالص سازی آب از ترکیبات نیترو فنولی معرفی شد که در آن نانوالیاف CA پس از آمایش استیل زدایی و اصلاح آنیونی (شکل ۷)، به عنوان تکیه‌گاهی برای نانوذرات فلزی (Metal Nanoparticle, MNPs) طلا (Au)، نیکل (Ni) و نقره (Ag) که بسیار فعال هستند، استفاده شدند [۲۸].

پانگ (Pang) و همکاران [۲۹] بر پایه برق‌ریسی استئات سلولز، روش آسانی را برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین  $(PANI)/TiO_2$  ارائه دادند. در این پژوهش، نانوذرات  $TiO_2$  روی سطوح نانوالیاف سلولز برق‌ریسی و احیا شده، جذب شده‌اند. کامپوزیت سلولز/ $PANI/TiO_2$  به وسیله پلیمری شدن در جای *In-situ* آنیلین تهیه و به عنوان حسگر گاز آمونیاک در دمای اتاق استفاده شد. طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه این کامپوزیت در شکل ۸ نشان داده شده است.

## ۵ کاربردها

تلفیق مشخصات برجسته نانوالیاف برق‌ریسی شده از یک سو و خواص فیزیکی و شیمیایی ذاتی مواد بر پایه سلولز از سوی دیگر باعث شده است نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده همراه با آلیاژها و نانوکامپوزیت‌های آن از قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف برخوردار باشند. زمینه‌های کاربردی که عمدتاً برای این نانومواد تاکنون گزارش شده است، عبارتند از:

- مهندسی بافت
  - سامانه‌های تحویل دارو
  - صنایع غذایی
  - منسوجات و
  - فرایندهای جداسازی.
- البته کاربرد آن‌ها به زمینه‌های فوق محدود نمی‌شود و در تحقیقات جاری، کاربردهای بالقوه دیگری برای آن‌ها معرفی شده است. برای مثال:
- به دلیل سادگی اصلاح سطح، نانوالیاف سلولزی در کاربردهای ویژه‌ای استفاده می‌شوند که در آن‌ها عمدتاً ایجاد

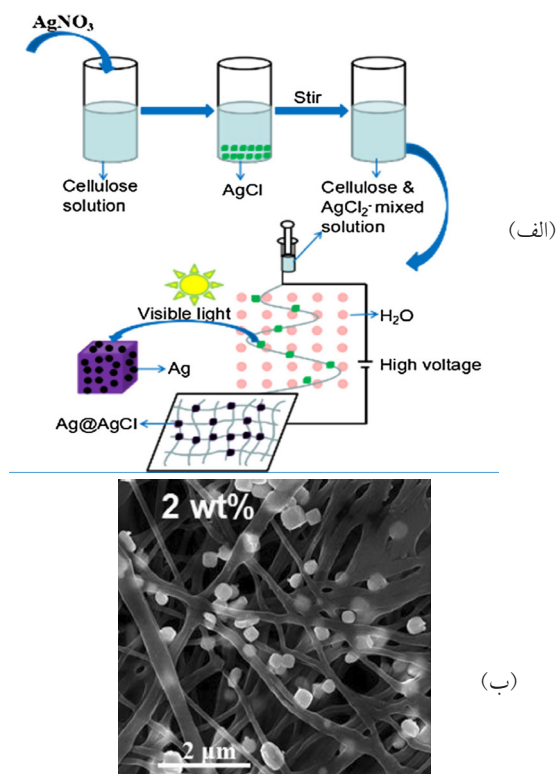


شکل ۸ طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه کامپوزیت سلولز/ $PANI/TiO_2$  [۲۹].

مایعات دیگر از جمله خواص مناسب CA است. اما خواص مکانیکی ضعیف، استفاده مجزای آن را به عنوان ماده‌ای برای درمان در حوزه پزشکی محدود می‌کند. از این رو، آلیاژ آن با پلیمرهای مناسب مانند پلی‌استر یورتان (PEU) برای ترمیم زخم استفاده شده است [۳۲].

## ۶ نتیجه‌گیری

به دلیل ماهیت بلورین و وجود برهم‌کنش‌های قوی میان مولکول‌های سلولز، برق‌ریسی مذاب آن امکان‌پذیر نیست. اما می‌توان محلول این پلیمر یا مشتقات آن را به ترتیب با روش‌های یک مرحله‌ای (مستقیم) و دو مرحله‌ای، برق‌ریسی کرد. روش دوم بسیار آسان‌تر و متداول‌تر است؛ اما لازم است الیاف تولیدشده پس از برق‌ریسی به صورت شیمیایی اصلاح و گروه‌های عاملی موجود در مشتقات سلولز حذف شوند تا سلولز مجدداً احیا شود. تلفیق خواص فیزیکی و شیمیایی ذاتی مواد بر پایه سلولز (مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ماندگاری و واکنش‌پذیری) از یک سو و مشخصات برجسته نانوالیاف برق‌ریسی شده (مانند مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا، اندازه حفره کوچک و ممانعت کم برای انتقال جرم) از سوی دیگر، باعث شده است نانوالیاف سلولزی برق‌ریسی شده همراه با آلیاژها و نانوکامپوزیت‌های آن از قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف برخوردار باشند. مهندسی بافت، سامانه‌های تحویل دارو، صنایع غذایی، منسوجات و فرایندهای جداسازی از جمله مهم‌ترین زمینه‌های کاربرد این نانوالیاف است. انتظار می‌رود زمینه‌های کاربردی این مواد در آینده‌ای نه چندان دور به دلیل نرخ سریع تولید سلولز و قابلیت تنظیم‌پذیری نانوالیاف برق‌ریسی شده افزایش یابد.



شکل ۹ طرح‌واره‌ای از فرایند تهیه کامپوزیت سلولز-  $Ag@AgCl$  (الف) و تصویر SEM آن با ۲ wt% از  $Ag@AgCl$  (ب) [۳۱].

ذاتی مواد برق‌ریسی شده بر عملکرد نهایی آن‌ها اثرگذار است. در این رابطه، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و همچنین سمی نبودن، برخی از خواص مورد نیاز برای این کاربرد است که همه این ویژگی‌ها در سلولز به عنوان زیست‌پلیمر وجود دارد. البته مشتق سلولز یعنی CA به دلیل شرایط فرایندی بسیار ساده‌تر، بیش‌تر از سلولز مورد توجه قرار گرفته است. ماهیت بسیار آب‌دوست و همچنین قابلیت خوب جذب آب و انتقال

## مراجع

1. Hsieh Y.-L., Cellulose Nanofibers: Electrospinning and Nanocellulose Self-assemblies, In *Advanced Green Composites*, Netravali, A., Ed. John Wiley & Son, USA, **2018**.
2. Frey M. W., Electrospinning Cellulose and Cellulose Derivatives, *Polymer Reviews*, 48, 391-378, **2008**.
3. Thorvaldsson A., Edvinsson P., Glantz A., Rodriguez K., Walkenström P., Gatenholm P., Superhydrophobic Behaviour of Plasma Modified Electrospun Cellulose Nanofiber-Coated Microfibers, *Cellulose*, 19, 1743-1748, **2012**.
4. Santillán-Mercado J. A., Rodríguez-Avilés Y. G., Bello S. A., González-Feliciano J. A., Nicolau E., Electrospun Cellulose and Nanocellulose Composites as a Biomaterial, In *Electrospun Biomaterials and Related Technologies*, Almodovar, J., Ed. Springer, Switzerland, **2017**.
5. Jiji S., Thenmozhi S., Kadirvelu K., Comparison on Properties and Efficiency of Bacterial and Electrospun Cellulose Nanofibers, *Fibers and Polymers*, 19, 2498-2506, **2018**.
6. Gopiraman M., Bang H., Yuan G., Yin C., Song K.-H., Lee J. S., Chung I. M., Karvembu R., Kim I. S., Noble Metal/ Functionalized Cellulose Nanofiber Composites for Catalytic Applications, *Carbohydrate Polymers*, 132, 554-564, **2015**.
7. Rahmani S., Rafizadeh M., Afshar Taromi F., Statistical Analysis of Nanofibers Alignment in Magnetic-Field-Assisted Electrospinning including an Alignment Percentage Formula, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 41179, **2014**.
8. Long Y.-Z., Yan X., Wang X.-X., Zhang J., Yu M., Electrospinning: The Setup and Procedure, In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, Ding, B.; Yu, J.; Wang, X., Eds., Elsevier, China, **2019**.
9. Rahmani S., Arefazar A., Latifi M., PMMA/PS Coaxial Electrospinning: Core-Shell Fiber Morphology as a Function of Material Parameters, *Materials Research Express*, 4, 035304, **2017**.
10. Memarian F., Rahmani S., Yousefzadeh M., Latifi M., Wearable Technologies in Sportswear, In *Materials in Sports Equipment*, Subic, A., Ed. Elsevier, Australia, **2019**.
11. Kim C.W., Kim D.-S., Kang S.Y., Marquez M., Joo Y. L., Structural Studies of Electrospun Cellulose Nanofibers, *Polymer*, 47, 5097-5107, **2006**.
12. Kulpinski P., Cellulose Nanofibers Prepared by the N-methylmorpholine-N-oxide Method, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1855-1859, **2005**.
13. Ahn Y., Hu D.-H., Hong J. H., Lee S. H., Kim H. J., Kim H., Effect of Co-solvent on the Spinnability and Properties of Electrospun Cellulose Nanofiber, *Carbohydrate Polymers*, 89, 340-345, **2012**.
14. Ohkawa K., Nanofibers of Cellulose and its Derivatives Fabricated Using Direct Electrospinning, *Molecules*, 20, 9139-9154, **2015**.
15. Otsuka I., Njinang C. N., Borsali R., Simple Fabrication of Cellulose Nanofibers via Electrospinning of Dissolving Pulp and Tunicate, *Cellulose*, 24, 3281-3288, **2017**.
16. Li C., Chen R., Zhang X., Xiong J., Zheng Y., Dong W., Fabrication and Characterization of Electrospun Nanofibers of High DP Natural Cotton Lines Cellulose, *Fibers and Polymers*, 12, 345-351, **2011**.
17. Son W. K., Youk J. H., Lee T. S., Park W. H., Electrospinning of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers: Studies of a New Solvent System and Deacetylation of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 5-11, **2004**.
18. Khatri Z., Wei K., Kim B.-S., Kim I.-S., Effect of Deacetylation on Wicking Behavior of Co-electrospun Cellulose Acetate/Polyvinyl Alcohol Nanofibers Blend, *Carbohydrate Polymers*, 87, 2183-2188, **2012**.
19. Ma Z., Kotaki M., Ramakrishna S., Electrospun Cellulose Nanofiber as Affinity Membrane, *Journal of Membrane Science*, 265, 115-123, **2005**.
20. Kalwar K., Shen M., Electrospun Cellulose Acetate Nanofibers and Au@AgNPs for Antimicrobial Activity-A Mini Review, *Nanotechnology Reviews*, 8, 246-257, **2019**.
21. Ahmed F., Arbab A. A., Jatoi A. W., Khatri M., Memon N., Khatri Z., Kim I. S., Ultrasonic-assisted Deacetylation of Cellulose Acetate Nanofibers: A Rapid Method to Produce Cellulose Nanofibers, *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 319-325, **2017**.
22. Liu H., Hsieh Y.-L., Ultrafine Fibrous Cellulose Membranes from Electrospinning of Cellulose Acetate, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40, 2119-2129, **2002**.
23. Ali S., Khatri Z., Oh K. W., Kim I.-S., Kim S. H., Preparation and Characterization of Hybrid Polycaprolactone/Cellulose Ultrafine Fibers via Electrospinning, *Macromolecular Research*, 22, 562-568, **2014**.
24. Ahmed F., Saleemi S., Khatri Z., Abro M. I., Kim I.S., Co-electrospun Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/Cellulose Nanofibers-Fabrication and Characterization, *Carbohydrate*

*Polymers*, 115, 388-393, **2015**.

25. Du J., Hsieh Y.-L., Cellulose/Chitosan Hybrid Nanofibers from Electrospinning of Their Ester Derivatives, *Cellulose*, 16, 247-260, **2009**.

26. Qi H., Sui X., Yuan J., Wei Y., Zhang L., Electrospinning of Cellulose-based Fibers from NaOH/Urea Aqueous System, *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 695-700, **2010**.

27. Feng Q., Wu D., Zhao Y., Wei A., Wei Q., Fong H., Electrospun AOPAN/RC Blend Nanofiber Membrane for Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Water, *Journal of Hazardous Materials*, 344, 819-828, **2018**.

28. Gopiraman M., Deng D., Saravanamoorthy S., Chung I.-M., Kim I. S., Gold, Silver and Nickel Nanoparticle Anchored Cellulose Nanofiber Composites as Highly Active Catalysts for the Rapid and Selective Reduction of Nitrophenols in Water, *RSC Advances*, 8, 3014-3023, **2018**.

29. Pang Z., Yang Z., Chen Y., Zhang J., Wang Q., Huang F.,

Wei Q., A Room Temperature Ammonia Gas sensor based on Cellulose/TiO<sub>2</sub>/PANI Composite Nanofibers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 494, 248-255, **2016**.

30. Cai J., Lei M., Zhang Q., He J.-R., Chen T., Liu S., Fu S.H., Li T.-T., Liu G., Fei P., Electrospun Composite Nanofiber Mats of Cellulose@ Organically Modified Montmorillonite for Heavy Metal Ion Removal: Design, Characterization, Evaluation of Absorption Performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 92, 10-16, **2017**.

31. Wang S., Luo T., Zhu J., Zhang X., Su S., A Facile Way to Fabricate Cellulose-Ag@ AgCl Composites with Photocatalytic Properties, *Cellulose*, 23, 3737-3745, **2016**.

32. Liu X., Lin T., Gao Y., Xu Z., Huang C., Yao G., Jiang L., Tang Y., Wang X., Antimicrobial Electrospun Nanofibers of Cellulose Acetate and Polyester Urethane Composite for Wound Dressing, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 100, 1556-1565, **2012**.





## مروری بر شبکه‌های پلی‌یورتان اپوکسی و نانوکامپوزیت آن‌ها

سوزان ابریشمی<sup>۱</sup>، زهرا مقصود<sup>۱\*</sup>

۱ مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

### چکیده ...

با نگاهی گذرا به پلیمرهای مورد استفاده در صنایع، می‌توان دریافت که اپوکسی یکی از پرکاربردترین آن‌هاست. استحکام مکانیکی بالا، مقاومت خوب نسبت به مواد شیمیایی و سهولت کاربرد، این ماده را به گزینه‌ای مناسب برای تولید بسیاری از محصولات نظیر چسب‌ها، کف‌پوش‌ها، عایق‌ها و غیره تبدیل کرده است. با این حال در بسیاری از مواقع، مقاومت کم اپوکسی نسبت به ضربه منجر به ایجاد محدودیت‌هایی در به‌کارگیری این ماده می‌شود. از طرفی دیگر، پلی‌یورتان پلیمری نرم و منعطف است که ذاتاً دارای خواص میرایی و حافظه‌شکلی است. این پلیمر نسبت به اپوکسی مقاومت بالایی در برابر ضربه، ساییدگی یا خراش از خود نشان می‌دهد. بر این اساس انتظار می‌رود که با ایجاد شبکه این دو پلیمر بتوان به خواص مکانیکی، میرایی و حافظه‌شکلی مطلوبی دست یافت. در این مطالعه سعی بر آن شده است که ضمن بررسی اهداف ساخت این دسته از شبکه‌ها، راه‌های تقویت آن‌ها و اثراتی که بر خواص مکانیکی، میرایی یا حافظه‌شکلی داشته‌اند مورد ارزیابی قرار گیرد.

### واژه‌های کلیدی:

اپوکسی،  
پلی‌یورتان،  
میرایی،  
حافظه‌شکلی،  
کامپوزیت

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maghsoud@um.ac.ir

## امقدمه

اپوکسی-پلی یورتان از پتانسیل بالایی در میرایی صوت، ضربه یا امواج برخورد دارند. در سال ۲۰۰۳ شی و همکاران [۶] موفق به ساخت IPN های اپوکسی-پلی یورتان به صورت امولسیون شدند و خواص میرایی آن را بررسی کردند. مطابق نتایج پژوهش آنها می توان اظهار کرد که سامانه های امولسیون IPN های اپوکسی-پلی یورتان نیز از خواص میرایی کاملاً بالایی برخوردارند. با بررسی سیر پژوهش های صورت گرفته در این زمینه می توان چنین برداشت کرد که در اوایل سده ۲۱ میلادی و ظهور فناوری نانو، به کارگیری نانوذرات در ساخت IPN ها به موضوعی جذاب در میان محققان تبدیل شده است. پژوهش چن و همکاران [۷] در سال ۲۰۱۱ از جمله نخستین اقداماتی بود که در این زمینه صورت گرفته است. در این پژوهش تأثیر افزودن نانولوله های کربنی به IPN های اپوکسی-پلی یورتان بر روی خواص مکانیکی، حرارتی و میرایی بررسی شده است. علاوه بر این پژوهش، مطالعات و تحقیقات گسترده دیگری در زمینه افزودن مواد مختلف به IPN های اپوکسی-پلی یورتان صورت گرفته است که بررسی آنها هدف اصلی بحث این مقاله خواهد بود. در سال ۲۰۱۳ لو و همکاران دست به اقدام جدیدی در زمینه IPN های اپوکسی-پلی یورتان زده، خواص حافظه شکلی این سامانه را مورد ارزیابی قرار داده اند. شکل ۱ بیانگر سیر موضوعی تحقیقات انجام شده در زمینه IPN های اپوکسی-پلی یورتان در طول سال های گذشته است. با توجه به شکل ۱ و توضیحات فوق می توان اظهار کرد که به کارگیری نانوذرات مختلف در ساخت IPN های اپوکسی-پلی یورتان و همچنین ساخت این دسته از IPN ها به منظور دستیابی به خاصیت حافظه شکلی از جدیدترین موضوعات تحقیقاتی این حوزه است.

## ۲ بررسی شبکه های متشکل از اپوکسی و پلی یورتان

همان طور که پیش از این به آن اشاره شد، در پژوهش های فعلی اهداف ساخت IPN های اپوکسی-پلی یورتان به سه دسته کلی بهبود خواص مکانیکی، ایجاد خواص میرایی و ایجاد خواص حافظه شکلی تقسیم می شود. در ادامه هر یک از مواد ذکر شده مورد بررسی قرار می گیرد.

### ۲-۱ بهبود خواص مکانیکی

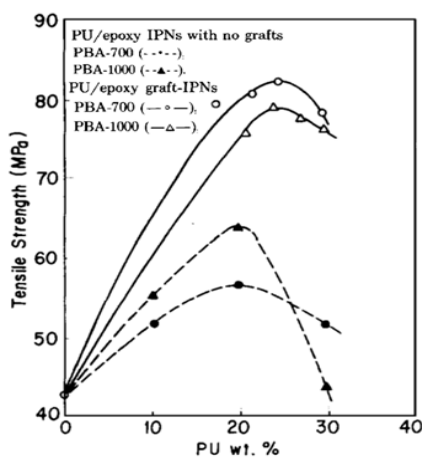
اپوکسی پلیمری با استحکام و مقاومت کششی بالا است. با این حال مقاومت کم این پلیمر نسبت به ضربه و شکننده بودن آن منجر به ایجاد محدودیت هایی در کاربردهای مختلف شده است. از طرفی دیگر، زنجیره های پلی یورتان از انعطاف بالایی برخوردار بوده، منجر به مقاومت این پلیمر نسبت به ضربه

اپوکسی با دارا بودن مدول و استحکام بالا به عنوان یکی از پرکاربردترین پلیمرهای مورد استفاده در صنایع مختلف شناخته می شود. با این حال شکننده بودن (Brittleness) و مقاومت کم آن نسبت به ضربه (Low Impact Strength) از جمله معایبی هستند که در بسیاری از موارد به کارگیری این ماده را با محدودیت هایی مواجه ساخته است. بر همین اساس تا کنون به منظور رفع این محدودیت ها مطالعات زیادی در خصوص اصلاح اپوکسی و افزایش چقرمگی آن صورت گرفته است. نتایج این مطالعات حاکی از آن است که افزودن نانوذرات، پلیمرهای گرمانرم و الاستومرها به رزین اپوکسی می تواند در بهبود چقرمگی و ضربه پذیری این پلیمر موثر باشد [۱ و ۲]. در این بین، پلی یورتان به سبب انعطاف پذیری و کشسانی بالا گزینه ای مناسب برای اصلاح اپوکسی به شمار می رود. بررسی ها نشان می دهد که افزودن پلی یورتان به اپوکسی منجر به افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست و بهبود چقرمگی در این پلیمر می شود. به منظور ایجاد سامانه های پلیمری اپوکسی-پلی یورتان راهکارهای متعددی ارائه شده است که یکی از موثرترین آنها، ایجاد شبکه های درهم تنیده پلیمری Interpenetrating Polymer Networks (( یا به اختصار IPN است. به ترکیب دو یا چند پلیمر که حداقل یکی از آنها در کنار سایر پلیمرها شبکه ای شود، IPN گفته می شود. امروزه IPN ها در قالب محصولات لاتکس یا به شکل توده قابل سنتز و استفاده هستند. نخستین IPN اپوکسی-پلی یورتان توسط فریش و همکاران در سال ۱۹۷۴ با موفقیت سنتز شد [۳]. پس از آن پژوهش های زیادی در راستای بهبود امتزاج پذیری پلی یورتان و اپوکسی در ساختار شبکه ای صورت گرفته است. برای این کار از پیش ماده های مختلف برای سنتز پلی یورتان بهره گرفته است. در سال ۱۹۹۰ شی و همکاران [۴] موفق به ساخت هدفمند IPN های اپوکسی پلی یورتان شدند و تأثیر ایجاد شبکه را بر خواص مکانیکی سامانه مورد مطالعه قرار دادند. شایان گفتن است که با شبکه کردن اپوکسی در کنار پلی یورتان علاوه بر بهبود چقرمگی می توان به خواص مهندسی ویژه ای نظیر میرایی (Damping) و حافظه شکلی (Shape-Memory) نیز دست یافت که منجر به ایجاد کاربرد گسترده ای این مواد در صنایع هوافضا، خودرو، تجهیزات پزشکی، ساختمان سازی و غیره شده است. در سال ۱۹۹۹ چرن و همکاران [۵] موفق به ساخت نوع دیگری از IPN های اپوکسی-پلی یورتان شدند و علاوه بر خواص مکانیکی، خواص میرایی آنها را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج این گروه حاکی از آن بود که سامانه های



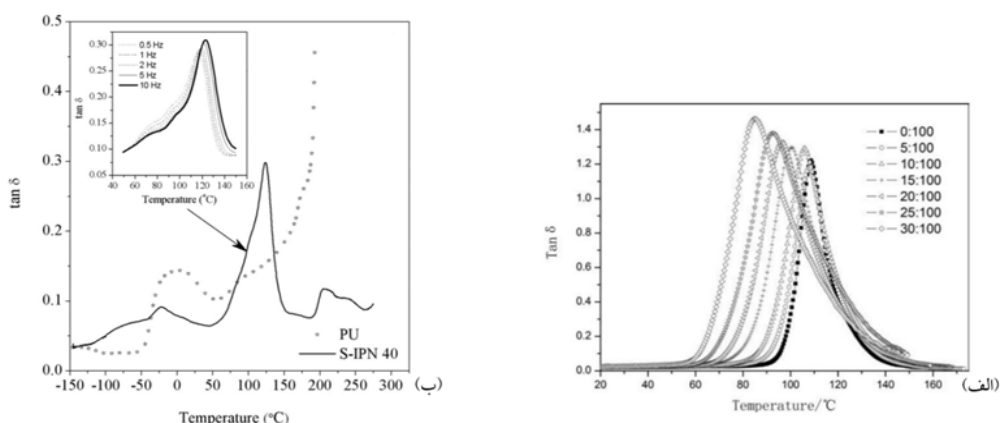
شکل ۱ سیر زمانی تحقیقات صورت گرفته بر روی IPNهای اپوکسی-پلی‌یورتان

اپوکسی خالص دارد. این موضوع محدودیت‌های جدیدی در به کارگیری محصول به دست آمده ایجاد می‌کند. سان و همکاران [۹] به منظور رفع این مشکل از پلی‌یورتان‌هایی با درصد بالای جزء سخت استفاده کرده‌اند. این گروه با استفاده از ترکیب آروماتیک پیروملیتیک دی‌انیدرید (Pyromellitic Dianhydride)، تعداد گروه‌های انتهایی NCO را افزایش داده، موفق به افزایش مقدار قطعات سخت ایزوسیانات در ساختار شبکه اپوکسی-پلی‌یورتان نهایی شده‌اند. نتایج اندازه‌گیری تنش-کرنش نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش بیان‌گر بهبود چقرمگی و ازدیاد طول IPN تولید شده است. همچنین، نتایج تحلیل تجزیه گرماوزنی (Thermal Gravimetry Analysis) در این پژوهش نیز نشان می‌دهد دمای تخریب حرارتی IPN ساخته شده حدود ۱۳۰ درجه بالاتر از دمای تخریب حرارتی اپوکسی خالص است.



شکل ۲ منحنی استحکام کششی بر حسب درصد پلی‌یورتان در نمونه‌های شبکه‌ای و غیر شبکه‌ای اپوکسی-پلی‌یورتان ساخته شده به کمک پلی‌یورتان با بخش‌های نرم کوتاه (PBA-700) و پلی‌یورتان با بخش‌های نرم طولیل‌تر (PBA-1000) [۸].

می‌شود. در حالی که استحکام نسبتاً پایین و مقاومت کم آن نسبت به رطوبت منجر به کاهش محبوبیت این پلیمر در برخی از صنایع شده است. بر این اساس انتظار می‌رود که بتوان با ایجاد IPNهای اپوکسی-پلی‌یورتان ضمن رفع نقاط ضعف هر یک از این دو پلیمر، ساختاری چقرمه و مقاوم به دست آورد. در این راستا شی و همکاران [۸] با استفاده از پیش‌ماده‌های پلی‌بوتیلن آدیپات (Polybutylene Adipate) و پلی‌آل پلی‌اکسی پروپیلن (Polyoxypropylene) پیش‌پلیمر پلی‌یورتان را سنتز کرده، پس از ترکیب آن با رزین اپوکسی موفق به تولید IPN های اپوکسی-پلی‌یورتان شده‌اند. برای ساخت نمونه PBA70 از پلی‌یورتانی با بخش‌های نرم کوتاه‌تر و برای ساختن نمونه PBA1000 از پلی‌یورتانی با بخش‌های نرم طولیل‌تر استفاده شده است. شکل ۲ نشان‌دهنده استحکام کششی (Tensile Strength) نمونه‌های شبکه‌ای شده و شبکه‌نشده در این پژوهش است. همان‌طور که مشخص است ایجاد شبکه و اتصالات عرضی در سامانه‌ی اپوکسی-پلی‌یورتان تأثیر بسزایی در بهبود استحکام کششی داشته است. علاوه بر آن نتایج نشان می‌دهد که افزایش درصد پلی‌یورتان در سامانه ابتدا منجر به بهبود استحکام کششی شده است و پس از آن استحکام را کاهش داده است. علت این امر آن است که در ابتدا با افزایش پلی‌یورتان چگالی شبکه افزایش یافته است. با این حال با توجه به استحکام کششی پایین‌تر این پلیمر نسبت به اپوکسی، با افزایش بیش از حد این پلیمر در سامانه، استحکام کششی نمونه افت پیدا می‌کند. همچنین از مقایسه دو نمونه شبکه‌شده PBA700 و PBA1000 می‌توان اظهار کرد که وجود بخش‌های نرم کوتاه‌تر در زنجیره‌ی پلی‌یورتان منجر به بهبود استحکام کششی می‌شود. به طور کلی اگرچه تشکیل IPNهای اپوکسی-پلی‌یورتان منجر به بهبود چقرمگی رزین اپوکسی می‌شود، در بسیاری از پژوهش‌ها مشاهده شده است که به دلیل پایداری حرارتی کم پلی‌یورتان، سامانه به دست آمده مقاومت حرارتی کم‌تری نسبت به رزین



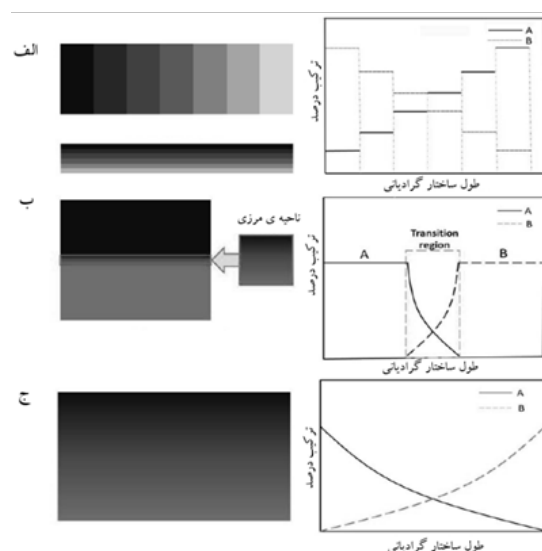
شکل ۳ منحنی  $Tan\delta$  بر حسب دما برای IPN های اپوکسی-پلی یورتان با نسبت ۰ تا ۳۰٪ پلی یورتان (الف) و منحنی  $Tan\delta$  بر حسب دما برای نمونه‌ی پلی یورتان خالص (PU) و IPN اپوکسی-پلی یورتان (S-IPN40) (ب) [۱۰ و ۱۱].

درصد پلی یورتان است. همان‌طور که مشخص است، ایجاد IPN نه تنها مقدار عامل اتلاف در اپوکسی را افزایش می‌دهد، بلکه منجر به گسترده‌تر شدن بازه‌ی دمایی عوامل اتلاف بالای ۰/۳ نیز می‌شود. علاوه بر آن نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد پلی یورتان در سامانه تا میزان ۳۰ درصد وزنی (نمونه‌ی ۳۰:۱۰۰)، خواص میرایی بهبود پیدا می‌کند که علت این امر انعطاف پذیری بالای پلی یورتان و افزایش تحرک سامانه است [۱۰]. کریستیا و همکاران [۱۱] برای بررسی خواص میرایی IPN های اپوکسی-پلی یورتان، با استفاده از پلی اتیلن آدیپات (Polyethylenadipatediol) و دی‌فیل متان ۴ و ۴ دی ایزوسیانت (4,4-Diphenyl-methane Diisocyanate) پیش پلیمر پلی یورتان را سنتز کردند. سپس پیش پلیمر سنتز شده را با رزین اپوکسی ترکیب کرده، IPN های اپوکسی-پلی یورتان را سنتز کردند. شکل ۳- بیانگر نتایج آزمون DMA در این پژوهش است که در آن نمودار PU نشان‌دهنده نتیجه آزمون نمونه پلی یورتان خالص و نمودار S-IPN40 نشان‌دهنده نتیجه آزمون برای نمونه IPN اپوکسی-پلی یورتان است. مطابق این شکل تشکیل IPN اپوکسی-پلی یورتان منجر به افزایش ارتفاع قله اتلاف می‌شود در حالی که اثر چندان بر پهنای قله ندارد. در نتیجه می‌توان اظهار کرد که با تشکیل IPN های اپوکسی-پلی یورتان می‌توان در هر یک از این دو پلیمر خواص میرایی مطلوبی را به ظهور رساند. الوی و همکاران [۱۲] طی ایده‌ای خلاقانه در راستای بهبود خواص میرایی IPN های اپوکسی-پلی یورتان، ساختاری گرادسانی از آن‌ها را ایجاد کرده‌اند. به‌طور کلی در این دسته از ساختارها به تدریج ترکیب درصد یک جزء کاهش یافته و ساختار، غنی از جزء دیگر می‌شود.

## ۲-۲ ایجاد خواص میرایی

میرایی خاصیتی است که منجر به کاهش دامنه‌ی نوسانات در سامانه‌های نوسانی می‌شود. به عبارتی موادی که چنین خاصیتی دارند قادر خواهند بود تا با جذب صوت، ضربه یا امواج، مانع از انتشار آن‌ها در محیط اطراف شوند. ساختار پلیمرها به آن‌ها این امکان را می‌دهد تا با جذب نوسانات و صرف انرژی جذب شده برای حرکت زنجیرهای خود، چنین خواصی را از خود نشان دهند. چنین فرایندی زمانی عملی می‌شود که زنجیرها توانایی جذب انرژی نوسانات و حرکت داشته باشند. با توجه به این موضوع انتظار می‌رود که پلیمرها در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای خود چنین خواصی را بروز دهند. با این حال مشاهدات نشان می‌دهد که بسیاری از پلیمرها در این دما نیز قادر به میرا کردن نوسانات نیستند. علت این امر کم بودن بازه دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها است. بنابراین با وجود ویژگی‌های ساختاری منحصربه‌فرد پلیمرها و پتانسیل بالای آن‌ها در میرایی نوسانات، نیاز است تا اصلاحاتی در بازه دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها صورت گیرد. یکی از مرسوم‌ترین روش‌های افزایش این محدوده، ترکیب دو یا چند پلیمر با دماهای انتقال شیشه‌ای متفاوت است. در این بین، ایجاد IPN بیش‌ترین اثر را بر خواص میرایی داشته است. به‌طور معمول ارزیابی خواص میرایی توسط آزمون دینامیکی-مکانیکی (Dynamic Mechanical Analysis) یا به اختصار DMA صورت می‌گیرد. به طوری که هر چه عامل اتلاف بزرگ‌تر و بازه‌ای که در آن مقدار این عامل ( $\tan\delta$ ) بیش‌تر از ۰/۳ باشد گسترده‌تر شود، خواص میرایی بهتر خواهد بود. شکل ۳-الف بیانگر نتایج آزمون DMA اپوکسی خالص و IPN های ساخته شده با نسبت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰

در چرخه حافظه شکلی آشنا شد. در ساده‌ترین حالت، چرخه حافظه شکلی را می‌توان مجموعه‌ای از چهار فرایند متوالی دانست. مطابق شکل ۵ نخستین فرایند این چرخه شکل‌دهی (Shaping) نام داشته، و طی آن ضمن افزایش دمای نمونه تا بالای دمای انتقال، شکل نمونه در اثر اعمال تنش تغییر می‌کند. دمای انتقال ذکر شده در توضیحات فوق، حداقل دمایی است که در آن زنجیرها قابلیت تحرک داشته باشند. در IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان این دما همان دمای انتقال شیشه‌ای سامانه بوده، به کمک روش‌هایی نظیر آزمون DMA، گرماسنجی روبشی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry) یا به اختصار DSC و گرما-مکانیکی (Thermomechanical Analysis) یا به اختصار TMA قابل اندازه‌گیری است. دومین مرحله از چرخه، تثبیت شکل (Shape Fixing) نام دارد. در این مرحله ابتدا در تنش ثابت دما کاهش پیدا می‌کند تا امکان تحرک از زنجیرها گرفته شود. با تثبیت زنجیرها و در نتیجه شکل نمونه، طی سومین مرحله چرخه، تنش اعمالی حذف می‌شود. این مرحله حذف نیرو (DeLoading) نامیده می‌شود. آخرین مرحله، بازیابی (Recovery) نام دارد و در آن بدون اعمال هیچ‌گونه تنش خارجی دمای نمونه تا دمای انتقال افزایش پیدا می‌کند. بنابراین زنجیرها مجدداً حرکت کرده، شکل اولیه خود را بازیابی می‌کنند. نکته مهم آن است که برای طی کردن چرخه فوق دو نیاز اساسی وجود دارد. نخستین شرط وجود نقاطی ثابت برای بازگرداندن پلیمر به شکل اولیه است. بخش‌های سخت زنجیرهای پلیمری یا نقاط اتصال در شبکه‌های پلیمری می‌توانند چنین نقشی را ایفا کنند. شرط دوم وجود بخش‌های متحرک است. این بخش‌ها با حرکت خود امکان شکل‌دهی به پلیمر را در اولین مرحله هر چرخه فراهم کرده، سپس در آخرین مرحله چرخه منجر به بازیابی شکل اولیه می‌شوند. با بررسی ساختار IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان می‌توان دریافت که این سامانه‌ها هر دو شرط لازم را برای طی کردن چرخه حافظه شکلی را دارند. به طوری که وجود اتصالات عرضی میان این دو پلیمر شرط اول و وجود بخش‌های منعطف پلی‌یورتان در بین نقاط اتصال، شرط دوم را تأیید می‌کند. در این بین، IPN‌هایی که با استفاده از پلی‌یورتان پر شاخه (Hyper Branched Polyurethane) ساخته می‌شوند، در فراهم کردن این دو شرط بهتر عمل کرده، از خواص حافظه شکلی بالاتری برخوردارند. خاصیت حافظه شکلی توسط دو پارامتر بازده تثبیت شکل در زیر دمای انتقال (Shape Fixity Ratio) یا  $R_f$  و بازده بازیابی شکل در بالای دمای انتقال (Shape Recovery Ratio) یا  $R_r$  ارزیابی می‌شود. دو پارامتر مذکور به کمک روابط ۱ و ۲ به دست می‌آیند.

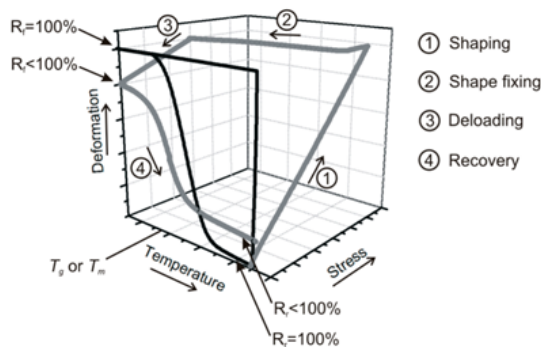


شکل ۴ ساختار گرادینانی IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان به صورت لایه به لایه (الف)، دو لایه (ب) و تدریجی (ج) [۱۲].

در پژوهش انجام شده سه نوع ساختار گرادینانی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. مطابق شکل ۴-الف در نخستین ساختار، ترکیب درصد به صورت لایه به لایه تغییر می‌کند. به طوری که غلظت اجزا در هر لایه ثابت و مستقل از لایه‌های دیگر است. دومین ساختار گرادینانی از دو بخش اصلی غنی از اپوکسی و غنی از پلی‌یورتان تشکیل شده است و این دو بخش توسط مرز باریکی از یکدیگر متمایز می‌شوند. شکل ۴-ب نشان‌دهنده طرح‌واره این نوع ساختار است. در سومین ساختار گرادینانی، مطابق شکل ۴-ج، تغییرات تدریجی در غلظت اجزا مشاهده می‌شود. به گفته این گروه در سامانه‌های اپوکسی-پلی‌یورتان، محدوده دمایی ۲۳/۲ تا ۱۱۶/۷ درجه سانتی‌گراد به عنوان معیاری مرسوم برای بررسی عملکرد میراگرهای صوتی محسوب می‌شود که در ساختار گرادینانی دیده می‌شود.

## ۲-۳ ایجاد خواص حافظه شکلی

پلیمرهای حافظه دار از جمله مواد هوشمندی هستند که پس از اعمال هرگونه تغییر شکل بر روی آن‌ها، قادر خواهند بود با پاسخ به محرک‌های خارجی شکل اولیه خود را بازیابی کنند. در بین محرک‌های مختلف نظیر تغییرات دما، تابش طول موج مرئی و غیرمرئی، تماس با حلال، اعمال میدان مغناطیسی و غیره، پاسخ‌دهی به تغییرات دما در میان پلیمرها از همه رایج‌تر است. برای بررسی ارتباط ساختار IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان با این خاصیت، ابتدا لازم است تا با فرایند تغییر و بازیابی شکل



شکل ۵ چرخه چهار مرحله‌ای حافظه شکلی برای سامانه پلیمری حافظه‌دار.

IPN با رویکرد بهبود چقرمگی ساخته می‌شود، ممکن است پایداری حرارتی آن افت پیدا کند. همچنین ممکن است به منظور دستیابی به خواصی مطلوب، برخی از پارامترها نظیر دمای انتقال، مقاومت به ضربه و غیره از حدود مورد نظر برای کاربردهای خاص خارج شوند. به عنوان مثال برای بهبود خواص حافظه شکلی نیاز است تا چگالی شبکه در IPN افزایش یابد. از طرفی دیگر، با افزایش چگالی شبکه دمای انتقال نیز افزایش پیدا می‌کند. این امر به عنوان محدودیت باعث می‌شود که IPN مورد نظر در بسیاری از کاربردها، به دلیل دمای انتقال بالا کارایی لازم را نداشته باشد. به این ترتیب با پیشرفت تدریجی ساخت سامانه‌های IPN در سال ۲۰۱۰ میلادی، نیاز به عواملی که محدودیت‌های ذکر شده را رفع کنند افزایش یافت. این موضوع که با ظهور فناوری نانو همراه شد، توجه بسیاری از پژوهشگران را به سمت استفاده از نانوذرات مختلف و تهیه IPN‌های کامپوزیتی جلب کرد. در ادامه این مطلب تعدادی از IPN‌های کامپوزیتی ساخته شده بررسی خواهند شد.

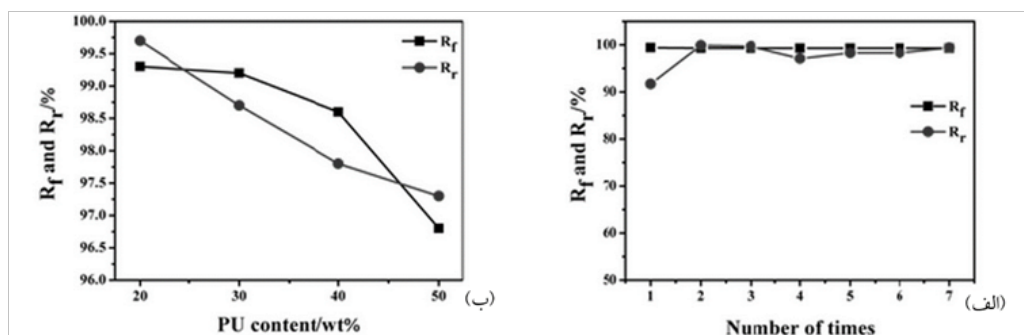
$$R_f = \frac{\epsilon_f - \epsilon_0}{\epsilon_m - \epsilon_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_m - \epsilon_i}{\epsilon_m - \epsilon_0} \times 100\% \quad (2)$$

در این روابط  $\epsilon_m$  بیانگر حداکثر کرنش در چرخه  $N$ ام پس از خنک شدن و پیش از حذف تنش است.  $\epsilon_u$  کرنش تثبیت شده در نمونه پس از حذف تنش در همان چرخه و  $\epsilon_r$  کرنش باقی مانده در نمونه پس از بازیابی شکل دائمی است [۱۳]. شکل ۶-الف بیانگر میزان بازده تثبیت و بازیابی شکل در نمونه‌ای از IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان در ۷ چرخه حافظه شکلی است. همان‌طور که مشخص است میزان این دو پارامتر در IPN اپوکسی-پلی‌یورتان بالای ۹۶٪ است که بیانگر پتانسیل بالای آن‌ها در ارائه خواص حافظه شکلی است. از شکل ۶-ب می‌توان این‌گونه برداشت کرد که افزایش درصد پلی‌یورتان در IPN منجر به کاهش خواص حافظه شکلی می‌شود [۱۴]. علت این امر را می‌توان به افزایش فاز نرم و کاهش فاز سخت یا چگالی شبکه نسبت داد که معادل کاهش نقاط اتصال و عوامل بازگرداننده سامانه به شکل اولیه است. جدول ۱ بیانگر تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه و شرح مختصر آن‌ها است.

### ۳ نانوکامپوزیت‌های شبکه‌های اپوکسی-پلی‌یورتان

همان‌طور که پیش از این بیان شد، ساخت IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان منجر به ایجاد خواصی نظیر میرایی، حافظه شکلی، چقرمگی و غیره می‌شود. با این حال نتایج نشان می‌دهد که حین ساخت IPN‌ها با وجود بهبود بسیاری از خواص، برخی از خواص دیگر افت خواهند کرد. به عنوان مثال زمانی که



شکل ۶ میزان بازده تثبیت ( $R_r$ ) و بازیابی شکل ( $R_f$ ) IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان بر حسب تعداد چرخه‌های حافظه شکلی (الف) و میزان بازده تثبیت و بازیابی شکل بر حسب درصد پلی‌یورتان موجود در IPN‌ها (ب) [۱۴].

جدول ۱ پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان با هدف بررسی خواص حافظه شکلی.

سال	شرح مختصر فرآیند ساخت	شرح مختصر نتایج	مرجع
۲۰۰۹	تولید پیش‌پلیمر پلی‌یورتان پر شاخه با استفاده از روغن دانه‌های گیاهی، ۴ و ۲ تولوئن دی‌ایزوسیانات، پلی‌کاپرولاکتون دی‌آل (Polycaprolactone diol) و سپس ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	بهبود پایداری حرارتی با افزایش اپوکسی، کاهش میزان تورم با افزایش اپوکسی، افزایش استحکام کششی با افزایش اپوکسی، تا ۹۸٪ بازیابی شکل در دمای ۷۰ درجه	[۱۵]
۲۰۱۲	استفاده از پیش‌پلیمر پلی‌یورتان آماده، رزین اپوکسی و عامل پخت آمین اصلاح شده برای ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	افزایش استحکام کششی و کاهش سرعت بازیابی شکل با افزایش میزان عامل پخت، کاهش استحکام کششی و دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش پلی‌یورتان، تا ۱۰۰٪ قابلیت بازیابی شکل	[۱۶]
۲۰۱۶	تولید IPN اپوکسی-پلی‌یورتان به صورت فوم با استفاده از پیش‌پلیمر پلی‌یورتان آماده و رزین اپوکسی	افزایش قابلیت تثبیت شکل با افزایش درصد اپوکسی و امتزاج پذیری دو پلیمر باهم، تا ۱۰۰٪ قابلیت بازیابی شکل، تا ۹۵٪ قابلیت تثبیت شکل	[۱۷]
۲۰۱۸	تولید پیش‌پلیمر پلی‌یورتان با استفاده از پلی‌کاپرولاکتون دی‌آل با وزن مولکولی‌های متفاوت، ۱ و ۶ هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات و سپس ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	افزایش درصد بلورینگی و دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش وزن مولکولی پلی‌کاپرولاکتون دی‌آل، تا ۸۵٪ قابلیت بازیابی شکل، تا ۹۸٪ قابلیت تثبیت شکل	[۱۸]
۲۰۲۰	تولید پیش‌پلیمر پلی‌یورتان پر شاخه با استفاده از پلی‌ترا متیلن اتر گلیکول، ۲ و ۴ تولوئن دی‌ایزوسیانات و سپس ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	بهبود پایداری حرارتی، افزایش چگالی اتصالات عرضی و دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش اپوکسی، کاهش بازده تثبیت و بازیابی شکل با افزایش پلی‌یورتان، تا ۱۰۰٪ قابلیت بازیابی و تثبیت شکل	[۱۴]

نانورس می‌تواند بر روی خواص میرایی اثر مثبت یا منفی داشته باشند. نانو مقیاس بودن نانورس باعث بالا رفتن سطح ویژه آن‌ها می‌شود و در نتیجه اصطکاک درونی بین زنجیرها و صفحات نانورس افزایش می‌یابد. به همین دلیل می‌توان اظهار کرد که با افزودن این ذرات به IPN‌هایی نظیر IPN اپوکسی-پلی‌یورتان، خواص میرایی بهبود پیدا می‌کند. چن و همکاران [۱۹] به منظور ساخت کامپوزیت IPN اپوکسی-پلی‌یورتان و خاک رس، ابتدا با استفاده از پیش‌ماده‌های ۴ و ۲- تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) و روغن کرچک (Castor Oil) پلی‌یورتان را سنتز کرده‌اند. سپس آن را با مخلوط رزین اپوکسی و نانورس ترکیب کرده، با استفاده از عامل پخت ۳ و ۳ دی‌کلرو- ۴ و ۴ دی‌آمینو دی‌فنیل متان (MOCA)، IPN اپوکسی-پلی‌یورتان را به همراه نانوذرات خاک رس تولید کرده‌اند. مطابق جدول ۲، نتایج این گروه نشان می‌دهد که با افزودن نانورس به IPN، عامل اتلاف افزایش می‌یابد. همچنین گستره دماهایی که در آن مقدار عامل اتلاف بیش تر از ۰/۳ باشد نیز پهن تر می‌شود که هر دو نتیجه بیانگر بهبود خواص میرایی

### ۳-۱ نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس

افزودن نانورس به ماتریس‌های پلیمری مختلف منجر به بهبود خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها می‌شود. علاوه بر آن ساختار ورقه‌ای نانورس نیز منجر به ایجاد خاصیت بازدارندگی شعله در کامپوزیت‌های تولید شده به کمک نانورس می‌شود. این موضوع باعث محبوبیت بیش تر این دسته از نانوذرات در صنعت کامپوزیت شده است. به طور کلی حضور نانورس در میان زنجیرهای پلیمری، منجر به کاهش تحرک زنجیرها می‌شود. به همین علت انتظار می‌رود که با افزودن نانورس به ماتریس پلیمری امکان تبدیل انرژی نوسانات به انرژی حرکتی کاهش یافته، خواص میرایی افت کند. ولی از طرفی دیگر مشاهدات نشان می‌دهد که در برخی از مواقع افزودن نانورس به سامانه‌های پلیمری منجر به بهبود خواص میرایی می‌شود. دلیل این امر را می‌توان تبدیل انرژی نوسانات به حرارت در اثر اصطکاک ایجاد شده میان نانورس و زنجیرهای پلیمری دانست. لذا با توجه به غالب بودن هر یک از دو اثر مذکور،

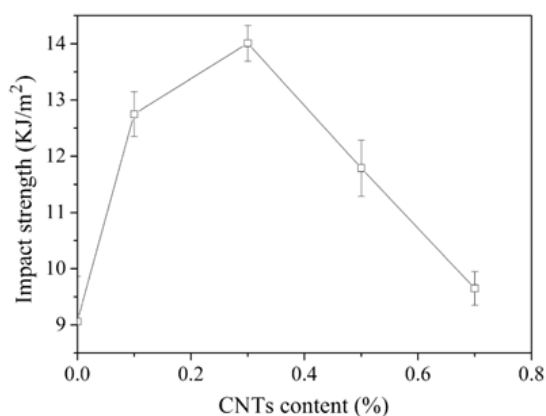
جدول ۲ نتایج آزمون DMA و TGA برای IPN های اپوکسی-پلی یورتان با مقادیر مختلف اپوکسی و نانورس [۱۹].

درصد وزنی پلی یورتان/اپوکسی/نانورس	گستره‌ی دمای $Tan\delta > 0.3$	بیشینه مقدار $Tan\delta$	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	دمای تخریب ۲۰٪ وزن نمونه (°C)	وزن باقی مانده در دمای ۷۰۰ °C (%)
۰/۰/۱۰۰	-	-	-	۳۱۲/۰	۳/۳۸۹
۰/۵۰/۵۰	۴۷/۲-۹۴/۵	۱/۰۶۳	۶۸/۲	۳۷۱/۳	۱۰/۶۴
۱/۵۰/۵۰	۵۴/۳-۱۰۳/۵	۱/۱۰۴	۷۵/۷	-	-
۳/۵۰/۵۰	۵۱/۱-۱۰۳/۸	۱/۱۳۲	۷۳/۹	۳۷۱/۰	۱۳/۳۵
۵/۵۰/۵۰	۵۴/۰-۱۰۳/۹	۱/۱۱۹	۷۵/۹	۳۷۵/۹	۱۵/۲۸

همچنین نتایج آزمون DMA بیانگر اثر مثبت افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانولوله بر خواص میرایی است. شایان گفتن است که افت عامل اتلاف و کاهش دامنه دماهایی که در آن‌ها عامل اتلاف بالای ۰/۳ است، کلوخه شدن نانولوله‌ها را در مقادیر ۰/۳ درصد وزنی تأیید می‌کند. علاوه بر آن، نتایج آزمون TGA چن و همکاران بیانگر این است که افزودن نانولوله‌ها به IPN اپوکسی-پلی یورتان تأثیر منفی اندکی بر روی پایداری حرارتی داشته است. علت این امر رسانایی حرارتی بالای نانولوله‌های کربنی نسبت به بستر IPN و چسبندگی بین سطحی کم میان فاز زمینه و تقویت کننده است.

### ۳-۳ کامپوزیت‌های اکسیدگرافن

گرافن ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن است که در سال‌های اخیر به سبب خواص برجسته‌ای که دارد مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. سطح تماس، استحکام کششی، انعطاف پذیری، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا از



شکل ۷ نمودار مقاومت ضربه IPN های اپوکسی-پلی یورتان/نانولوله کربنی بر حسب کسر وزنی نانولوله کربنی [۲۲].

است. علاوه بر آن از داده‌های جدول ۲ می‌توان دریافت که پایداری حرارتی IPN اپوکسی-پلی یورتان به مراتب بیش تر از پایداری حرارتی پلی یورتان خالص است و با افزودن نانورس به IPN، پایداری حرارتی بهبود بیشتری یافته است. دلیل این امر به خواص عایق حرارتی لایه‌های نانورس نسبت داده شده است. ژو و همکاران [۲۰] به روشی مشابه موفق به ساخت کامپوزیت IPN اپوکسی-پلی یورتان و نانورس شده‌اند. نتایج آزمون DSC این گروه نشان می‌دهد که در غیاب نانورس، IPN اپوکسی-پلی یورتان دو قله دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهد که بیانگر امتزاج پذیری ضعیف اپوکسی و پلی یورتان در IPN های ساخته شده است. در حالی که با افزودن نانورس به IPN، دو قله به یکدیگر نزدیک شده و امتزاج پذیری بهبود می‌یابد.

### ۳-۲ کامپوزیت‌های نانولوله کربنی

نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مکانیکی بالا و در عین حال چگالی پایینی که دارند، امروزه در بسیاری از کاربردهای مهندسی مورد توجه قرار گرفته‌اند. وجود مشخصاتی نظیر استحکام کششی ۶۳ GPa و مدول یانگ ۱ TPa آن‌ها را در رتبه‌های نخست تقویت کننده‌ها قرار داده است [۲۱]. چن و همکاران [۲۲] با استفاده از نانولوله‌های کربنی، کامپوزیتی از IPN های اپوکسی-پلی یورتان تولید کرده، اثر نانولوله‌ها بر روی خواص مکانیکی، حرارتی و میرایی آن مورد بررسی قرار داده‌اند. شکل ۷ بیانگر مقاومت ضربه کامپوزیت‌های IPN اپوکسی-پلی یورتان بر حسب میزان نانولوله موجود در آن‌ها است. همان‌طور که مشخص است، با افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانولوله به ساختمان IPN، میزان مقاومت ضربه حدود ۳/۵ kJ/m² افزایش یافته است. با این حال در مقادیر بالای ۰/۳ درصد وزنی نانولوله، تأثیر حضور افزودنی بر مقاومت ضربه منفی می‌شود. علت این امر به کلوخه شدن نانولوله‌ها نسبت داده شده است.

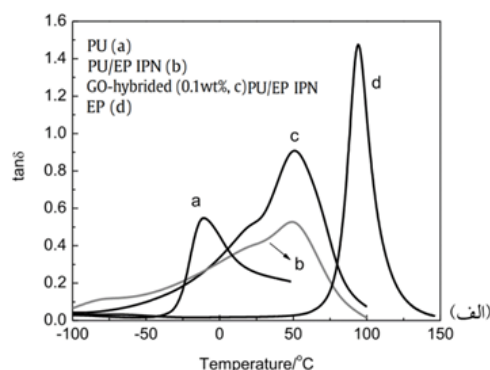
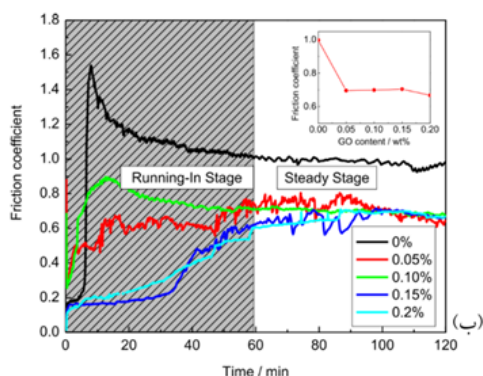


اعوجاج یافته اکسیدگرافن یا برقراری پیوندهای کوالانسی میان آن دو، منجر به کاهش تحرک زنجیرها شده و عامل اتلاف را افزایش می‌دهد. شکل ۸-ب نشان‌دهنده نتایج آزمون سایش از نوع پین روی دیسک (Pin-On-Disk) بوده، بیانگر این است که با افزودن ورقه‌های اکسیدگرافن به سامانه، ضریب اصطکاک IPNها به میزان تقریبی ۳۰٪ کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه مقاومت IPNها در برابر سایش افزایش می‌یابد. خاصیت روان‌کنندگی ورقه‌های گرافن و همچنین کاهش اندازه پستی و بلندی سطح IPN در حضور ورقه‌های اکسیدگرافن از جمله دلایل این امر است.

### ۳-۴ نانوکامپوزیت‌های پتاسیم تیتانات

پتاسیم تیتانات از جمله افزودنی‌هایی است که به سبب خواص مکانیکی بالا، سختی پایین و پایداری شیمیایی مطلوب در بسیاری از کاربردها مورد توجه قرار گرفته است. این دسته از افزودنی‌ها به دلیل ساختار ویژه خود، دارای سطح تماس بالایی هستند و پتانسیل مناسبی در بهبود خواص میرایی و مکانیکی ماتریس‌های پلیمری دارند. چن و همکاران [۲۴] اثر افزودنی پتاسیم تیتانات را بر خواص میرایی، مکانیکی و حرارتی IPNهای اپوکسی-پلی‌یورتان مورد ارزیابی قرار داده‌اند. به‌طور کلی حضور افزودنی در سامانه‌های پلیمری شبکه‌ای شده به دو طریق بر خواص مکانیکی سامانه اثرگذار است. از طرفی ذرات تقویت‌کننده‌ای که در میان زنجیره‌های پلیمری قرار می‌گیرند منجر به کاهش چگالی اتصالات عرضی شده، استحکام کششی سامانه را پایین می‌آورند. از طرفی دیگر به سبب استحکام مکانیکی بالای ذرات تقویت‌کننده، بار مکانیکی از ماتریس پلیمری به ذرات منتقل شده، استحکام

جمله ویژگی‌های منحصربه‌فرد این ساختار است که آن را به یکی از پرتفردارترین افزودنی‌ها در صنعت کامپوزیت بدل کرده است. تاکنون کامپوزیت‌های زیادی از ترکیب این افزودنی با ماتریس‌هایی نظیر اپوکسی، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌استایرن، نایلون و غیره ساخته شده است. با این حال در اغلب موارد امتزاج‌پذیری گرافن با ماتریس پلیمری به عنوان چالشی اساسی مطرح بوده است. اکسیدگرافن یکی از مشتقات گرافن است که تعدادی گروه عاملی قطبی به وسیله پیوندهای کوالانسی به آن متصل شده‌اند. گروه‌هایی نظیر اپوکسی، هیدروکسی، کربونیل و کربوکسیل از این دسته هستند که منجر به امتزاج‌پذیری بهتر اکسیدگرافن با ماتریس‌های پلیمری می‌شوند. علاوه بر آن وجود این گروه‌های عاملی منجر به مقاومت بالای اکسیدگرافن در برابر سایش می‌شود که در بسیاری از پژوهش‌ها استفاده از اکسیدگرافن را نسبت به گرافن در اولویت قرار می‌دهد. زیا و همکاران [۲۳] با عامل‌دار کردن ورقه‌های گرافیت توسط روش هومر (Hummer's Method) موفق به سنتز اکسیدگرافن شدند. سپس از طریق ترکیب اکسیدگرافن تولیدشده با اپوکسی، پلی‌یورتان و عامل پخت IPN، MOCA اپوکسی-پلی‌یورتان را در میان ورقه‌های اکسیدگرافن تولید کردند. مطابق شکل ۸-الف، آزمون DMA نمونه IPN خالص و IPN همراه با اکسیدگرافن دو قله در دماهای ۵۰ و ۲۳ درجه نشان می‌دهد که مربوط به بخش‌های سخت و نرم ساختار IPN هستند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که افزودن ۰/۱ درصد وزنی اکسیدگرافن به IPN اپوکسی-پلی‌یورتان، تغییری در دمای انتقال شیشه‌ای نمونه ایجاد نکرده است؛ در حالی که عامل اتلاف را افزایش داده است. به بیانی دیگر، گره خوردن زنجیره‌های پلیمری در میان صفحات



شکل ۸ منحنی  $\text{Tan}\delta$  بر حسب دما برای پلی‌یورتان، اپوکسی، IPN اپوکسی-پلی‌یورتان و IPN تقویت‌شده با اکسیدگرافن (الف). نمودار ضریب اصطکاک بر حسب زمان برای IPNهای تقویت‌شده با مقادیر ۰ تا ۰/۲ درصد اکسیدگرافن (ب).

جدول ۳ نتایج آزمون‌های DMA و TGA برای IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان با مقادیر مختلف اپوکسی و ذرات پتاسیم تیتانات [۲۴].

وزن باقی مانده در دمای ۷۰۰ °C (%)	دمای تخریب ۲۰٪ وزن نمونه (°C)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	پیشینه مقدار Tanδ	گستره‌ی دمای Tanδ > ۰/۳	درصد وزنی پلی‌یورتان/اپوکسی/پتاسیم تیتانات
۴/۰۳	۳۱۲/۰	-	-	-	۰/۰/۱۰۰
۱۱/۱۳	۳۷۱/۳	۶۸/۲	۱/۰۶۳	۴۷/۲-۹۴/۵	۰/۵۰/۵۰
-	-	۶۵/۹	۱/۲۴۵	۴۶-۹۲/۸	۱/۵۰/۵۰
۱۵/۷۳	۳۷۵/۶	۶۴/۲	۱/۲۶۰	۴۴/۲-۹۰/۸	۳/۵۰/۵۰
۱۹/۲۷	۳۸۱/۸	۶۵/۵	۱/۲۴۳	۴۵/۵-۹۱/۲	۵/۵۰/۵۰

نوعی ماده منفجره کشف شد و پس از آن تحقیقات گسترده‌ای در رابطه با خواص آن صورت گرفته است. نانوالماس‌ها علاوه بر دارا بودن خواص منحصر به فردی نظیر سفتی، استحکام مکانیکی، پایداری شیمیایی و غیره، به دلیل ابعاد کوچک و نانومقیاس خود ظرفیت جذب و سطح ویژه بالایی دارند. با این حال، فقدان گروه‌های عاملی کافی بر سطح این نانوساختار از جمله معایبی است که محدودیت‌هایی ایجاد می‌کند [۲۵].

#### ۴ نتیجه‌گیری

اپوکسی یکی از پرکاربردترین پلیمرهای صنعتی است که به دلیل مقاومت کم نسبت به ضربه در بسیاری از کاربردها کارایی مناسبی از خود نشان نمی‌دهد. یکی از راه‌های رفع این مشکل ترکیب آن با پلیمرهای منعطف‌تر همچون پلی‌یورتان است. در این بین ایجاد IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان کارآمدترین راه ترکیب دو پلیمر به‌شمار می‌رود که علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، منجر به بروز خواص جالب دیگری همچون میرایی و حافظه‌شکلی می‌شود. در سال‌های اخیر به‌منظور بهبود بیش‌تر خواص IPN‌ها و جبران ضعف‌های احتمالی ایجاد شده حین ساخت آن‌ها، از نانوذرات مختلف بهره گرفته شده است. نانولوله‌های کربنی، ورقه‌های اکسیدگرافن، نانوالماس‌ها و نانوذرات پتاسیم تیتانات از این قبیل هستند.

کل سامانه تقویت می‌شود. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات پتاسیم تیتانات منجر به افزایش استحکام کششی IPN‌ها می‌شود. علت این امر سطح تماس بالا میان ماتریس پلیمری و نانوذرات پتاسیم تیتانات است که منجر به غلبه استحکام بالای نانوذرات بر کاهش چگالی شبکه شده است. جدول ۳ بیانگر نتایج دو آزمون DMA و TGA است. همان‌طور که مشخص است، با افزودن ذرات پتاسیم تیتانات به IPN اپوکسی-پلی‌یورتان خواص میرایی بهبود یافته است. به طوری که در ترکیب وزنی سه درصد از پتاسیم تیتانات بیش‌ترین عامل اتلاف (۱/۲۶) و پهن‌ترین محدوده دمایی با عامل اتلاف بالای ۰/۳ (۴۴/۲°C تا ۹۰/۸) مشاهده می‌شود. همچنین افزودن نانوذرات پتاسیم تیتانات منجر به بهبود پایداری حرارتی IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان شده است.

#### ۳-۵ کامپوزیت‌های نانوالماس

امروزه در بین نانوساختارهای سنتز شده، نانو ساختارهای کربنی سهم گسترده‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. در این بین نانوالماس‌ها یکی از نانوساختارهای کربنی صفر بعدی به‌شمار می‌روند که برهم‌کنش مناسبی با ماتریس‌های پلیمری برقرار می‌کنند. این ساختار نخستین بار در اوایل سال ۱۹۶۳ در خاکستر

## مراجع

- Domun N., Hadavinia H., Zhang T., Sainsbury T., Liaghat G. H., Vahid, S., Improving the Fracture Toughness and the Strength of Epoxy Using Nanomaterials—a Review of the Current Status., *Nanoscale*, 7, 10294-10329, **2015**.
- Raymond M.P., Bui V.T., Epoxy/Castor Oil Graft Interpenetrating Polymer Networks., *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1649-1659, **1998**.
- Frisch H. L., Frisch K.C., Klempner D., Glass Transitions of Topologically Interpenetrating Polymer Networks., *Polymer Engineering & Science*, 14, 646-650, **1974**.
- Hsieh K. H., Han J.L., Graft Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane and Epoxy. I. Mechanical Behavior., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28, 623-630, **1990**.
- Yuanchang S., Wu Y, Zhu Z., Modification of Aqueous Acrylic-Polyurethane via Epoxy Resin Postcrosslinking., *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 470-475, **2003**.
- Shoubing C., Wang Q., Wang T., Polydimethylsiloxane-Toughened PU/EP IPN Composites Loaded with Carbon Nanotubes: Damping, Thermal, and Mechanical Properties., *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30, 1038-1044, **2011**.
- Yuyan L., Modified Shape Memory Epoxy Resin Composites by Blending Activity Polyurethane., *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 3152-3158, **2013**.
- Hsieh K H., Han J.L., Graft Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane and Epoxy. I. Mechanical Behavior., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28, 623-630, **1990**.
- Jiangxuan S., Properties and Morphology of Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly (Urethane-Imide) and Epoxy Resin., *Macromolecular Research*, 18, 944-950, **2010**.
- Shoubing C., Dynamic Mechanical Properties of Pastor Oil-Based Polyurethane/Epoxy Graft Interpenetrating Polymer Network Composites., *Journal of Applied Polymer Science*, 118,1144-1151, **2010**.
- Mariana C., Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks, *High Performance Polymers*, 21, 608-623, **2009**.
- Xuesong L., Composition Distribution, Damping and Thermal Properties of the Thickness-Continuous Gradient Epoxy/Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks., *Applied Sciences*, 7, 135, **2017**.
- Wei Min H., Yang B., Qing Fu Y., Polyurethane Shape Memory Polymers, CRC Press, USA, **2011**.
- Cong W., Shape Memory Properties of Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) Based on Hyperbranched Polyurethane (HBPU)., *European Polymer Journal*, 123, 109393, 2020.
- Harekrishna D., Karak N., Shape-Memory Property and Characterization of Epoxy Resin-Modified Mesua ferrea L. Seed Oil-Based Hyperbranched Polyurethane., *Journal of Applied Polymer Science*, 116,106-115, **2010**.
- Yuyan L., Modified Shape Memory Epoxy Resin Composites by Blending Activity Polyurethane., *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 3152-3158, **2013**.
- Yongtao Y., Preparation and Characterization of Shape Memory Composite Foams with Interpenetrating Polymer Networks., *Smart Materials and Structures*, 25, **2016**.
- Katalin C., One-Pot Synthesis and Characterization of Novel Shape-Memory Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone) Based Polyurethane-Epoxy Co-networks with Diels–Alder Couplings., *Polymers*, 10,5, 504, **2018**.
- Shoubing C., Wang Q., Wang T., Damping, Thermal, and Mechanical Properties of Montmorillonite Modified Castor Oil-based Polyurethane/Epoxy Graft IPN Composites., *Materials Chemistry and Physics*,130, 680-684, **2011**.
- Jia Q. M., Effects of Organophilic Montmorillonite on Hydrogen Bonding, Free Volume and Glass Transition Temperature of Epoxy Resin/Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks., *European Polymer Journal*, 43, 35-42, **2007**.
- Sadegh Imani Y., Kazemi S.A., Öchsner A., Carbon Nanotubes as Reinforcement in Composites: A Review of the Analytical, Numerical and Experimental Approaches., *Computational Materials Science*, 136, 85-101, **2017**.
- Shoubing C., Wang Q., Wang T., Damping, Thermal, and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Modified Castor Oil-based Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network Composites., *Materials & Design*, 38, 47-52, **2012**.
- Xia Shaoling., Identical Steady Tribological Performance of Graphene-Oxide-Strengthened Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Networks Derived from Graphene Nanosheet., *Polymer*, 64,62-68, **2015**.
- Chen Shoubing., Preparation, Damping and Thermal Properties of Potassium Titanate Whiskers Filled Castor Oil-Based Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network Composites., *Materials & Design*, 32, 803-807, **2011**.

25. Jabeen Saira., A Review on Polymeric Nanocomposites of Nanodiamond, Carbon Nanotube, and Nanobifiller: Structure, Preparation and Properties., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 1379-1409, **2015**.

## واژه‌های کلیدی:

نانورس،  
نانورس اصلاح شده،  
رزین اپوکسی،  
سینتیک پخت،  
مدلسازی

## مروری بر سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی / نانورس

محمدحسین کریمی<sup>۱</sup>، محمدرضا کلایی<sup>۲\*</sup>

۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشجوی

دکتری مهندسی پلیمر

۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشیار

۳ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، مرکز تحقیقات فناوری نانو، دانشیار

### چکیده ...

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین پلیمرهای حرارتی است که به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی و شیمیایی عالی در صنایع چسب، الکترونیک، مواد کامپوزیت با کارایی بالا، ترکیبات قالب‌گیری و پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. افزودن نانورس اصلاح شده با پلی‌اکسی پروپیلن دی‌آمین، دمای پخت را افزایش می‌دهد و اصلاح سطح نانورس، می‌تواند نقش تأخیری در واکنش بین رزین اپوکسی با سخت‌کننده داشته باشد. در پژوهشی دیگر با افزودن نانورس اصلاح شده با آمینوسیلان بر رزین اپوکسی نشان داده شد جریان گرمایی افزایش و دمای بیشینه نانوکامپوزیت، مقداری کاهش پیدا می‌کند. همچنین سرعت واکنش پخت نانوکامپوزیت پر شده با نانورس یا مونت‌موریلونیت اصلاح شده (OMMT) بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد مدل هوری نمی‌تواند ابتدای واکنش را خوب توصیف کند و همچنین افزودن نانورس (Cloisite 25A) باعث افزایش انرژی فعال‌سازی رزین اپوکسی می‌شود. مدل‌های متفاوتی برای ارزیابی و توصیف واکنش پخت و مدل‌سازی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس بررسی شده است. در این پژوهش به معرفی مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اثر اضافه کردن نانوذرات خاک رس و نانورس بهبود یافته بر مقدار انرژی فعال‌سازی، سرعت پخت، درجه پخت، جریان گرمایی و مدل‌سازی سینتیک پخت پرداخته شده است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mr\_kalaei@azad.ac.ir

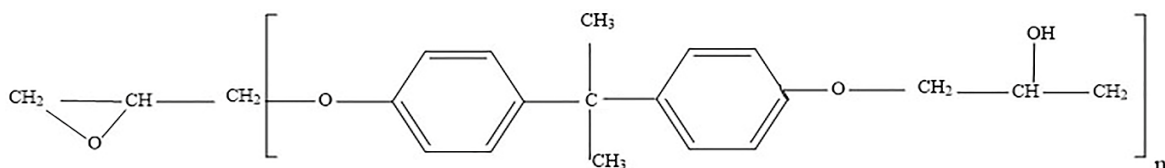
## ۱ مقدمه

گرماسنجی روبشی تفاضلی، درجه پخت، سرعت واکنش پخت و پارامترهای  $m$  و  $n$  به وسیله معادلات سینتیک پخت بررسی و تعیین می‌شوند [۸]. رزین اپوکسی دارای مقاومت حرارتی و شیمیایی بیش تر در برابر حملات شیمیایی نسبت به گرمانرم‌ها است. ولی با وجود تمام این ویژگی‌ها، معایبی نیز دارد. عیب اصلی رزین‌های اپوکسی، ترد بودن آن‌ها است. به عنوان مثال در دمای محیط شکننده بوده دارای چقرمگی شکست پایینی هستند. این معایب می‌تواند بسیاری از کاربردهای رزین‌های اپوکسی را محدود کند [۹]. برای غلبه بر این این معایب باید از نانورس پلیمری استفاده کرد. معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه‌سازی فرایند تولید استفاده می‌شود. واکنش‌های پیچیده زیادی در زمان فرایند پخت رزین اپوکسی وجود دارد، بنابراین برای تعیین خواص نهایی رزین‌های پلیمری، مطالعه سینتیک پخت می‌تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۱۰]. در این پژوهش به معرفی مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اثر افزودن نانورس و نانورس بهبودیافته بر مقدار انرژی فعال‌سازی، سرعت پخت، درجه پخت، جریان گرمایی و مدل‌سازی سینتیک پخت پرداخته شده است.

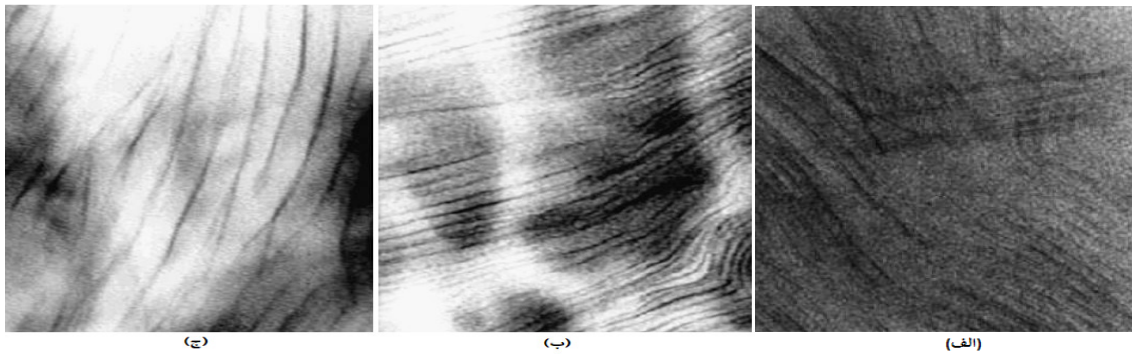
## ۲ ساختار رزین اپوکسی و ریخت‌شناسی رزین نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با پلی سولفید در حضور نانورس

از واکنش اپی کلروهیدرین و بیس فنول A، رزین اپوکسی تولید می‌شود. خواص آن‌ها بستگی به ترکیب خاص نوع رزین‌های اپوکسی و عوامل پخت مورد استفاده دارد. در شکل ۱ واکنش تولید رزین اپوکسی نمایش داده شده است در شکل ۲، تصاویر آزمون TEM نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با پلی سولفید بررسی شد. شکل ۲-الف نشان می‌دهد نانورس در رزین اپوکسی به خوبی توزیع می‌شوند. ضخامت تک‌صفحه‌های (Single Platelets) نانورس ۱ نانومتر است و همچنین ساختار ورقه‌ای بیش‌تری

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین پلیمرهای حرارتی است که به دلیل خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی عالی از جمله مقاومت کششی و فشاری، دمای اعوجاج، مقاومت شیمیایی خوب در صنایع چسب، پوشش، الکترونیک، مواد کامپوزیت با کارایی بالا، در صنایع ساختمان و ترکیبات قالب‌گیری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. نانورس دارای دو ساختار ایده‌آل بین‌لایه‌ای یا درج شدن (Intercalated) و ساختار ازهم‌گسیخته یا ورقه‌ای (Exfoliated) است. همچنین این نوع ساختار می‌تواند بر ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت و چسبندگی بین ماتریس و نانوذرات تأثیر بگذارد [۲]. نانوذرات خاک رس به علت ساختار میان‌لایه‌ای و نسبت منظر بالا (L/D)، یکی از مهم‌ترین تقویت‌کننده‌های پلیمری است که به همراه رزین اپوکسی در صنایع خودروسازی کاربرد فراوانی دارد [۳]. نانورس را سیلیکات‌های لایه‌ای یا سیلیکات‌های فیلیو (Phyllo Silicates) نیز می‌نامند؛ زیرا ساختار آن‌ها از لایه‌های سیلیکاتی به ضخامت ۱ نانومتر تشکیل شده است که شامل صفحات سیلیس و آلومینا است که به نسبت‌های مختلف به یکدیگر متصل شده و به روش خاصی با فاصله بین‌لایه‌ای متغیر روی هم قرار گرفته‌اند [۴]. به طور کلی نانورس ماهیت آب‌دوست دارند و به منظور سازگار بودن با استفاده از پلیمرهای آلی، سطح معدنی نانورس باید قبل از استفاده به یون‌های آب‌دوست مانند آمونیوم و فسفونیوم تغییر یابد [۵]. سخت‌کننده‌های مورد استفاده برای واکنش رزین اپوکسی با نانوذرات خاک رس از نوع انیدریدی و آمینی هستند و زمانی که از نوع انیدریدی استفاده شود، ریخت‌شناسی نانوذرات خاک رس به صورت ساختار ازهم‌گسیخته می‌شود و همچنین زمانی که از سخت‌کننده نوع آمینی استفاده شود ساختار نانورس از نوع بین‌لایه‌ای خواهد بود [۶]. پراکنش و توزیع نانورس در ماتریس رزین اپوکسی دو عامل مهم در خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی است [۷]. تاکنون مطالعات بسیاری بر روی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانورس، انجام شده است. در مطالعات انجام شده به وسیله رئومتر و



شکل ۱ ساختار رزین اپوکسی [۱۱].



شکل ۲ تصاویر TEM نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با پلی سولفید در حضور نانوذرات نانورس [۱۱ و ۱۲].

سینتیکی است. ثابت سرعت در معادله ۲ به شکل معادله آرنیوس نوشته می شود:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

که A ضریب پیش‌نمایی و  $E_a$  پارامترهای سینتیکی مستقل از دما و درجه پخت هستند. انرژی فعال‌سازی به کمک روش هم‌تبدیلی با استفاده از شکل لگاریتمی معادله سینتیکی ۲ به دست می‌آید.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

از شیب خط  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  بر حسب  $T^{-1}$  برای درجه پخت یکسان، انرژی فعال‌سازی به دست می‌آید [۱۱]. مدل‌های تجربی بسیاری برای توصیف مدل‌سازی سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت بررسی شده‌اند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از مدل n-order (۵)، مدل کمال (۶) و مدل سیستاک برگرن (۷).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

در این معادلات  $\alpha$  درجه پخت،  $K_1$  و  $K_2$  ثابت‌های سرعت واکنش و پارامترهای  $m$  و  $n$  نماهای واکنش پخت هستند. همچنین برای ارزیابی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، مدل‌های دیگری در جدول ۱، نشان داده شده است [۱۲ و ۱۵].

نسبت به ساختار بین‌لایه‌ای دیده می‌شود. این بدان معناست که برهم‌کنش بین ماتریس و نانورس عالی است. در شکل‌های ۲-ب و ۲-ج به ترتیب ساختار ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای مشاهده می‌شود [۱۲ و ۱۱].

### ۳ اساس نظری مدل‌های سینتیک پخت

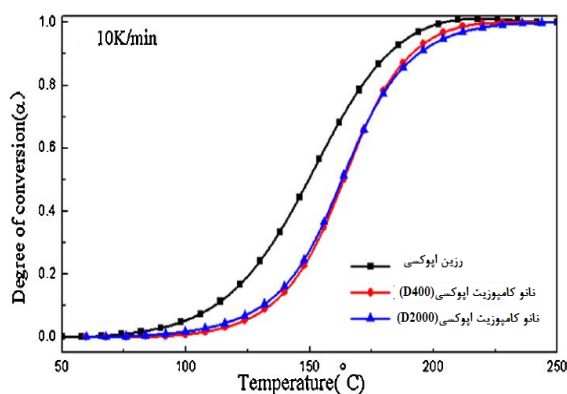
رزین‌های گرماسخت به‌طور گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند و معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه‌سازی فرایند تولید استفاده می‌شود. واکنش‌های پیچیده زیادی در زمان فرایند پخت رزین اپوکسی وجود دارد؛ بنابراین برای تعیین خواص نهایی رزین‌های پلیمری، مطالعه سینتیک پخت می‌تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۱۰ و ۱۱]. تعاریف زیر به صورت ثابت در مدل‌های ارائه شده استفاده می‌شود،  $\alpha$  (درجه پخت)،  $t$  (زمان واکنش)،  $Q$  (شار گرمایی ویژه)،  $T$  (دما)،  $E_a$  (انرژی فعال‌سازی) و  $m$ ،  $n$  پارامترهای سینتیک پخت هستند. سرعت واکنش پخت  $\frac{d\alpha}{dt}$  متناسب با شار گرمایی مخصوص ( $Q$ ) است.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Q}{\Delta H} \quad (1)$$

که در آن  $\Delta H$  گرمای واکنش پخت است و درجه پخت ( $\alpha$ ) به آسانی از انتگرال جزئی منحنی هم‌دما یا غیرهم‌دما به دست می‌آید. سرعت واکنش پخت به شکل زیر بیان می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

ثابت سرعت واکنش پخت، وابسته به دما و  $f(\alpha)$  تابع مدل



شکل ۳ نمودار درجه پخت رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 در سرعت گرمادهی (۱۰K/min) [۱۶].

درجه پخت نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابه یکدیگر دارند و به شکل تابع سیگموئید (Sigmoidal) هستند که به علت حضور نانورس اصلاح شده است که می‌تواند ماهیت اتوکاتالیستی در واکنش پخت بین رزین اپوکسی و سخت‌کننده آمینی داشته باشد [۲۰]. درجه پخت رزین اپوکسی و سخت‌کننده ایمیدازول (Imidazol) در حضور نانورس بررسی شد (شکل ۴). نتایج نشان داد که درجه پخت وابسته به دما است و در دماهای کم‌تر نانوکامپوزیت اپوکسی درجه پخت کاملی ندارد و افزایش دما از ۱۰۰°C به ۱۳۰°C باعث می‌شود درجه پخت نزدیک به پخت کامل یعنی مقدار ۱ نزدیک شود [۲۱].

## ۵ اثر نانورس بر جریان گرمایی رزین اپوکسی

سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس (Nanomer I30E)، بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش سرعت گرمادهی از ۲/۵ به ۲۰°C/min، مقداری اختلاف در جریان گرمایی بین نمونه رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی وجود دارد که به علت ساختار بین‌لایه‌ای نانورس است و با افزایش سرعت گرمادهی این اختلاف کم‌تر می‌شود و همچنین با افزودن نانورس به رزین اپوکسی، تغییر چشمگیری در دمای بیشینه نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی وجود نخواهد داشت [۱۵]. جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی، نانورس اصلاح شده با دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 بررسی شد. نتایج

جدول ۱ مدل‌های سینتیک پخت [۱۰-۱۵].

معادله	نام مدل
$K_1(1-\alpha)^2 + K_2\alpha(1-\alpha)^2$	سیمون-گیلهام
$\ln \frac{B}{T_p^2} = C' + \left( \frac{-Ea}{RT_p} \right)$	کیسینجر
$\ln B = C'' + \left( \frac{-Ea}{RT} \right)$	اوزاوا

## ۴ اثر نانورس بر درجه پخت رزین اپوکسی

سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن این نوع از نانورس درجه پخت نانوکامپوزیت اپوکسی، تغییر چشمگیری ندارد و با افزایش سرعت گرمادهی از ۵ به ۲۰°C/min، زمان پخت کاهش می‌یابد [۱۵]. در شکل ۳، اثر نانورس اصلاح شده با دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 بر درجه پخت رزین اپوکسی مشاهده می‌شود. نتایج نشان داد با افزودن نانورس اصلاح شده و سرعت گرمادهی، دمای پخت افزایش می‌یابد و این بدان معناست واکنش پخت نیازمند دمای بالاتری برای انجام واکنش است و اصلاح سطح نانورس، می‌تواند نقش تأخیری در واکنش بین رزین اپوکسی با سخت‌کننده داشته باشد [۱۶].

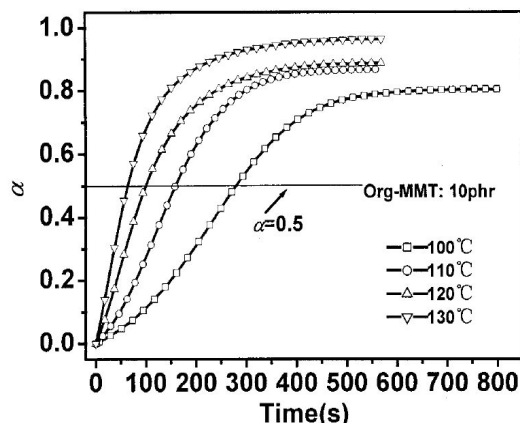
در پژوهشی دیگر، اثر دو نوع متفاوت از نانورس (Epon828) و (Epicure 3046) بر درجه پخت رزین اپوکسی بررسی شد، نتایج نشان داد در مراحل اول واکنش تغییر زیادی در درجه پخت مشاهده نمی‌شود که به علت کم بودن دمای واکنش و کم بودن تحرک مولکولی است. همچنین در مراحل آخر واکنش، سرعت پخت بیش‌تر شده است که به علت واکنش استری شدن یا واکنش گروه هیدروکسیل است [۱۷]. درجه پخت نانوکامپوزیت پر شده با نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده (OMMT) بررسی شد. نتایج نشان داد نمودارهای رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابه یکدیگر دارند. فقط در اول و آخر واکنش مقداری تفاوت دارند [۱۸]. اثر اصلاح سطح نانورس با گروه عاملی آمینوسیلان بر درجه پخت رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانورس اصلاح شده به رزین اپوکسی، تفاوتی بین درجه پخت نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود [۱۹]. سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدازولیوم (Imidazolium Iodide) نشان داد، رفتار



تک‌قله (Single Exothermic Peak) هستند و این بدان معناست که واکنش پخت بین رزین اپوکسی و نانورس از نوع واکنش تک‌مرحله‌ای است [۲۰]. بررسی جریان گرمایی رزین اپوکسی ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نانورس اصلاح‌شده، نشان داد که با افزودن نانورس، جریان گرمایی افزایش پیدا کرده است که به دلیل حضور اکتادسیل‌آمونیم (Octadecylammonium) در ساختار نانورس اصلاح‌شده است و همچنین افزودن ۲۰ درصد وزنی نانورس اصلاح‌شده به ماتریس رزین اپوکسی، به‌عنوان سدکننده فیزیکی درمقابل فرایند شبکه‌ای شدن عمل می‌کند [۲۲]. سینتیک پخت رزین اپوکسی و سخت‌کننده دی‌آمینودی‌فنیل‌متان در حضور نانورس بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانورس به رزین اپوکسی، دمای بیشینه و دمای اولیه پخت را کاهش می‌دهد که به علت نقش کاتالیزوری نانورس در واکنش پخت بین رزین اپوکسی و سخت‌کننده است. همچنین آنتالپی کل واکنش نانوکامپوزیت اپوکسی کاهش می‌یابد که به علت افزایش گرانی در درجه پخت‌های پایین است که تحت شرایط کنترل نفوذ (Diffusion-control) قرار می‌گیرد [۲۳].

## ۶ اثر نانورس بر سرعت واکنش رزین اپوکسی

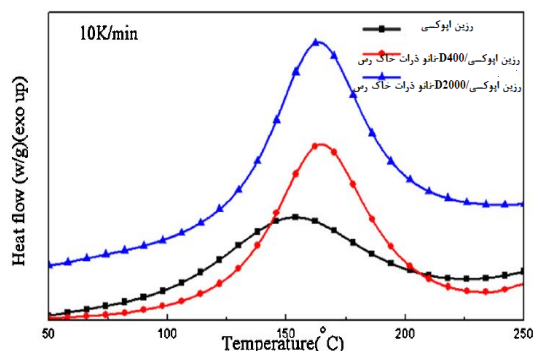
مطالعه نانورس اصلاح‌شده با دو نوع متفاوت پلی‌اکسی‌پروپیلن‌دی‌آمین D400 و D2000 بر سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی نشان داد با افزودن نانورس اصلاح‌شده، سرعت واکنش پخت افزایش می‌یابد و همچنین نتایج آزمایشگاهی با مدل اتوکاتالیستی کمال، توافق خوبی دارد [۱۶]. در پژوهشی دیگر سرعت واکنش پخت نانوکامپوزیت پرشده با نانورس اصلاح‌شده (OMMT) بررسی شد. نتایج نشان داد مقداری انحراف در اول واکنش بین نتایج آزمایشگاهی و مدل هوری وجود دارد و این مدل نمی‌تواند اوایل واکنش را خوب توصیف کند [۱۸]. اثر نانورس اصلاح‌شده با آمینوسیلان بر سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی نشان داد با افزودن نانوذرات رس اصلاح‌شده، سرعت واکنش پخت نسبت به رزین اپوکسی خالص تغییر چشمگیری نداشته و توافق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل اتوکاتالیستی ارائه شده وجود دارد و همچنین مدل ارائه شده دارای مقدار R<sup>2</sup> ۰/۹۹ است [۱۹]. بررسی سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی با نانورس اصلاح‌شده با اکتادسیل‌آمونیم (Imidazolium Iodide) در شکل ۶، نشان داد که در اواخر واکنش بین نتایج آزمایشگاهی و مدل‌های کیسینجر و فرایدمن مقداری انحراف وجود دارد. این امر بدان معناست که واکنش پخت تحت شرایط کنترل نفوذ



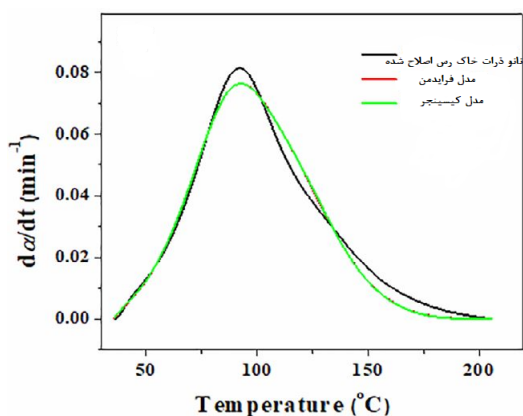
شکل ۴ نمودار درجه پخت رزین اپوکسی و سخت‌کننده ایمیدازول (Imidazol) در حضور ۱۰ phr نانوذرات خاک رس [۲۱].

در شکل ۵ نشان داد که در سرعت گرمادهی ۱۰ K/min، اصلاح سطح نانورس باعث پهن تر شدن قله جریان گرمایی شده است و همچنین دمای بیشینه نانوکامپوزیت اپوکسی به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرده است [۱۶].

اثر نانورس بر جریان گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج تحقیقات نشان داد که با افزایش سرعت گرمادهی از مقدار ۲/۵ به ۲۰ °C/min جریان‌های گرمایی رفتار مشابه دارند [۱۷]. در پژوهشی دیگر نشان داده شد که با افزودن نانورس اصلاح‌شده با آمینوسیلان، جریان گرمایی افزایش و دمای بیشینه نانوکامپوزیت مقداری کاهش پیدا می‌کند [۱۹]. بررسی رفتار جریان گرمایی رزین اپوکسی با نانورس اصلاح‌شده با اکتادسیل‌آمونیم (Imidazolium Iodide) نشان داد با افزودن نانورس، اوج‌های منحنی جریان گرمایی به صورت



شکل ۵ نمودار جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور دو نوع متفاوت پلی‌اکسی‌پروپیلن‌دی‌آمین D400 و D2000 در سرعت گرمادهی (۱۰K/min) [۱۶].



شکل ۶ نمودار سرعت واکنش نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم در سرعت گرمادهی (۵ °C/min) [۲۰].

تحقیقات ارائه شده بر موضوع انرژی فعال سازی رزین اپوکسی و نانورس و نانورس اصلاح شده، افزودن نانورس و اصلاح سطح آن می تواند انرژی فعال سازی را کاهش دهد که باعث تسهیل در سرعت واکنش بین رزین اپوکسی و سخت کننده می شود [۲۵-۱۵].

## ۸ مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت های اپوکسی در حضور نانورس

در جدول ۳، به بررسی مدل های ارائه شده در سینتیک پخت

جدول ۲ اثر نانورس و نانورس اصلاح شده بر مقدار انرژی فعال سازی رزین اپوکسی [۲۵-۱۵].

ردیف	اجزای سازنده نانوکامپوزیت اپوکسی	اثر نانورس بر مقدار انرژی فعال سازی و رفتار رزین اپوکسی	مرجع
۱	نانورس اصلاح شده با پلی اکسی پروپیلن	بی اثر (رفتار مشابه رزین اپوکسی)	[۱۶]
۲	نانورس اصلاح شده (OMMT)	کاهشی	[۱۸]
۳	نانورس عامل دار شده با آمینوسیلان	کاهشی	[۱۹]
۴	نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم	کاهشی	[۲۰]
۵	نانورس	کاهشی	[۲۱]
۶	نانورس ( Cloisite 30B , I.30E )	بی اثر (رفتار مشابه رزین اپوکسی)	[۲۳]
۷	نانورس اصلاح شده (OMMT)	کاهشی	[۲۲]
۸	نانورس (Nanomer I30E)	کاهشی	[۱۵]
۹	نانورس (Cloisite 25A)	افزایشی	[۲۴]
۱۰	نانورس	کاهشی	[۲۵]

(Diffusion-control) قرار می گیرد و همچنین دو مدل ارائه شده فرایدمن و کیسینجر، رفتار مشابهی در توصیف واکنش پخت دارند [۲۰].

سینتیک پخت رزین اپوکسی و سخت کننده ایمیدازول (Imidazol) در حضور نانورس نشان داد که با افزایش دما از ۱۰۰ به ۱۳۰ °C سرعت واکنش پخت افزایش می یابد و همچنین بیشینه سرعت واکنش پخت با افزایش دما به درجه پخت های کم تر انتقال پیدا می کند و همچنین مدل اتوکاتالیستی کمال با افزایش دما، توافق خوبی با داده های آزمایشگاهی دارد [۲۱]. سرعت واکنش رزین اپوکسی و سخت کننده دی آمینودی فنیل متان در حضور نانورس بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانورس سرعت واکنش تغییر چشمگیری نمی کند و داده های آزمایشگاهی با مدل درجه nم (n-order) توافق خوبی دارد [۲۳].

## ۷ اثر نانورس و نانورس اصلاح شده بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی

اثر نانوذرات نانورس و نانورس اصلاح شده بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی در جدول ۲، بررسی شد.

نتایج نشان داد که افزودن نانورس اصلاح شده با پلی اکسی پروپیلن و نانورس (I.30E، Cloisite 30B) بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی اثری ندارند و رفتار مشابه یکدیگر دارند و همچنین افزودن نانورس (Cloisite 25A) باعث افزایش انرژی فعال سازی رزین اپوکسی شده است و در بیشتر

جدول ۳ اثر نانورس و نانورس اصلاح شده بر مدل سازی سینتیک پخت رزین اپوکسی [۳۲-۱۵].

ردیف	اجزا سازنده نانو کامپوزیت اپوکسی	مدل ارایه شده	مرجع
۱	نانورس اصلاح شده با پلی اکسی پروپیلن	کیسینجر-سیستاک برگرن	[۱۶]
۲	نانورس اصلاح شده (OMMT)	هوری	[۱۸]
۳	نانورس عامل دار شده با آمینوسیلان	سیستاک برگرن	[۱۹]
۴	نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم	کیسینجر-فرایدمن-اوزاوا-کوتس ردفرن	[۲۰]
۵	نانورس	کمال	[۲۱]
۶	نانورس (Cloisite 30B, I.30E)	فرایدمن-ویازوکین-n-اورد	[۲۳]
۷	نانورس اصلاح شده (OMMT)	سیستاک برگرن	[۲۲]
۸	نانورس (Nanomer I30E)	آورامی-کیسینجر	[۱۵]
۹	نانورس (Cloisite 25A)	سیستاک برگرن-کیسینجر	[۲۴]
۱۰	نانورس	کیسینجر	[۲۵]

داد که نانورس در رزین اپوکسی به خوبی توزیع می شوند. درجه پخت نانوکامپوزیت پر شده با نانورس اصلاح شده (OMMT) بررسی شد. نتایج نشان داد نمودارهای رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابهی دارند و فقط در اول و آخر واکنش مقداری تفاوت دارند. سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم (Imidazolium Iodide) نشان داد، رفتار درجه پخت نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابه یکدیگر دارند و به شکل تابع سیگموئید (Sigmoidal) هستند که به علت حضور نانورس اصلاح شده است که می تواند ماهیت اتوکاتالیستی در واکنش پخت بین رزین اپوکسی و سخت کننده آمینی داشته باشد. جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی نانورس اصلاح شده با دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 بررسی شد. نتایج نشان داد اصلاح سطح نانورس باعث پهن تر شدن قله جریان گرمایی شده است و همچنین دمای بیشینه نانوکامپوزیت اپوکسی به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرده است. بررسی رفتار جریان گرمایی رزین اپوکسی با نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم (Imidazoliumiodide) نشان داد با افزودن نانورس، قله های منحنی جریان گرمایی به صورت تک قله (Single Exothermic Peak) هستند و این بدان معناست که واکنش پخت بین رزین اپوکسی و نانورس از نوع واکنش تک مرحله ای است. بررسی سرعت واکنش پخت

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته شده است. نتایج نشان داد برای بررسی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس، مدل های متفاوتی ارائه شده است که با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۳ مشخص است که مدل های سیستاک برگرن و کیسینجر بهترین مدل برای توصیف واکنش پخت و مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس بوده است و همچنین می توان به این نکته توجه داشت که مدل سیستاک برگرن ماهیت اتوکاتالیستی فرایند را نشان می دهد.

مدل کیسینجر هم مرتبط به دمای بیشینه حرارتی است و همچنین بررسی مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس (I.30E, Cloisite 30B) و نانورس اصلاح شده با اکتادسیل-ایمیدآزولیوم نشان داد که مدل های متفاوتی با این نانوکامپوزیت سازگاری دارد و برای ارائه بهترین مدل می توان از بین چند مدل ارائه شده، بهترین مدل را برای توصیف فرایند پخت انتخاب کرد [۳۲-۱۵].

## ۹ نتیجه گیری

سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس و نانورس اصلاح شده بررسی شد. نتایج نشان داد که دو ساختار درج شدن (Intercalated) و ورقه ای (Exfoliated) می تواند بر ریخت شناسی نانوکامپوزیت و چسبندگی بین ماتریس و نانوذرات تأثیر بگذارد و همچنین نتایج ریخت شناسی نشان

برگرن و کیسینجر بهترین مدل برای توصیف واکنش پخت و مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت های اپوکسی در حضور نانورس بوده است و همچنین می توان به این نکته توجه داشت که مدل سیستاک برگرن ماهیت اتوکاتالیستی فرایند را نشان می دهد و مدل کیسینجر هم مرتبط به دمای بیشینه حرارتی است و همچنین بررسی مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در نانورس (I.30E, Closite 30B) و نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم نشان داد که مدل های متفاوتی با این نانوکامپوزیت سازگاری دارد و برای ارائه بهترین مدل می توان از بین چند مدل ارائه شده، بهترین مدل را برای توصیف فرایند پخت انتخاب کرد.

رزین اپوکسی با نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم (Imidazolium Iodide) نشان داد که در اواخر واکنش بین نتایج آزمایشگاهی و مدل های کیسینجر و فرایدمن مقداری انحراف وجود دارد. این امر بدان معناست که واکنش پخت تحت شرایط کنترل نفوذ (Diffusion-control) قرار می گیرد و همچنین دو مدل ارائه شده فرایدمن و کیسینجر، رفتار مشابهی را در توصیف واکنش پخت دارند. در بیش تر تحقیقات ارائه شده بر موضوع انرژی فعال سازی رزین اپوکسی و نانورس و نانورس اصلاح شده، افزودن نانورس و اصلاح سطح آن می تواند انرژی فعال سازی را کاهش دهد که باعث تسهیل در سرعت واکنش بین رزین اپوکسی و سخت کننده می شود. مدل های سیستاک

## مراجع

- Ahmadi Z., Epoxy in Nanotechnology: Short Review, *Progress in Organic Coatings*, 132, 445-448, **2019**.
- Ray S.S., Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Progress in Organic Coatings*, 28, 1539-1641, **2003**.
- Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R., Clay-based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 5, 1574-1592, **2005**.
- Gao F., Clay/Polymer Composites: The Story, *Materials Today*, 7, 50-55, **2004**.
- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E., Review Article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, 40, 1511-1575, **2006**.
- Martino L., Guigo N., van Berkel J.G., Sbirrazzuoli N., Influence of Organically Modified Montmorillonite and Sepiolite Clays on the Physical Properties of Bio-based Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), *Composites Part B: Engineering*, 110, 96-105, **2017**.
- Scarfato P., Incarnato L., Di Maio L., Dittrich B., Schartel B., Influence of a Novel Organo-Silylated Clay on the Morphology, Thermal and Burning Behavior of Low Density Polyethylene Composites, *Composites Part B: Engineering*, 98, 444-452, **2016**.
- Rosso P., Lin Ye., Epoxy/silica Nanocomposites Nanoparticle-induced Cure Kinetics and Microstructure, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 121-126, **2007**.
- Kalae M.R., Famili M.H.N., Mahdavi H., Cure Kinetic of Poly (Alkyltetrasulfide) Using a Rheological, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 627-632, **2009**.
- Jouyandeh M., Rahmati N., Movahedifard E., Hadavand B.S., Karami Z., Ghaffari M., Taheri P., Bakhshandeh E., Vahabi H., Ganjali M.R., Formela K., Saeb M.R., Properties of Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Incorporated Epoxy Coatings from Cure Index perspective, *Progress in Organic Coatings*, 133, 220-228, **2019**.
- Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D., Epoxy Clay Nanocomposites - processing, Properties and Applications: A Review, *Composites Part B: Engineering*, 45, 308-320, **2013**.
- Pavlidou S., Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Progress in Polymer Science.*, 33, 1119-98, **2008**.
- Montserrat S., Málek J., A Kinetic Analysis of the Curing Reaction of an Epoxy Resin, *Thermochimica Acta*, 228, 47-60, **1993**.
- Málek J., A Computer Program for Kinetic Analysis of Non-isothermal Thermoanalytical Data, *Thermochimica Acta*, 138, 337-346, **1989**.
- Ton T, M T., Ngo T. D., Ding P., Fang G., Cole K. C., Hoa S. V., Epoxy Nanocomposites: Analysis and Kinetics of Cure, *Polymer Engineering and Science*, 44, 1132-1141, **2004**.
- Li L., Zou H., Liang M., Chen Y., Study on the Effect of Poly(oxypropylene)diamine Modified Organic Montmorillonite on Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 597, 93-100, **2014**.
- Ngo T.D., That T., Hoa M.T., Cole K. C., Curing Kinetics and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Based on Different Organoclays., *Polymer Engineering and Science*, 47, 649-661, **2007**.
- Ivankovic M., Brnardic I., Ivankovic H., Mencer H J., DSC Study of the Cure Kinetics During Nanocomposite Formation: Epoxy/poly(oxypropylene) Diamine/organically Modified Montmorillonite System, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 550-557, **2006**.
- Shanmugaraj A.M., Ryu S.H., Study on the Effect of Aminosilane Functionalized Nanoclay on the Curing kinetics of Epoxy Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 546, 16-23, **2012**.
- Seidi F., Jouyandeh M., Akbari V., Paran S. M. R., Livi S., Ducos F., Vahabi H., Ganjali M. R., Saeb M.R., Super-cross-linked Ionic Liquid-intercalated Montmorillonite/epoxy Nanocomposites: Cure Kinetics Viscoelastic Behavior and Thermal Degradation Mechanism, *Polymer Engineering & Science*, 60, 1940-1957, **2020**.
- Xu W. B., Bao S. P., Shen S. J., Hang, G. P., He P. S., Curing Kinetics of Epoxy Resin-Imidazole-organic Montmorillonite Nanocomposites Determined by Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2932-2941, **2003**.
- RománF., Montserrat S., Hutchinson J. M., On the Effect of Montmorillonite in the Curing Reaction of Epoxy Nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87, 113-118, **2007**.
- Ferdosian F., Ebrahimi M., Jannesari A., Curing Kinetics of Solid Epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional Models Versus

Fitting Model, *Thermochimica Acta*, 568, 67-73, **2013**.

24. Saad G.R., Elhamid A., Elmenyawy S.A, Dynamic Cure Kinetics and Thermal Degradation of Brominated Epoxy Resin-organoclay Based Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 524, 186- 193, 2011.

25. Butzloff P., Souza N.A., D Golden T., Garrett D., Epoxy/montmorillonite Nanocomposite: Effect of Composition on Reaction Kinetics, *Polymer Engineering And Science*, 41, 1794-1802, **2001**.

26. Jafari I., Shakiba M., Khosravi F., Ramakrishna S., Abasi E., Teo Y.S., Kalae M., Abdouss M., Ramazani S.A.A., Moradi O., Rezvani G.E., Thermal Degradation Kinetics and Modeling Study of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHM-WP)/graphene Nanocomposite, *Molecules*, 26, 1597, **2021**.

27. Karami M.H., Kalae M.R., Review of Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Iron Oxide Nanoparticles, *Journal of Basparesh*, **2021**. DOI:10.22063/BASPARESH.2021.2824.1537.

28. Málek J., The Kinetic Analysis of Non-isothermal Data, *Thermochimica Acta*, 200, 257-269, **1992**.

29. Vyazovkin S., Burnham A.K., Favergeon L., Koga N., Moukhina E., Luis A., Maqueda P., Sbirrazzuoli N., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Multi-step Kinetics, *Thermochimica Acta*, 689, 178597, **2020**.

30. Karami M.H., Kalae M.R., Mazinani S., Martínez V.G., Wellen R.M.R., Ambrogi V., Shanmugaraj A.M., Kim K., Isoconversional Model Approach and Cure Kinetics of Epoxy/NBR Nanocomposites, *Proceeding of the 14th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, **2020**.

31. Karami M.H., Kalae M.R., Curing of Epoxy/UFNBRP Nanocomposites Using Calorimetric Method, *Proceeding of the 11th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020)*, Tehran University, Fouman, Iran, **2020**.

32. Karami M.H., Kalae M.R., Mazinani S., Chemorheology of Nano Acrylonitrile Butadiene Rubber (n-NBR)/epoxy Nanocomposites, *Proceeding of the 1st International Conference on Rheology (ICOR)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, **2019**.

## واژه‌های کلیدی:

پلی‌الکترولیت،  
پلی‌اکریل‌آمید،  
تصفیه آب،  
عامل منعقدکننده

# بررسی عملکرد پلی‌الکترولیت‌های پلی‌اکریل‌آمید در کاربردهای تصفیه آب

زهره طاهرخانی\*

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی طراحی

فرایندهای شیمیایی

## چکیده ...

پلی‌الکترولیت پلی‌اکریل‌آمید (PAM) از مهم‌ترین و رایج‌ترین پلیمرهای محلول در آب است که به دلیل خواص متنوع آن بخش قابل توجهی از پلیمرهای سنتزی محلول در آب بر پایه این پلیمر تهیه می‌شوند. پلی‌اکریل‌آمیدها ویژگی‌های با ارزشی مانند لخته‌سازی، قابلیت دستیابی به وزن‌های مولکولی زیاد، قیمت مناسب و انحلال‌پذیری در آب در شرایط مختلف دارند و به‌طور گسترده در فرایندهای تصفیه آب (به‌عنوان منعقدکننده، کمک‌منعقدکننده و لخته‌ساز) استفاده می‌شوند. در این پژوهش، پلی‌الکترولیت‌های پلی‌اکریل‌آمید معرفی شده، روش‌های سنتز آن‌ها بررسی می‌شود. سپس خصوصیات و کاربردهای این مواد در صنایع مختلف و به‌ویژه تصفیه آب و فاضلاب با بررسی پژوهش‌های اخیر مطالعه و سازوکار عملکرد آن‌ها بیان می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که بازده پلی‌الکترولیت‌ها در جداسازی ناخالصی‌های موجود در آب به ساختار شیمیایی، نوع بار و چگالی توزیع آن در زنجیره پلیمر، وزن مولکولی، نوع اختلاط و زمان آن، pH محلول، غلظت مواد آلاینده، حضور نمک و همچنین خصوصیات محلول بستگی دارد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Ztaherkhani@acecr.ac.ir

## ۱ مقدمه

پلی الکترولیت‌ها پلیمرهای باردار و محلول در آب هستند. که با توجه به وزن مولکولی، چگالی بار (CD) و توزیع آن در بسیاری از صنایع کاربرد دارند. طول زنجیره درشت مولکول از وزن مولکولی پایین تا ده‌ها میلیون گرم بر مول قابل کنترل است. همچنین، میزان بار منفی از صفر تا حدود ۱۰۰ درصد متغیر است. پلی الکترولیت‌ها با توجه به نوع بار، به سه گروه آنیونی (پلیمرهایی با بار منفی)، کاتیونی (پلیمرهایی با بار مثبت) و غیریونی طبقه‌بندی می‌شوند [۱-۲].

پلی اکریل آمید (PAM) یکی از مهم‌ترین پلی الکترولیت‌های محلول در آب است. همپلیمر اکریل آمید غیریونی است و در صورت حضور مونومرهای دیگر مانند آکریلات یا ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونات (AMPS) به پلیمرهای آنیونی و ۱،۴-دی متیل دی آلایل آمونیم اتانامین و ۱،۲-دی متیل-۵-وینیل پیریدینوم به پلیمرهای کاتیونی تبدیل می‌شود [۳].

پلی اکریل آمیدها ویژگی‌های با ارزشی مانند لخته‌سازی، قابلیت دستیابی به وزن‌های مولکولی زیاد، قیمت مناسب، انحلال پذیری در آب در شرایط مختلف، تنظیم وزن مولکولی و امکان ایجاد گروه‌های یونی را دارا هستند و به طور گسترده در زمینه‌های مختلف مهندسی و فناوری کاربرد پیدا کرده‌اند: - فرایندهای تصفیه آب (به عنوان منعقدکننده، کمک منعقدکننده و لخته‌ساز، افزایش‌دهنده سرعت ته‌نشینی مواد جامد معلق)

- صنعت نفت (به عنوان عامل کنترل‌کننده گرانیروی در ازدیاد برداشت نفت)

- کاغذسازی (بهبود کیفیت و مقاومت کاغذ)

- صنایع کشاورزی (عامل تثبیت خاک)

- صنایع معدنی (فراوری مواد معدنی و جداسازی ذرات و فلزات خاص)

- حفاری (مواد افزودنی سیال حفاری) [۴].

اما عمده‌ترین کاربرد پلیمرهای بر پایه پلی اکریل آمید در صنایع تصفیه آب و فاضلاب است. رشد جمعیت و کمبود منابع آب در دسترس و همچنین مسائل مرتبط با کیفیت منابع آب از چالش‌های مهم در فرایند توسعه است که باید مورد توجه قرار گیرد [۵]. از این رو در این پژوهش، در ابتدا به معرفی انواع مختلف پلی اکریل آمیدها، روش‌های تهیه آن‌ها و کاربرد در صنایع مختلف پرداخته می‌شود. سپس کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف و به ویژه تصفیه آب و فاضلاب بررسی شده، پارامترهای موثر به منظور دستیابی به آب باکیفیت معرفی می‌شوند.

## ۲ انواع پلی اکریل آمید

پلی اکریل آمیدها بر اساس بار موجود در ساختار به سه دسته آنیونی، کاتیونی و غیریونی تقسیم‌بندی می‌شوند که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

### ۲-۱ پلی اکریل آمید غیریونی

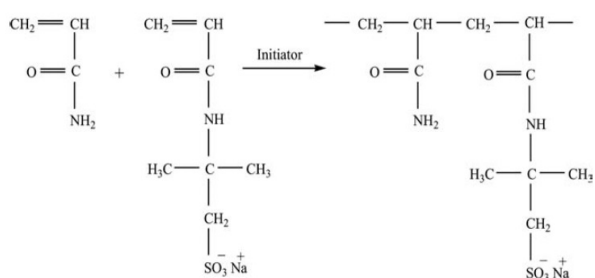
پلی اکریل آمیدهای غیریونی بر پایه پلیمر خالص بوده، پس از حل شدن در آب، دارای هیچ بار الکتریکی نیستند و محلولی با خاصیت باری خنثی ایجاد می‌کنند. به منظور سنتز این پلی الکترولیت‌ها از بسپارش اکریل آمید استفاده می‌شود. بسپارش اکریل آمید توسط آغازگرهای رادیکال آزاد مانند پراکسیدها، جفت‌های ردوکس و ترکیبات آزو انجام می‌شود. اما شروع‌کننده‌های الکتروشیمیایی، امواج فراصوت، شروع‌کننده‌های فتوشیمیایی، اشعه ماورا بنفش، اشعه رادیو ایزوتوپ، اشعه X، اشعه گاما، الکترون‌های شتابنده و تابش پرتو الکترون نیز برای سنتز PAM استفاده شده‌اند [۶]. نوع شروع‌کننده بر وزن مولکولی نهایی پلیمر موثر است. بسپارش حالت جامد اکریل آمید با اشعه، پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا تولید می‌کند. در این فرایند از واکنش اختتام توسط ماتریس بی حرکت ممانعت می‌شود. بنابراین، واکنش انتشار رادیکال‌ها به طور کامل انجام شده، پلیمری با وزن مولکولی بالا تولید می‌شود [۶-۷].

همچنین افزودن نمک‌های فلز قلیایی اسیدهای کلریدریک، سولفوریک یا فسفریک به منظور تثبیت pH در مقدار ۳ برای کاهش واکنش‌های انتقال، امکان دستیابی به وزن مولکولی بسیار بالا را فراهم می‌کند. پلی اکریل آمید پایدار نیز با تنظیم pH محلول در مقدار ۴/۵ و در حضور اتانول آمین یا فلز قلیایی، فلز قلیایی خاکی یا تیوسیانات آمونوم، سنتز می‌شود. علاوه بر این، در بسپارش اکریل آمید با اشعه گاما در محلول آبی، افزودن نمک‌هایی مانند  $\text{NaCl}$ ،  $\text{NaNO}_3$ ،  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{NaCO}_3$  باعث تولید پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا می‌شود [۶].

### ۲-۲ پلی اکریل آمید آنیونی

پلی اکریل آمیدهای آنیونی، پلی الکترولیت‌هایی هستند که در ساختار مولکولی خود، بار منفی دارند. کوپلیمرهای آنیونی اکریل آمید معمولاً حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیلات، سولفونات یا فسفونات هستند [۴]. این کوپلیمرها توسط هم‌بسپارش اکریل آمید با مونومرهای وینیلی حاوی گروه عاملی کربوکسیلات، سولفونات یا فسفونات یا از طریق اصلاح شیمیایی پلی اکریل آمید برای ورود این گروه‌های عاملی تهیه می‌شوند.



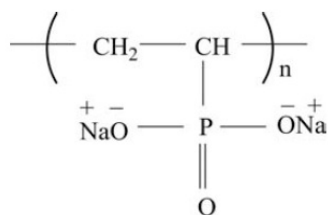


شکل ۲ فرایند هم‌بسپارش مونومر حاوی اسیدسولفونیک [۴].

آخرین در زمینه تصفیه آب است. به نظر می‌رسد که این پلیمرها در مناطق کنترل رسوب و چنگالش (Chelation) قابلیت استفاده دارند [۴]. ساختار شیمیایی پلی‌الکترولیت‌های حاوی فسفر در شکل ۳ نشان داده شده است.

### ۲-۳ پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی

پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی، پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا و حاوی بارهای مثبت هستند که به‌عنوان عوامل لخته‌ساز در شفاف‌سازی، رسوب‌گذاری و صافش استفاده می‌شوند. پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی خاصیت خود را مدیون تراکم و توزیع بارهای مثبت بر روی زنجیره‌های درشت مولکولی هستند که به‌شدت با ذرات معلق دارای بار منفی برهم‌کنش می‌دهند. از آنجا که بیشتر ذرات موجود در آب‌ها، پساب‌های طبیعی و تعلیقی‌های (Suspensions) صنعتی دارای بار منفی هستند، پلیمرهای کاتیونی در بسیاری از کاربردها از جمله تصفیه فاضلاب، کاغذسازی، فرآوری مواد معدنی و غیره مفید هستند. روش‌های سنتز پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی شامل هم‌بسپارش اکریل‌آمید با مونومر کاتیونی، اصلاح کاتیونی PAM و بسپارش پیوندی کاتیونی است. پلیمرهایی که از طریق روش‌های اصلاح کاتیونی سنتز می‌شوند، پلیمر کاتیونی با وزن مولکولی نسبتاً بالا حاصل می‌کنند، اما دارای پایداری ضعیف و قیمت بالا هستند. هم‌بسپارش پیوندی کاتیونی نیز منجر به سنتز پلیمرهایی با زمان انبارداری کوتاه، پایداری ضعیف و جرم مولکولی نسبی



شکل ۳ ساختار شیمیایی پلی‌الکترولیت‌های حاوی فسفر [۴].

### ۲-۲-۱ پلی‌الکترولیت‌های آنیونی حاوی کربوکسیل

پلی‌الکترولیت‌های آنیونی حاوی گروه‌های کربوکسیل مهم‌ترین گروه پلی‌الکترولیت‌های آنیونی هستند. پلی‌اکریل‌آمید جزئی از آب‌کافت (HPAM) پرکاربردترین پلیمر آنیونی متشکل از کوپلیمر خطی و با وزن مولکولی بالا است که از واحدهای مونومری اکریلات (آنیونی) و آکریل‌آمید (غیرآنیونی) تشکیل شده و دارای بار آنیونی متوسط است و کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارد. این پلیمر به یکی از دو روش زیر تهیه می‌شود: در روش اول، HPAM از طریق فرایند بسپارش و آب‌کافت هم‌زمان اکریل‌آمید به دست می‌آید. آماده‌سازی پلیمر از طریق واکنش یک مرحله‌ای انجام می‌شود که در آن بسپارش و آب‌کافت هم‌زمان انجام می‌شود. به منظور دستیابی به درجات مختلف آب‌کافت، نسبت‌های مختلف اکریل‌آمید و عامل‌های آب‌کافت قلیایی استفاده می‌شود و واکنش با افزودن یک آغازگر اکسایشی کاهشی متشکل از پرسولفات پتاسیم و بی‌سولفیت سدیم، آغاز می‌شود [۸]. ساختار شیمیایی پلی‌اکریل‌آمید جزئی آب‌کافت شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

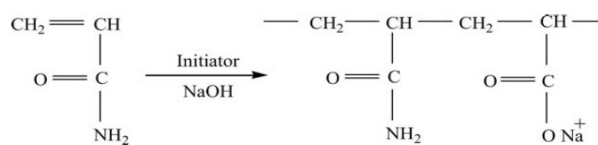
رویکرد دوم، شامل هم‌بسپارش اکریل‌آمید و سدیم‌اکریلات با سامانه ردوکس است که بسپارش رادیکال‌های آزاد را آغاز می‌کند. درجات مختلف آب‌کافت در کوپلیمر [اکریل‌آمید/اکریلات سدیم] با تغییر محتوای اکریلات مخلوط‌های مونومر به دست می‌آید [۹].

### ۲-۲-۲ پلی‌الکترولیت‌های آنیونی حاوی گوگرد

پلی‌اکریل‌آمید حاوی اتم‌های گوگرد از طریق بسپارش یا هم‌بسپارش مونومرهای حاوی اسیدسولفونیک سنتز می‌شود. روند هم‌بسپارش پلیمرهای سولفون در شکل ۲ به تصویر کشیده شده است. سولفومتیلاسیون پلی‌اکریل‌آمید روش دیگری برای وارد کردن گروه‌های عاملی سولفونات به داخل ساختار پلیمر است [۴].

### ۲-۲-۳ پلی‌الکترولیت‌های آنیونی حاوی فسفر

پلی‌الکترولیت‌های آنیونی حاوی فسفر از جمله پیشرفت‌های



شکل ۱ ساختار پلی‌اکریل‌آمید جزئی آب‌کافت شده [۴].

باقی مانده‌های معدنی مضر توسط محققان مختلف بررسی شده است [۱۴-۱۱، ۶]. حضور پلی‌الکترولیت‌ها، امکان بازیافت آب در فرایندهای صنعتی را فراهم می‌کند و بنابراین باعث صرفه‌جویی در مصرف آب در صنعت می‌شود.

آب آشامیدنی از طریق تصفیه آب‌های طبیعی (خام) تولید می‌شود تا بو، طعم، شکل ظاهری، گونه‌های خورنده و رسوبات را تا حد قابل قبولی کاهش دهد و به‌طور کلی، شامل حذف باکتری‌ها، ویروس‌ها، جلبک‌ها، مواد معدنی محلول، مواد آلی محلول و مواد جامد معلق از آب است. منعقدکننده‌های معدنی بر پایه آلومینیوم، آهن و کلسیم برای تصفیه آب آشامیدنی استفاده شده‌اند. آلوم، (سولفات آلومینیوم)، پرمصرف‌ترین منعقدکننده معدنی است. از معایب استفاده از منعقدکننده‌های معدنی نیاز به مقدار زیاد و همچنین محدودیت pH برای تشکیل رسوبات هیدروکسیدی است. این معایب باعث افزایش مواد جامد محلول در آب آشامیدنی نهایی می‌شود و همچنین ممکن است باعث ایجاد مشکلات خوردگی به ویژه با نمک‌های آهن شده، مقادیر فراوانی لجن به دلیل حضور رسوبات هیدروکسید فلزی تولید شود. پلی‌الکترولیت کاتیونی می‌تواند به‌طور کامل یا جزئی با ماده منعقدکننده معدنی جایگزین شود تا شفافیت لازم را در آب ایجاد کرده، از این طریق تشکیل لجن را به‌طور قابل توجهی کاهش دهد.

پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی می‌توانند در تصفیه آب، به‌عنوان ماده منعقدکننده اولیه یا کمک منعقدکننده، استفاده شوند. بیش‌تر ناخالصی‌های کلوئیدی و معلق در آب دارای بارهای سطحی منفی هستند و از اینرو پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی کاربرد فراوانی به این منظور دارند. پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی ناخالصی‌ها یا آلاینده‌ها را خنثی کرده و سپس توده‌های بزرگ‌تر را برای جداسازی سریع آب جامد از طریق رسوب‌گذاری، شناورسازی، سانتریفیوژ، صافش یا اسمز معکوس شکل می‌دهند [۱۵، ۱۳، ۱]. از طیف گسترده‌ای از پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی تجاری می‌توان برای از بین بردن آلودگی‌ها استفاده کرد. طبق استانداردهای سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، محتوای باقی مانده مونومر اکریل‌آمید در پلیمرهای مورد استفاده باید کم‌تر از ۰/۰۵ درصد باشد [۱۶].

پلی‌الکترولیت‌های آنیونی پلی‌اکریل‌آمید و کوپلیمرهای آن نیز به‌عنوان لخته‌ساز برای شفاف‌سازی آب وفاضلاب توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. چگالی بار و وزن مولکولی عامل‌های لخته‌ساز آنیونی دو عامل مهم در انتخاب شرایط بهینه از نقطه نظر کارایی و بهبود کیفیت آب در فرایند تصفیه هستند. پلی‌الکترولیت آنیونی با تعداد زیادی بار منفی در امتداد زنجیره

کم می‌شود. از اینرو این دو روش آماده‌سازی به‌طور گسترده‌ای در تولید صنعتی پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی استفاده نمی‌شود. مهم‌ترین روش تولید پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی، روش هم‌سپارش رادیکال‌های آزاد است. پلیمرهای حاصل از این روش عمدتاً کوپلیمر حاصل از مشتقات اکریل‌آمید و مونومرهای حاوی نمک آمونیوم چهارظرفیتی هستند. کوپلیمرهای تصادفی اکریل‌آمید و اکریلوئیلوکسی اتیل‌تری‌متیل‌کلرید آمونیوم با بارهای مثبت متفاوت (۵۰-۰٪) نیز نوع دیگری از پلیمرهای کاتیونی هستند که به‌طور انحصاری در صنعت آب استفاده می‌شوند [۱۱-۱۰].

### ۳ کاربردهای پلی‌اکریل‌آمیدها

جدول ۱ کاربرد پلی‌اکریل‌آمیدها را در کشورهای بزرگ جهان در صنایع مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این پلیمرها در درجه اول برای تصفیه آب و سپس در کاغذسازی، برداشت نفت و صنایع معدنی استفاده می‌شوند. بدیهی است که پلی‌اکریل‌آمید به‌عنوان عامل لخته‌ساز می‌تواند نقش مهمی در تأمین آب پاک، تصفیه آب و فاضلاب شهری، تصفیه آب صنعتی، و حتی آبیگری از لجن داشته باشد.

پلی‌اکریل‌آمیدها به‌عنوان مهم‌ترین کمک منعقدکننده معمولاً همراه با منعقدکننده‌های پلیمری معدنی مانند پلی‌آلومینیوم کلرید (PAC) و سولفات فریک پلیمری (PFS) در واحدهای تصفیه‌خانه آب لوله‌کشی و فاضلاب برای تصفیه منابع آلاینده استفاده می‌شوند که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند [۵].

### ۳-۱ تصفیه آب آشامیدنی

مصرف آب در جهان به‌طور مداوم در حال افزایش است و بدیهی است که این امر برای تأمین نیازهای جمعیت از اهمیت زیادی برخوردار است. کاربرد پلی‌اکریل‌آمیدها در تصفیه آب در بازیابی فلزات، ایزوتوپ‌های رادیواکتیو، فلزات سنگین و

جدول ۱ کاربردهای پلی‌اکریل‌آمیدها در صنایع مختلف [۵].

کشور	تصفیه آب	صنایع کاغذ	صنایع نفت	صنایع معدن	سایر
آمریکا	۶۰	۲۵	۰	۱۱	۴
اروپا	۴۵	۳۲	۱۲	۸	۳
ژاپن	۳۶	۴۵	۱۱	۴	۴
چین	۴۰	۱۵	۳۵	۵	۵

آن‌ها سه پلی‌الکترولیت بر پایه پلی‌اکریل‌آمید با وزن مولکولی مشابه و بار مختلف (کاتیونی، غیریونی و آنیونی) را مورد مطالعه قرار دادند و به این مهم دست یافتند که لخته‌ساز کاتیونی در رابطه با لجن ارائه‌شده به‌طور موثرتر عمل می‌کند. این گروه گزارش کردند که افزودن پلی‌الکترولیت می‌تواند تولید متان را افزایش دهد. قابل توجه است که پلی‌اکریل‌آمیدهای آنیونی به دلیل حضور پتانسیل منفی زیاد در زنجیره مولکولی، قابلیت تصفیه فاضلاب و به‌ویژه فاضلاب حاوی فلز را از طریق خنثی‌سازی الکتریکی دارند.

#### ۴ سازوکار عملکرد عامل منعقدکننده پلی‌اکریل‌آمید در تصفیه آب و فاضلاب

ذرات موجود در فازهای جامد/مایع را می‌توان از طریق سه سازوکار اصلی پل زدن پلیمر، خنثی‌سازی بار و جذب پلیمر که لخته‌سازی را تقویت می‌کنند، ناپایدار کرد. با توجه به وزن مولکولی و چگالی بار عوامل لخته‌ساز، استفاده هم‌زمان از یک، دو یا هر سه سازوکار منجر به تشکیل کلوخه در محلول می‌شود.

##### ۴-۱ جذب پلیمر

پلیمرها می‌توانند توسط چندین نوع سازوکار بر روی ذرات پراکنده جذب شوند. سازوکارهای جذب پلیمر به ماهیت نیروهای درگیر وابسته بوده، شامل پیوند هیدروژن، برهم‌کنش آب‌گریز، اتصالات یونی، برهم‌کنش الکترواستاتیکی و نیروهای وان‌دروالس است که در ادامه به‌طور مختصر شرح داده می‌شوند.

- پیوند هیدروژنی: گروه آمید موجود در پلیمرهای آنیونی بر پایه پلی‌اکریل‌آمید، گروهی قطبی است و توانایی ایجاد پیوندهای هیدروژن با گروه‌های حاوی اکسیژن، نیتروژن و فلئوئور را در راستای جذب ذرات دارد. همچنین گروه‌های آمید قطبی قادر به ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل اکسیدهای معدنی مانند سیلیس و آلومینا هستند.

- برهم‌کنش آب‌گریز: پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه اکریل‌آمید شامل دو قسمت قطبی و غیر قطبی، یعنی بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز است. بخش آب‌گریز پلیمر مسئول جذب ذرات غیر قطبی است. در واقع ذرات غیرقطبی در تعلیق‌های مایع/جامد توسط بخش آب‌گریز پلیمر آنیونی جذب می‌شوند.

- اتصالات یونی: پلی‌الکترولیت‌ها قادر به جذب شدن بر روی سطوحی با بار مشابه هستند، بنابراین در حضور برخی از یون‌های دو یا سه‌ظرفیتی، پلیمرهای آنیونی حاوی بارهای منفی می‌توانند در سطوح دارای بار منفی جذب شوند. به‌عنوان مثال، یون‌های کلسیم، منیزیم و آلومینیوم می‌توانند

پلیمر به‌منظور ناپایدار کردن محلول آبی با ذرات برهم‌کنش برقرار کرده، باعث شفاف‌سازی فاز جامد مایع می‌شود. این پلیمرهای آنیونی می‌توانند ذرات باردار مثبت را جذب کرده، با سازوکار خنثی‌سازی بار باعث ناپایداری ذرات شوند. پلی‌الکترولیت‌های آنیونی همچنین می‌توانند ذرات دارای بار منفی را با سازوکار پل زدن لخته‌کنند. اگرچه، در سازوکار پل زدن توسط پلیمر آنیونی، باید نیروهای دافعه بین بخش‌های آنیونی پلیمر و سطوح منفی ذرات کاهش یابد. برای غلبه بر نیروی دافعه الکتریکی و تقویت جذب، غلظت مشخصی از یون‌های فلزی دو ظرفیتی مانند کاتیون‌های کلسیم و منیزیم نقش مهمی را ایفا می‌کند؛ به‌طوری‌که به‌شیوه موثری نیروهای دلیل دافعه را به‌لین اثر غربالگری کاهش می‌دهد [۵].

##### ۳-۲ تصفیه فاضلاب

پساب‌های صنعتی و خانگی، انواع مختلف فاضلاب با آلاینده‌های مختلف ایجاد می‌کنند. یکی از آلاینده‌های مهمی که باید از جریان فاضلاب خارج شود، مواد مرتبط به رنگ و رنگ‌آمیزی است. حذف رنگ از جریان فاضلاب به منبع و ماهیت آن بستگی دارد. تصفیه فاضلاب با روش‌های شیمیایی، فیزیکی، فیزیکی و شیمیایی و زیستی انجام می‌شود. حذف رنگ با روش‌های شیمیایی مانند اکسایش با استفاده از مواد اکسیدکننده هیپوکلریت سدیم و پراکسید هیدروژن انجام می‌شود و روش گران‌قیمتی است. با این حال، حذف رنگ با روش‌های فیزیکی مانند جذب، در کاربردهای محدودی قابل اجرا است. گاهی روش فیزیکی در مرحله نهایی با روش‌های دیگر همراه می‌شود. این فرایند می‌تواند برای فاضلاب‌های مختلف از صنایع رنگرزی، کارخانه‌های نساجی، صنایع فرآوری مواد غذایی، تقطیر، خمیر کاغذ و غیره استفاده شود. به این روش، روش فیزیکی-شیمیایی گفته می‌شود [۱۷، ۱۸].

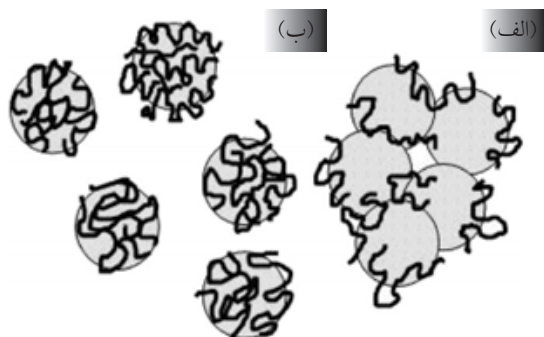
روش‌های زیستی نیز عمدتاً برای حذف مواد زیست‌فعال از پساب شهری و تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود. امروزه پلی‌الکترولیت‌ها نیز در برخی یا تمام مراحل رسوب‌گذاری تصفیه فاضلاب و آبگیری از لجن در کنار روش‌های نامبرده استفاده می‌شوند. لخته‌سازهای پلی‌الکترولیت به‌منظور افزایش سرعت رسوب‌گذاری، کاهش حجم آن و تولید گاززیستی به لجن اضافه می‌شوند. اگرچه کسر وزنی پلی‌الکترولیت‌ها در آبگیری لجن کم است، اما این مواد تأثیر عمده‌ای در کاهش حجم لجن دارند [۵].

چو و همکاران [۱۸] نقش لخته‌سازهای پلی‌الکترولیت را در کارایی هضم بی‌هوازی لجن فعال شده فاضلاب بررسی کردند.

پلیمرهای خطی با وزن مولکولی بالا، موثرترین پلیمرها برای پل زدن هستند و CD تأثیر زیادی در سازوکار پل زدن دارد. طرح واره‌ای از ذرات پل شده توسط پلیمر جذب شده در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. نیاز اساسی برای سازوکار پل زدن، وجود سطوح اشغال نشده روی سطح ذره برای اتصال بخش‌هایی از زنجیره‌های پلیمری جذب شده روی ذرات دیگر است. به این ترتیب که مقدار جذب شده باید محدود باشد، در غیر این صورت، سطوح ذرات چنان اشغال می‌شوند که مکان‌های جذب کافی در دسترس نیستند و ذرات مجدداً غیر پایدار می‌شوند (شکل ۴ (ب)). البته مقدار جذب شده نباید خیلی کم باشد، در غیر این صورت تماس‌های کافی برای سازوکار پل زنی ایجاد نخواهد شد.

#### ۴-۳ خنثی‌سازی بار

در بسیاری از موارد کاربردی، ذرات ناخالصی، بار منفی دارند و در این حالت، پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی موثرترین عامل لخته‌ساز هستند. در چنین سامانه‌هایی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک باعث جذب شدید و خنثی‌سازی سطح ذرات با عوامل لخته‌ساز می‌شوند. پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی به وسیله سازوکار خنثی‌سازی بار، ذرات دارای بار مخالف را جذب می‌کنند (شکل ۵). در مقابل، پلی‌الکترولیت‌های آنیونی با همان سازوکار بر روی ذرات دارای بار مثبت جذب می‌شوند. برهم‌کنش پلیمرهای باردار با ذرات دارای بار مخالف منجر به خنثی شدن بارهای آن‌ها و ناپایداری سامانه می‌شود. در فرایند خنثی‌سازی بار، بار سطحی ذرات کلونیدی خنثی می‌شود و ذرات می‌توانند به یکدیگر نزدیک شوند. بنابراین این احتمال وجود دارد که لخته شدن به سادگی در نتیجه کاهش بار سطحی ذرات و در نتیجه کاهش دافعه الکتریکی بین آن‌ها رخ دهد.



شکل ۴ (الف) سازوکار پل زدن و (ب) ناپایدار شدن زنجیره‌های پلیمر جذب شده [۱۰].

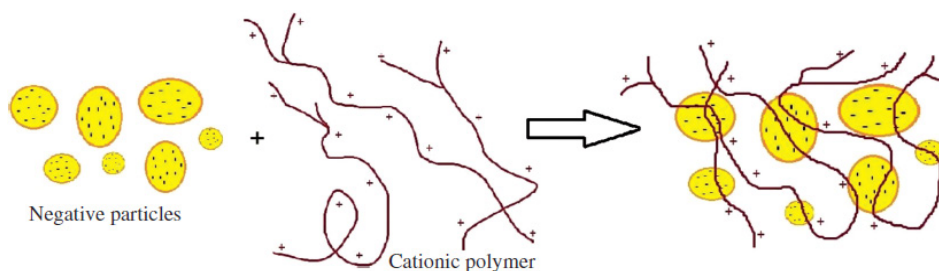
جذب پلی‌اکریل‌آمید آب‌کافت شده را بر روی ذرات با بار منفی تقویت کنند. این برهم‌کنش نتیجه پل زنی یون‌های دو یا سه‌ظرفیتی مثبت بین گروه‌های کربوکسیلات روی زنجیره‌های پلی‌اکریل‌آمید و مکان‌های آنیونی است. برهم‌کنش‌های اتصال یونی تأثیر شگرفی در فرایندهای لخته‌سازی مورد استفاده در کاربردهای صنعتی دارند.

- برهم‌کنش الکترواستاتیک: پلی‌الکترولیت‌ها بر روی ذرات یا سطوح با بار مخالف نیز از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک جذب می‌شوند، به این معنی که، پلیمرهای آنیونی با بارهای منفی با ذرات یا سطوح مثبت در تعلیقی، برهم‌کنش برقرار می‌کنند. بنابراین، انرژی جذب الکترواستاتیک نقش مهمی در تشکیل لخته‌های پلیمری دارد. با این حال، در این حالت، ظرفیت پلی‌الکترولیت برای جذب، بستگی به نوع و غلظت الکترولیت دارد. هنگامی که برهم‌کنش الکترواستاتیک، تنها برهم‌کنش قابل توجه است، تأثیر نمک می‌تواند مهم باشد. جذب پلی‌الکترولیت با افزایش غلظت نمک به دلیل اثر غربالگری نمک بین بخش‌های یونی زنجیر پلیمر و یون‌های حل شده، کاهش می‌یابد. با این حال، در مواردی که برهم‌کنش‌های بیش‌تر مانند پیوند هیدروژن یا جاذبه آب‌گریز وجود دارد، جذب پلی‌الکترولیت کم‌تر تحت تأثیر غلظت نمک است.

نیروهای وان‌دروالس: نیروهای وان‌دروالس نیروهای فیزیکی هستند که عمدتاً در بین همه مواد به صورت جاذبه وجود دارند. جاذبه وان‌دروالس به‌طور کلی تابعی از ترکیب مواد و قطبش‌پذیری مولکولی بوده، عمدتاً از نیروهای پراکندگی لاندن و برهم‌کنش‌های دو قطبی دو قطبی حاصل می‌شود [۵].

#### ۴-۲ سازوکار پل زدن

پلیمرهای کاتیونی، آنیونی و غیر یونی دارای تراکم بار کم و با وزن مولکولی بالا از طریق سازوکار پل زدن به‌عنوان لخته‌ساز در تصفیه آب عمل می‌کنند. پل زدن پلیمری شامل جذب بخش‌های کوچکی از زنجیره‌های پلیمری بر روی ذرات کلونید است. پل پلیمری سازوکار پایداری یا عدم پایداری را توصیف می‌کند که توسط آن درشت‌مولکول‌ها به ذرات مختلف متصل می‌شوند و به ترتیب باعث شناورسازی یا ایجاد کلوخه می‌شوند. پلیمر کاتیونی حاوی گروه‌های با بار مثبت می‌تواند با ذرات کلونیدی با بار منفی توسط سازوکار پل زدن برهم‌کنش داشته باشد و همچنین پلی‌الکترولیت دارای بار منفی با ذرات با بار مثبت برهم‌کنش ایجاد می‌کند. پل زنی ذرات کلونید توسط پلی‌الکترولیت با بار مخالف و وزن مولکولی بالا نشان‌دهنده انواع برهم‌کنش بین مواد با بارهای مختلف است [۱۰، ۱۱].



شکل ۵ سازوکار خنثی‌سازی بار [۱].

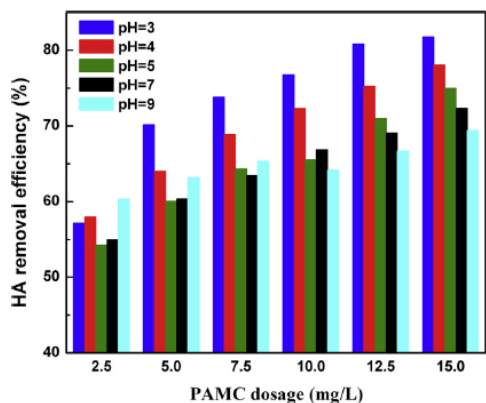
حذف HA به سرعت با افزایش مقدار PAMC در مقادیر کم تر از ۲ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافته، با افزایش بیش تر مقدار PAMC به آرامی بین ۵۶/۸ و ۸۰/۳ درصد افزایش می‌یابد. در حضور مقادیر کم PAMC، برخورد بین HA و پلی‌اکریل‌آمید برای از بین بردن پایداری بین مولکول‌های HA کافی نیست و منجر به بازده پایین تر می‌شود [۲۱]. برخوردها به سرعت با افزایش عامل لخته‌ساز افزایش می‌یابد و لخته‌های بیشتری تشکیل می‌شود. با این حال، مقدار بیش از حد PAMC باعث ایجاد اثر « قفس » می‌شود که از رشد لخته‌ها جلوگیری کرده، بازده ته‌نشینی را کاهش می‌دهد. بنابراین، سرعت حذف HA با افزایش بیش تر مقدار پلی‌الکترولیت کاهش می‌یابد [۲۰].

در شکل ۷، دو پلی‌اکریل‌آمید PAMC1 و PAMC2 با درجه کاتیونی متفاوت ۲۰ و ۴۰ درصد برای کارایی حذف HA مقایسه شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مقادیر برابر از دو عامل لخته‌ساز، PAMC2 بازده بالاتری از حذف HA را با مقدار بیشینه ۸۰/۷ درصد در مقایسه با ۶۲/۵ درصد نشان می‌دهد. دلیل احتمالی این امر، تراکم بار مثبت بیش تر در PAMC2 است که باعث افزایش میزان خنثی‌سازی بار بین عامل لخته‌ساز و ذرات کلوئیدی HA می‌شود و به طور آشکار

بررسی محققان نشان می‌دهد که لخته‌سازی مطلوب با مقادیر محدودی از پلی‌الکترولیت برای خنثی کردن بار ذرات یا برای ایجاد پتانسیل زتا نزدیک به صفر حاصل می‌شود [۱۹]. در سازوکار خنثی‌سازی بار، پلی‌الکترولیت‌های با CD زیاد به دلیل حضور بار بیش تر، موثرتر هستند. از آنجا که افزایش CD پلی‌الکترولیت باعث ایجاد برهم‌کنش‌های قوی تر می‌شود، بنابراین CD نقش مهم تری را نسبت به وزن مولکولی ایفا می‌کند و پلیمرهای با وزن مولکولی کم با تراکم بار بالا، به طور موثری ذرات باردار مخالف را در فازهای جامد-مایع جذب می‌کنند. از آنجا که در بسیاری از کاربردها، هر دو سازوکار خنثی‌سازی بار و پل زدن به طور همزمان فعال هستند، هر دو عامل CD و وزن مولکولی در فرایند جذب شرکت می‌کنند. بنابراین، ترکیبی از اثرات بار و وزن مولکولی برای ایجاد اثرات انعقادی و لخته‌ای بهتر نیاز است [۱۰،۱].

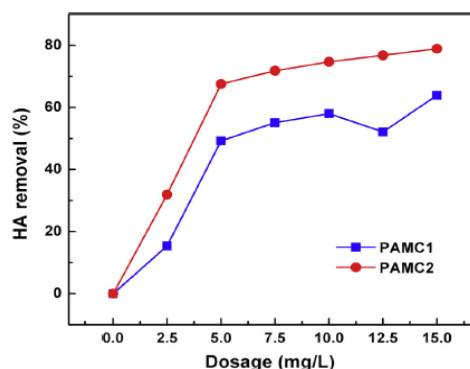
## ۵ عوامل موثر بر عملکرد پلی‌اکریل‌آمید در فرایند تصفیه آب

ما و همکاران [۲۰] عملکرد لخته‌سازی پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی با بار بالا را در تصفیه آب مورد بررسی قرار دادند و تأثیر عواملی مانند pH، مقدار پلی‌اکریل‌آمید (PAMC) و درجه کاتیونی را بر بازده تصفیه مطالعه کردند. شکل ۶ تأثیر pH بر بازده حذف هیومیک اسید (HA) با استفاده از عامل لخته‌ساز پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با کاهش pH، بازده حذف HA افزایش می‌یابد. دلیل این امر پروتونه شدن گروه آمین و ممانعت از آب‌کافت گروه‌های آمونوم چهارتایی موجود در زنجیره جانبی پلی‌اکریل‌آمید است [۲۰]. بنابراین، عملکرد لخته‌سازی از طریق خنثی‌سازی بار بین پلی‌الکترولیت کاتیونی و محلول منفی HA بهبود می‌یابد. علاوه بر این، همان‌طور که از شکل ۶ مشخص است، بازده حذف HA در مقادیر pH متفاوت، روند مشابهی را در تمام مقادیر پلی‌اکریل‌آمید نشان می‌دهد. به طوری که، بازده



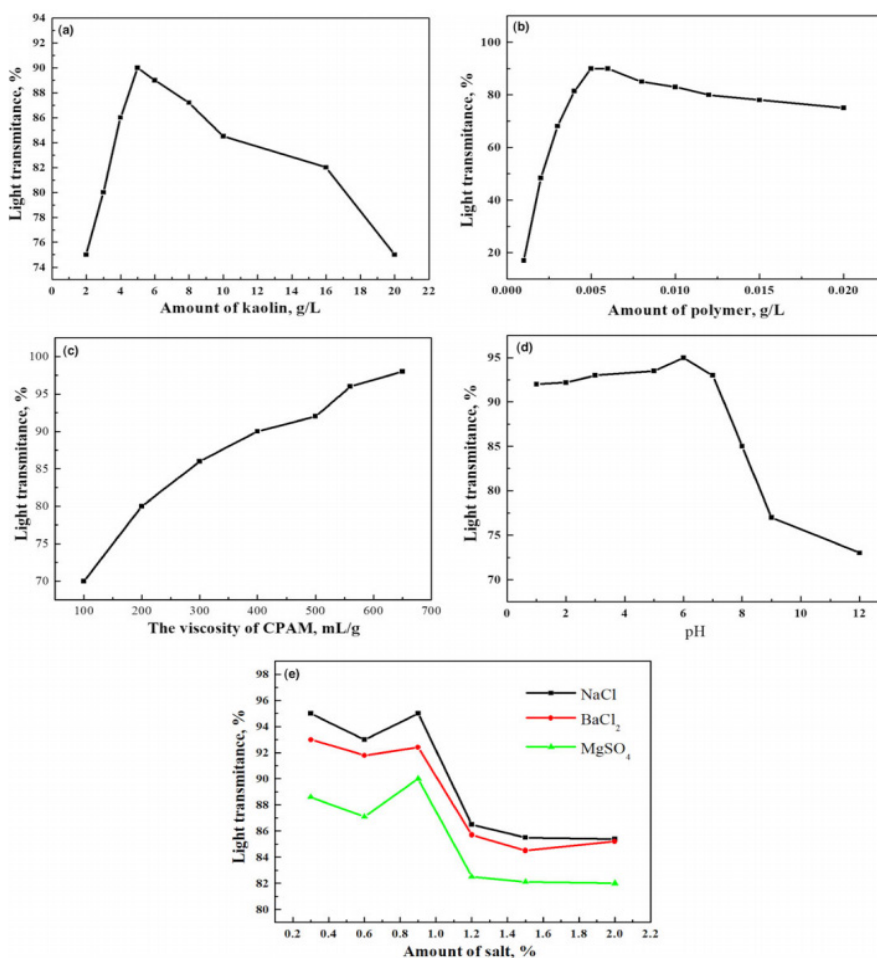
شکل ۶ تأثیر pH و مقدار پلی‌اکریل‌آمید بر بازده تصفیه [۲۰].

افزایش نسبت مونومر کاتیونی در بسپارش، عامل لخته‌ساز است. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که افزایش نامحدود نسبت مونومر کاتیونی باعث کاهش گرانروی ذاتی آن شده، اثر پل زدن بین PAMC و ذرات کلوئیدی را کاهش می‌دهد [۲۰، ۲۲]. تأثیر عوامل مقدار آلاینده کائولن، مقدار و گرانروی ذاتی لخته‌ساز، pH و غلظت نمک بر قابلیت تصفیه تعلیقه کائولن با استفاده از پلی‌اکریل‌امید کاتیونی CPAM توسط چنگ و همکاران [۲۳] بررسی شد (شکل ۸). همان‌طور که در شکل ۸(الف) مشاهده می‌شود، وقتی که غلظت کائولن کم‌تر از ۵ گرم در لیتر باشد، میزان عبورپذیری نور (T%) به عنوان معیاری از شفافیت آب با غلظت کائولن افزایش می‌یابد و به مقدار بیشینه ۹۰٪ در غلظت کائولن ۵ گرم در لیتر می‌رسد. اگر چه با افزایش بیش‌تر غلظت کائولن، مقادیر T% روند کاهشی پیدا می‌کند. شکل ۸(ب) تأثیر مقدار پلی‌اکریل‌امید را بر بازده تصفیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار T% تعلیقی

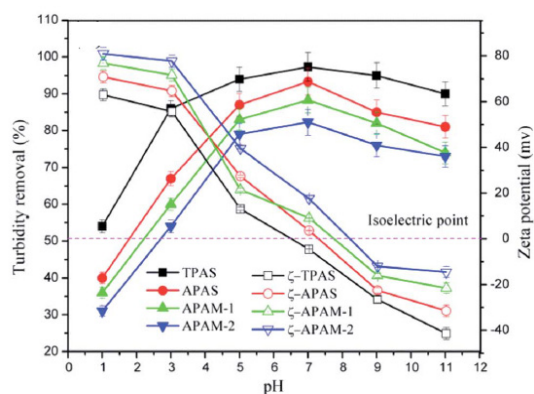


شکل ۷ تأثیر مقدار و میزان بار پلی‌اکترولیت بر بازده تصفیه [۲۰].

عملکرد لخته‌سازی را بهبود می‌بخشد. با این حال، این نتایج به معنای این نیست که هر چه درجه کاتیونی بالاتر باشد، بازده نیز بالاتر است. به‌طور کلی، روش موثر برای بهبود درجه کاتیونی،



شکل ۸ تأثیر (الف) غلظت کائولین، (ب) غلظت پلیمر، (ج) گرانروی پلیمر، (د) pH و (ه) مقدار نمک بر بازده تصفیه آب [۲۳].



شکل ۹ تأثیر pH و نوع پلی‌الکترولیت بر بازده تصفیه آب [۲۵].

خنثی‌سازی بار می‌شود.

فنگ و همکاران [۲۵] نوعی پلی‌اکریل‌آمید آنیونی با ساختار ریزقطعه‌ای را با استفاده از دو مونومر اکریل‌آمید، سدیم آلیل سولفونات و پلی (آلیل آمونیوم کلرید) به عنوان قالب و شروع کننده پرتو فرابنفش سنتز کرده، تأثیر مقدار پلی‌اکریل‌آمید آنیونی را بر میزان حذف کدورت (TR)، پتانسیل زتا و اندازه لخته بررسی کردند (شکل ۹). نتایج نشان داد که ریزقطعات آنیونی در کوپلیمر توانایی خنثی‌سازی و پل زدن را افزایش داده، عملکرد عالی در تصفیه آب با کدورت بالا نشان می‌دهند. بررسی‌ها نشان داد که میزان کدورت و اندازه لخته با افزایش مقدار کوپلیمر در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت، در حالی که پتانسیل زتا در تمام مقادیر بررسی شده روند کاهشی نشان داد. در محدوده مقادیر کم پلی‌اکریل‌آمید ( $0.8 \text{ mg/lit}^1$ )، با افزایش مقدار آن، کارایی خنثی‌سازی و جذب ذرات هماتیت باردار مثبت افزایش می‌یابد. در مقابل، افزایش بیشتر آن منجر به ایجاد اثر کیک و دافعه الکترواستاتیکی شده، بازده تصفیه را کاهش می‌دهد. نتایج شکل ۹ تأیید می‌کند که نمونه‌های ساخته شده بازده بالاتری نسبت به نمونه‌های تجاری APAM-1 و APAM-2 دارند و همچنین نمونه سنتز شده در حضور ماده قالب (TPAS) در مقایسه با نمونه بدون قالب عملکرد بهتری در تصفیه آب نشان می‌دهد.

## ۶ نتیجه‌گیری

پلی‌اکریل‌آمیدها و کوپلیمرهای آن، از مهم‌ترین و رایج‌ترین پلی‌الکترولیت‌های آلی لخته‌ساز هستند که کاربرد زیادی در صنایع مختلف از جمله صنایع تصفیه آب و فاضلاب دارند. در این فرایند عامل لخته‌ساز از طریق برهم‌کنش با ناخالصی

کائولن در ابتدا با افزایش مقدار پلی‌اکریل‌آمید به شدت تا مقدار بیشینه ۹۰٪ افزایش یافته، در ادامه به تدریج کاهش می‌یابد. تأثیر گرانروی ذاتی و اندازه مولکولی پلی‌اکریل‌آمید بر مقدار عبورپذیری نور در شکل ۸ (ج) نشان داده شده است. در محدوده مورد مطالعه، انتقال نور به تدریج افزایش می‌یابد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که هرچه وزن مولکولی CPAM بالاتر باشد، گرانروی محلول بالاتر و عملکرد لخته‌سازی بهتر است. pH عامل مهم دیگری است که بر خنثی‌سازی بار و عملکرد لخته‌سازی موثر است. همان‌طور که شکل ۸ (د) مشاهده می‌شود، CPAM در محیط اسیدی عملکرد لخته‌سازی بهتری دارد [۲۴] و توانایی لخته‌سازی تحت شرایط خنثی و قلیایی (pH: ۷-۱۲) به شدت کاهش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً بحث شد، خنثی‌سازی بار و پل زنی عوامل لخته‌ساز منجر به ایجاد لخته در تعلیق کائولن می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که پروتونه شدن گروه‌های  $\text{NH}_2$  در CPAM در  $\text{pH} < 7$  اتفاق می‌افتد، در نتیجه گروه‌های مثبتی از  $\text{NH}_3^+$  ایجاد می‌شود و خاصیت خنثی‌سازی بار را تقویت می‌کند. با توجه به غلظت بالاتر  $\text{H}^+$  در سامانه تحت شرایط اسیدی، بارهای مثبت بر روی CPAM یکدیگر را دفع می‌کند، که باعث ایجاد کشش بیش‌تر در ساختار زنجیره‌ای مولکول‌های بزرگ شده، موجب افزایش خنثی‌سازی بار و پل زنی می‌شود. با این حال، تحت شرایط قلیایی، گروه‌های آمیدی در CPAM آب‌کافت شده، گرانروی به سرعت کاهش می‌یابد و در نتیجه باعث کاهش پل زنی جذبی می‌شود. در این حالت، غلظت  $\text{OH}^-$  در سامانه افزایش می‌یابد، می‌تواند  $\text{NH}_4^+$  را در زنجیره مولکولی پلیمر خنثی کرده،  $\text{H}_2\text{O}$ ، تولید کند، بنابراین بار مثبت در زنجیره مولکولی کاهش می‌یابد و خنثی‌سازی الکتریکی را ضعیف می‌کند. در واقع کاهش هم‌زمان خنثی‌سازی بار و پل زنی جذبی، تأثیر لخته‌سازی را نامطلوب می‌کند.

همان‌طور که در شکل ۸ (ه) مشاهده می‌شود، افزودن نمک  $\text{NaCl}$ ،  $\text{BaCl}_2$  و  $\text{MgSO}_4$  بر اثر لخته‌سازی در تعلیقی کائولن موثر است. حضور نمک‌های  $\text{NaCl}$  و  $\text{BaCl}_2$  در غلظت کم‌تر از ۱٪، تأثیر مثبتی بر عملکرد لخته‌سازی دارد. با این حال، هنگامی که غلظت  $\text{NaCl}$  و  $\text{BaCl}_2$  بیش از ۱٪ شود، اثر لخته‌سازی غیرمطلوب می‌شود. زیرا در غلظت‌های پایین  $\text{NaCl}$  یا  $\text{BaCl}_2$ ، جذب بار مثبت خارجی بر روی کائولن بیش‌تر از اثر فشرده‌سازی آن بر روی زنجیره درشت‌مولکولی است. هنگامی که غلظت یون خارجی افزایش می‌یابد، زنجیره درشت‌مولکولی فشرده شده، بار مثبت در مولکول بزرگ با بار منفی خنثی می‌شود که منجر به ضعیف شدن اثر پل زدن و

در جداسازی ناخالصی‌های موجود در آب به ساختار شیمیایی، نوع بار و چگالی توزیع آن در زنجیره پلیمر، وزن مولکولی، نوع اختلاط و زمان آن، pH محلول، غلظت مواد آلاینده، حضور نمک و همچنین خصوصیات محلول بستگی دارد.

(پل‌سازی و خنثی‌سازی بار الکتریکی مواد موجود) باعث متراکم‌تر و حجیم‌تر شدن آن‌ها شده، با افزایش سرعت ته نشینی ذرات جامد، ناخالصی‌ها را از سامانه آبی حذف می‌کند. بررسی مطالعات انجام شده نشان داد که بازده پلی‌الکترولیت‌ها



## مراجع

- Rabiee A., Ershad-Langroudi A., Zeynali M.E., A Survey on Cationic Polyelectrolytes and Their Applications: Acrylamide Derivatives, *Review Chemical Engineering*, 31, 239–261, **2015**.
- Ma J., Shi J., Ding H., Zhu G., Fu K., Fu X., Synthesis of Cationic Polyacrylamide by Low-Pressure UV Initiation for Turbidity Water Flocculation, *Chemical Engineering Journal*, 312, 20–29, **2017**.
- Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydny L.R., Kumar M., Polyacrylamide Degradation and Its Implications in Environmental Systems, *NPJ Clean Water*, 1, 17, **2018**.
- Rabiee A., Acrylamide-Based Anionic Polyelectrolytes and Their Applications: A Survey, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 16, 111-119, **2010**
- Zheng H., Ma J., Ji F., Tang X., Chen W., Zhu J., Liao Y., Tan M., Synthesis and Application of Anionic Polyacrylamide in Water Treatment, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 7071-7074, **2013**.
- Siyam T., Development of Acrylamide Polymers for the Treatment of Waste Water, *Designed Monomers and Polymers*, 4, 107-168, **2001**.
- Fadner T.A., Morawetz H., Polymerization in the Crystalline State. I. Acrylamide, *Journal of Polymer Science*, 45, 475-501, **1960**.
- Rabiee A., Zeynali M.E., Baharvand H., Synthesis of High Molecular Weight Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Investigation on its Properties, *Iranian Polymer Journal*, 14, 603-608, **2005**.
- Zeynali M.E., Rabiee A., Baharvand H., Synthesis of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Investigation of Solution Properties (Viscosity Behaviour), *Iranian Polymer Journal*, 13, 479-484, **2004**.
- Boltoa B., Gregory G., Organic Polyelectrolytes in Water Treatment, *Water Research*, 41, 2301-2324, **2007**.
- Zheng H., Zhu J., Jiang Z., Ji F., Tan M., Sun Y., Miao S., Zheng X., Research on Preparation and Application of Dewatering Agents for Tailings Water Treatment, *Advanced Materials Research*, 414, 172-178, **2011**.
- Daifa M., Shmoeli E., Domb A.J., Enhanced Flocculation Activity of Polyacrylamide-Based Flocculant for Purification of Industrial Wastewater, *Polymer Advances Technology*, 30, 2636-2646, **2019**.
- Lee C.S., Robinson J., Chong M.F., A Review on Application of Flocculants in Wastewater Treatment, *Process Safety and Environment Protection*, 92, 489-508, **2014**.
- Ali M.A.M., Alsabagh A.M., Sabaa M., El-Salamony R.A., Mohamed R.R., Morsi R.E., Polyacrylamide Hybrid Nanocomposites Hydrogels for Efficient Water Treatment, *Iranian Polymer Journal*, 29, 455–466, **2020**.
- Wang L.K., Wang M.H., Kao J.F., Application and Determination of Organic Polymers, Water, *Air and Soil Pollution*, 9, 337–348, **1978**.
- Sojka R.E., Lentz RD. Reducing Furrow Irrigation Erosion with Polyacrylamide (PAM), *Journal of Production Agriculture*, 10, 47–52, **1997**.
- Gogate P.R., Pandit A.B., A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment: I. Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501–551, **2004**.
- Chu C.P., Lee D.J., Chang B.V., You C.H., Liao C.S., Tay J.H., Anaerobic Digestion of Polyelectrolyte Flocculated Waste Activated Sludge, *Chemosphere*, 53, 757–764, **2003**.
- Kleimann J., Gehin-Delval C., Auweter H., Borkovec M., Super-stoichiometric Charge Neutralization in Particle-Polyelectrolyte Systems, *Langmuir*, 21, 3688–3698, **2005**.
- Ma J., Shi J., Ding H., Zhu G., Fu K., Fu X., Synthesis of Cationic Polyacrylamide by Low-Pressure UV Initiation for Turbidity Water Flocculation, *Chemical Engineering Journal*, 312, 20–29, **2017**.
- Ma J.Y., Fu K., Shi J., Sun Y.J., Zhang X.X., Ding L., Ultraviolet-assisted Synthesis of Polyacrylamide-grafted Chitosan Nanoparticles and Flocculation Performance, *Carbohydrate Polymer*, 151, 565–575, **2016**.
- Guan Q.Q., Zheng H.L., Zhai J., Zhao C., Zheng X.K., Tang X.M., Effect of Template on Structure and Properties of Cationic Polyacrylamide: Characterization and Mechanism, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 5624–5635, **2014**.
- Cheng Z., Dong Z., Su M., Zhang Y., Wang Z., He P., Synthesis of Cationic Polyacrylamide Via Inverse Emulsion Polymerization Method for the Application in Water Treatment, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 56, 76-85, **2019**.
- Dharani M., Balasubramanian S., Synthesis and Characterization of Piperazinium Polyelectrolytes Carrying Hydrophobic

Functionalities: Effect of Counter Ion and Charge Density on Flocculation. *Journal of Macromolecules Science A.*, 52, 577–585, **2015**.

25. Feng L., Zheng H., Gao B., Zhang S., Zhao C., Zhou Y.,

Xu B., Fabricating an Anionic Polyacrylamide (Apam) with an Anionic Block Structure for High Turbidity Water Separation and Purification, *RSC Advances*, 7, 28918–28930, **2017**.

## واژه‌های کلیدی:

تولید افزایشی،  
چاپگر پنج بعدی،  
چاپگر سه بعدی،  
پلیمر

# مروری بر فرایند تولید افزایشی با چاپگرهای پنج بعدی و کاربرد آنها

شکوه دزیانیا، محمد آزادی\*، ستار محمدی اسفرجانی

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مکانیک

## چکیده ...

چاپ سه بعدی مدت زمان زیادی است که در زمینه‌های مختلف مهندسی، پزشکی، دندان پزشکی، هوافضا و دیگر صنایع مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. در حالی که صنعت تولید افزایشی همچنان در حال کشف چاپگرهای سه بعدی جدید، مواد نوین و کاربردهای جدید است، تحقیقات در مورد سایر فناوری‌ها نیز در حال انجام است. از جمله چاپ چهار بعدی که توانایی تغییر شکل اشیا چاپ شده سه بعدی را در طول زمان دارد. در واقع در چاپ چهار بعدی، بعد چهارم زمان است. محققان در دانشگاه‌ها نیز مفهوم چاپ پنج بعدی را ارائه داده‌اند. در این فناوری، چاپگر قابلیت ساخت قطعات را در پنج محور مختلف دارد. همچنین در صنایع پزشکی از چاپ پنج بعدی به عنوان بررسی تغییرات فیزیولوژیکی یاد شده است. با توجه به این که بیش از نیمی از قطعاتی که توسط روش ساخت افزایشی تولید می‌شوند، از پلیمرها ساخته شده‌اند، آگاهی از آخرین فناوری چاپگرها برای پژوهشگران این حوزه مفید خواهد بود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m\_azadi@semnan.ac.ir

## ۱ مقدمه

بروند [۱۰].

در حال حاضر، بیش از نیمی از قطعاتی که توسط روش ساخت افزایشی تولید می‌شوند از پلیمرها ساخته شده‌اند. مواد پلیمری مانند آکریلونیتریل بوتادی‌ان استایرن، پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌آمید و پلی‌کربنات و رزین‌های اپوکسی در فناوری چاپ سه‌بعدی بسیار کاربرد دارند [۱۱]. مواد پلیمری برای ساخت محرک‌های نرم (Soft Actuators) مورد استفاده قرار می‌گیرند. محرک‌های نرم به‌طور فزاینده‌ای برای انواع کاربردها از رباتیک تا پزشکی زیستی مورد نیاز هستند. کوریا و همکاران به تحقیق در مورد توسعه مواد قابل چاپ برای برنامه‌های محرک نرم بر اساس مایعات یونی (Ionic Liquids) و پلیمر فلئوئوره شده (Fluorinated)، پلی‌فلورید وینیلیدین (Polyvinylidene Fluoride: PVDF) پرداختند [۱۲].

مایعات یونی که دارای همان کاتیون-۱ (Cation)، بوتیل-۳ (Butyl)، متیل ایمیدازولیوم (Methylimidazolium) به اضافه آنیون‌های مختلف تری‌سیانومتانید (Tricyanomethanide)، دی‌سیانامید (Dicyanamide) و تیوسیانات (Thiocyanate) بودند، به ماتریس پلیمری پلی‌فلورید وینیلیدین در ۴۰ درصد وزنی اضافه شده‌اند و با روش نوشتن چاپ مستقیم پردازش می‌شود. پتانسیل مواد قابل چاپ توسعه به‌عنوان محرک‌های نرم به‌صورت آزمایشی نشان داده شده و به‌صورت نظری ارزیابی شده است [۱۲].

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی از محلول‌های مایعات یونی/فلورید وینیلیدین اجازه ایجاد ارتباط بین تنش برشی و گرانیروی را دارد، در حالی که رفتار نازک شدن برش مشاهده می‌شود. به‌طور مستقل از آنیون مایعات یون، مایعات یونی‌های

تا قرن بیستم فناوری چاپ بسیار محدود بود و مردم روی کاغذ می‌نوشتند که به فناوری چاپ دوبعدی معروف است. مفهوم چاپ سه‌بعدی اولین بار توسط چارلز هال (Charles Hall) در سال ۱۹۸۴ مطرح شد، مفهومی در دنیای تولید که شامل ساخت مستقیم اشیا در سه‌بعد است (شکل ۱) [۱]. در حالی که ایده چاپ سه‌بعدی مدت زمان زیادی وجود دارد، این فناوری هنوز هم برای بسیاری از مردم به خوبی درک نشده است. دلیل آن این است که هزینه‌های مربوط به تولید انبوه قطعات به کمک این فناوری بسیار گران است و هنوز هم مواردی وجود دارد که باعث می‌شود که تولید متداول این محصول، ممکن نباشد [۲]. با این حال این فناوری روزبه‌روز در حال گسترش و بهبود است.

چاپ چهاربعدی برای اولین بار در سال ۲۰۱۳ معرفی شد و بلافاصله توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی از جمله مواد هوشمند و تحقیقات زیست‌پزشکی، جلب کرد. چاپ چهاربعدی به‌عنوان چاپ سه‌بعدی در طول زمان تعریف می‌شود. در واقع در این فرایند، بعد چهارم زمان است. تفاوت عمده در مورد چاپ چهاربعدی نسبت به چاپ سه‌بعدی توانایی تغییر شکل قطعه در طول زمان است. در این فرایند با اعمال محرک خارجی مانند دما، نور یا سایر محرک‌های محیطی به قطعه تولید شده به روش سه‌بعدی، تغییر شکل در جسم حاصل می‌شود. چاپ چهاربعدی به انواع مختلف مواد و مدل‌های سه‌بعدی متکی است. این فناوری از مواد قابل برنامه‌ریزی که امکان تغییر شکل دارند استفاده می‌کند [۳-۴].

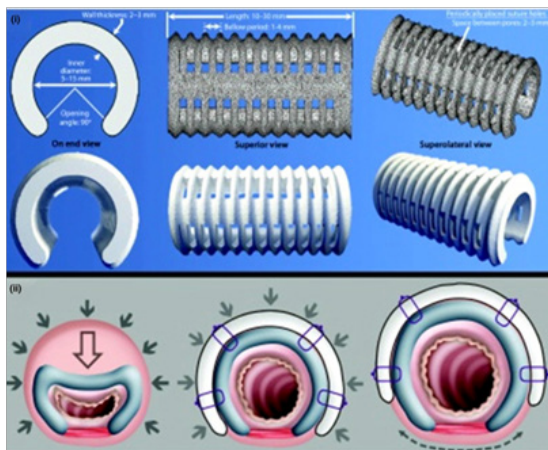
در سالیان گذشته از فناوری چاپگرهای سه‌بعدی و چهاربعدی در زمینه‌های پزشکی [۶]، رباتیک [۶]، صنعت دفاعی [۷]، صنعت اتومبیل [۸]، صنعت ساختمان [۸]، مواد کامپوزیتی [۹]، هوانوردی [۱۰] برای ساخت قطعات استفاده شده است. با توجه به این که از سال ۱۹۸۱ تا ۲۰۱۶ افزایش ۲۲۰ درصدی در تولید هواپیما وجود داشت، به دلیل افزایش ۴/۷ درصدی نرخ رشد سالانه تقاضای سفر، چشم‌انداز صنعت هواپیمایی، قابل توجه خواهد بود. رقابت آزاد بازار و فناوری، فرصت‌های بزرگی برای صنعت هوافضای جهانی فراهم می‌کند که در آن تقاضا برای هزینه‌های کم‌تر در تولید، سادگی در سرهم‌بندی در هر ساعت پرواز و ویژگی‌های آیرودینامیکی بهتر، به‌طور مداوم در حال افزایش است. فنون جدید چاپ چهاربعدی می‌توانند با به حداقل رساندن تعداد اجزا و زمان سرهم‌بندی از یک سو و از سوی دیگر، تغییر اساسی در فلسفه مباحث دینامیک محاسباتی (Computational Fluid Dynamics: CFD)، قدم به قدم پیش



(ب)

(الف)

شکل ۱ مدل‌های چاپ‌شده سه‌بعدی برای کاربرد پزشکی (الف) مجموعه چاپ سه‌بعدی و (ب) قلب چاپ‌شده سه‌بعدی [۵].



شکل ۲ نمونه‌ای از کاربرد پلیمرها برای بازسازی بافت و اندام برای کودک زیر یک سال با مشکل تنفسی [۱۵].

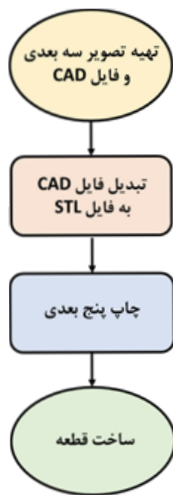
را در زمینه پزشکی، به ویژه با کاشتنی‌های پزشکی، ابزار و دستگاه‌های بهتر و هوشمند فراهم کند. اکنون پزشکان و محققان می‌توانند با فناوری چاپ چهاربعدی، خدمات بهتری به بیمار ارائه کنند [۱۳].

میان و همکاران به چاپ چهاربعدی مواد پلیمری برای بازسازی بافت و اندام پرداختند. در آن تحقیق، نمونه‌ای پلیمری برای بازسازی بافت و اندام برای یک کودک زیر یکسال با مشکل تنفسی، ساخته شد (شکل ۲). نمونه تولیدشده با بزرگ‌تر شدن بیمار تا سه سالگی در اندازه راه هوایی تغییرات ایجاد کرد و پس از آن که مجاری تنفسی بالغ قادر به عملکرد بودند، کاملاً تخریب شد. این پروژه نشان داد که قطعات تولید شده با چاپگرهای چهاربعدی، اگر طراحی لازم صورت گیرد، می‌توانند با رشد یا تغییر بافت‌ها سازگار شوند که این موضوع در کودکان حیاتی است. نتیجه تحقیق آن‌ها نشان داد که چاپ چهاربعدی ممکن است بستر جدیدی را برای مطالعات زیست پزشکی در مورد بافت‌ها و اندام‌های مصنوعی عملکردی فراهم کند. ویژگی‌های پیشرفته چاپ چهاربعدی و انبوه مورد انتظار در زمینه‌های تحقیقاتی کشف‌نشده، مسیری سریع برای توسعه با طیف گسترده‌ای از چاپ چندبعدی، نه تنها در قلمرو بازسازی بافت و اندام، بلکه در تمام زمینه‌های علم و فناوری است [۱۴-۱۵]. در تحقیقی روش ساخت سازه‌های کامپوزیتی با هندسه‌های پیچیده با استفاده از چاپ چهاربعدی کامپوزیت‌ها ارائه شده است. در چاپ چهاربعدی کامپوزیت‌ها، ساختارهای پیچیده بدون استفاده از قالب‌های پیچیده ساخته می‌شوند. لایه‌های مسطح کامپوزیت‌ها روی قالب تخت رسوب می‌کنند. با استفاده از ناهمسانگردی ترتیب قرار دادن ورقه‌ها، بعد از پخت و سرد

درگیر منجر به تغییر در مورفولوژی نمونه مربوط به تشکیل اسفرولیت‌های قابل توجهی کوچکتر از فلوراید وینیلیدین با مرزهای کاملاً مشخص و افزایش محتوای فاز  $\beta$  برقی و درجه تبلور پلیمر می‌شود. اختلاط مایعات یونی در ماتریس فلورید وینیلیدین باعث اثر پلاستیک‌سازی مکانیکی می‌شود. حداکثر هدایت یونی  $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  برای کامپوزیت [متیل ایمیدازولیوم]، [دی-سیانامید]/هگزافلوروفسفات ۱-بوتیل-۳-متیل مییدازولیوم (1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluoro-Rophosphate: Bmim) به دست آمده است. پتانسیل مواد قابل چاپ قابل توسعه به عنوان محرک‌های نرم به صورت آزمایشی نشان داده شده و به صورت نظری ارزیابی شده است، بالاترین جابجایی  $1/10$  میلی‌متر در ولتاژ اعمال شده  $4 \text{ Vpp}$  برای [متیل ایمیدازولیوم]، [دی-سیانامید]/هگزافلوروفسفات ۱-بوتیل-۳-متیل مییدازولیوم (Bmim) به دست می‌آید. سرانجام، اجرای یک میکروگیرنده چاپی، پتانسیل مواد را برای کاربردها نشان می‌دهد [۱۲].

مواد کامپوزیت یا تقویت‌شده، به ویژه در کلاس پلیمرها، به دلیل برتری‌های فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و ساختاری، در حال تبدیل شدن به مواد برجسته برای طیف متنوعی از ابزارهای مهندسی و علمی هستند. در واقع، اعتبار اصلی برای تصدیق کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری (Polymer Matrix Composite: PMC) به انواع مختلف تقویت‌کننده‌های طبیعی و مصنوعی اختصاص دارد که منجر به شیمی خوب سطحی می‌شود. با این حال، چالش‌های ذاتی فناوری‌های سنتی تولید، همیشه محدودیت‌هایی را در توسعه کامپوزیت‌های ماتریس پلیمرهای خاص برنامه ایجاد می‌کنند. با تکامل فناوری‌های چاپ سه بعدی این معضل قابل حل است. فناوری‌های چاپ سه بعدی قادر به تولید نمونه شکل‌های تقریباً خالص و با دقت بالا هستند [۹].

در مروری که بر روی ۱۷۱ مقاله تحقیقاتی درباره چاپ سه بعدی و چهاربعدی و از آن جمله ۱۳ مقاله تحقیقاتی درباره چاپ چهاربعدی در حوزه پزشکی انجام شد نشان داد چاپ چهاربعدی مزایایی را برای پزشکان به ویژه در مناطقی که تحت پوشش فناوری‌های چاپ سه بعدی نیستند، فراهم می‌کند. چاپ چهاربعدی با افزودن هوشمند لایه به لایه از طریق داده‌های طراحی با کمک رایانه (Computer-Aided Design: CAD)، به ایجاد شی فیزیکی سه بعدی کمک می‌کند. این فناوری یک بعد از تغییر و تحول در طول زمان به ماده اضافه می‌کند که محصولات چاپی به عواملی مانند دما، رطوبت، زمان و غیره حساس می‌شوند. این فناوری می‌تواند پشتیبانی گسترده‌ای

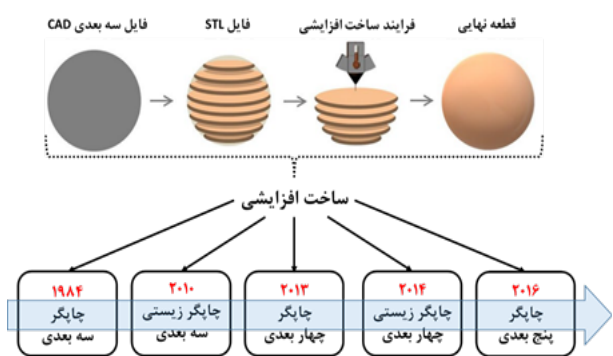


شکل ۵ روند چاپ پنج بعدی.

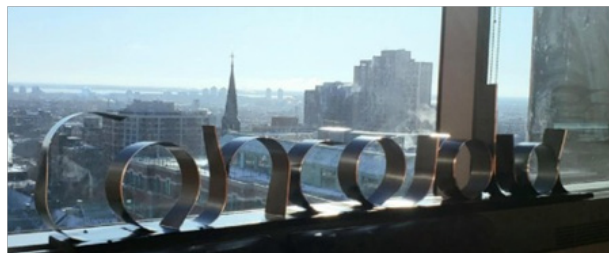
افشانک توانایی تولید لایه‌های منحنی به جای لایه‌های مسطح در چاپ سه بعدی را داشته باشند [۱۷]. شکل ۴ محورهای چاپگر پنج بعدی را نشان می‌دهد.

مراحل کار با دستگاه‌های چاپگر پنج بعدی همانند چاپگر سه بعدی است. به نحوی که ابتدا فایل CAD از قطعه مورد نظر تهیه می‌شود. این فایل را می‌توان از طریق انواع اسکنرهای سه بعدی یا سی تی اسکنرها در موارد پزشکی نیز به دست آورد. سپس فایل STL از این فایل تهیه شده و به دستگاه چاپگر ارسال می‌شود. سپس دستگاه شروع به ساخت قطعه می‌کند. فلوجارت استفاده از دستگاه در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل ۶ روند تکامل تولید افزایشی در طول زمان و طرح‌واره‌ای از فرایند ساخت نشان داده شده است.

به عنوان مثال، ساخت کلاه مقعر با چاپگرهای سه بعدی به مقدار زیادی مواد نگه‌دارنده (Support) نیاز دارد و طراحی آن بسیار پیچیده است. در حالی که چاپ پنج بعدی به دلیل



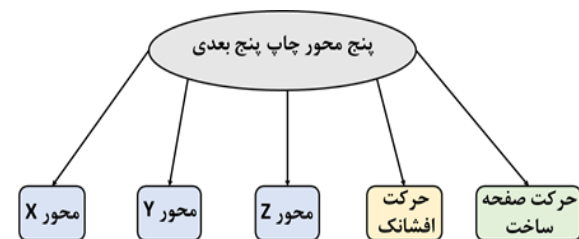
شکل ۶ روند تکامل تولید افزایشی و فرایند ساخت آن [۱۹].



شکل ۳ محورهای چاپگر پنج بعدی [۱۶].

شدن در دمای اتاق، ورقه‌های تخت منحنی می‌شوند. در آن تحقیق، تنظیمات پیچیده چند حرف در حروف الفبا با استفاده از روش چاپ چهاربعدی کامپوزیت‌ها ساخته شده است. به طور خاص، حروف A, I, D, R, N, O, C ساخته شده است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است این حروف، حروف اصلی کلمه CONCORDIA را تشکیل می‌دهند. ترتیب قرار دادن برای هر یک از حروف ارائه شده است [۱۶].

چاپ پنج بعدی شاخه جدیدی از تولید مواد افزایشی است. این فناوری در سال ۲۰۱۶ توسط دانشگاه‌های آمریکایی معرفی شد. در این فناوری، افشانک و صفحه ساخت جمعاً دارای پنج درجه آزادی هستند. در فناوری‌های چاپ سه بعدی حرکت در محورهای X, Y و Z منجر به تولید قطعه می‌شود. در این چاپگرها افشانک از لایه‌ای به لایه دیگر منتقل می‌شود و مقدار نازکی از فیلامنت اکستروژد شده رسوب می‌کند، در واقع قطعه به برش‌های مسطح تقسیم شده، سپس آن را چاپ می‌کند. این بدان معنی است که طراحی‌ها می‌توانند به شدت محدود شوند. درحالی که در چاپگرهای پنج بعدی علاوه بر حرکت در این سه راستا، حرکت چرخشی حول دو محور نیز وجود دارد. در واقع اشیاء در چاپ پنج بعدی برخلاف چاپ سه بعدی که چاپ یک جهته است، در محورها و زاویه‌های مختلف تولید می‌شوند و نوع جدیدی از چاپ را امکان‌پذیر می‌کند. در این فرایند هنگام ساخت قطعه، افشانک از پنج زاویه مختلف به اطراف حرکت می‌کند. این حرکات باعث می‌شود



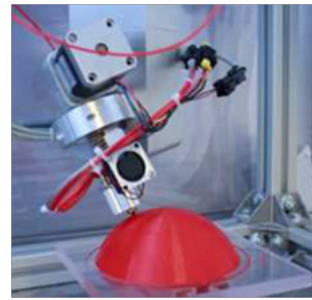
شکل ۴ محورهای چاپگر پنج بعدی [۱۸].

یکی دیگر از مزایای چاپ پنج بعدی تولید اجسام پیچیده و مستحکم تر نسبت به قطعات ساخته شده به روش سه بعدی است. چاپ سه بعدی شامل افزودن لایه های مسطح برای ساخت جسم است و احتمال وجود نقاط ضعف در آن است؛ به نحوی که اگر نیروهایی خلاف جهت لایه ها به جسم اعمال شود و لایه ها را تحت فشار قرار دهند، باعث جدایش لایه ها از یکدیگر می شوند. با استفاده از فناوری چاپ پنج بعدی و تولید لایه های منحنی شکل از این امر جلوگیری شده است. به عنوان مطالعه ای موردی در آزمایشگاه تحقیقاتی میتسویشی الکترونیک MERL، کلاهک های ساخته شده به روش سه بعدی و پنج بعدی تحت فشار قرار گرفتند. نتایج نشان داد کلاهک های چاپ شده سه بعدی فقط از عهده ۰/۱ مگاپاسکال برمی آیند و کلاهک های چاپ شده پنج بعدی قبل از شکستن ۳/۷ مگاپاسکال را تحمل می کنند. در نتیجه قطعات ساخته شده به روش پنج بعدی ۳ تا ۵ برابر قوی تر از اشیا ساخته شده به روش سه بعدی است [۲۳]. از دیگر مزایای چاپگرهای پنج بعدی می توان به برش فلزات نرم و مواد دیگر مانند نایلون اشاره کرد. همچنین از جواهرات در صنعت نمونه سازی خودرو می توان بهره مند شد [۲۰].

مزیت اصلی این فناوری ایجاد قطعه ای با لایه منحنی با مقاومت بهبود یافته است. مدل پنج بعدی چاپ شده امکان ساخت استخوان مصنوعی برای جراحی را فراهم می کند. از آن جا که استخوان های انسان صاف نیستند و دارای سطح منحنی هستند، بنابراین تولید استخوان های مصنوعی با چاپ پنج بعدی برای تأمین مقاومت عالی در این کاشتنی های استخوانی وجود دارد. چاپ سه بعدی در ساخت کاشت های پیچیده ارتوپدی منحنی، مناسب نیست؛ زیرا از لایه های مسطح استفاده می کند. نتایج آزمایش انجام شده نشان می دهد که اشیا چاپ شده پنج بعدی ۳ تا ۵ برابر قوی تر از شی چاپ شده سه بعدی هستند [۲۴].

### ۳ کاربرد چاپگرهای پنج بعدی

از چاپگرهای سه بعدی به منظور ساخت داربست استفاده می شود. اما چاپ سه بعدی در ساخت کاشت های پیچیده ارتوپدی منحنی، مناسب نیست؛ زیرا از لایه های مسطح استفاده می کنند. در جراحی ارتوپدی، کاشت های پیچیده و قوی که دارای سطوح خمیده هستند ضروری است. چاپ پنج بعدی، این کاشتنی های جراحی پیچیده را طبق عمل واقعی بیمار، چاپ می کنند و همچنین در برنامه ریزی جراحی، آموزش و یادگیری قابل استفاده است. بنابراین، چاپ پنج بعدی به راحتی می تواند ساختاری پیچیده و منحنی ایجاد کند؛ به نحوی که استحکام کافی را داشته باشد. پیش بینی می شود در آینده، مانند چاپ سه بعدی



شکل ۷ کلاه مقعر ساخته شده به روش چاپگر پنج بعدی [۲۰].

قابلیت چاپ لایه های منحنی، ساخت این نوع قطعات را آسان می کند. در شکل ۷ نمونه کلاه مقعر چاپ شده پنج بعدی نشان داده شده است. در این شکل به راحتی می توان فهمید که چگونه امکان ساخت با چاپگر سه بعدی وجود ندارد یا به سختی ممکن است [۲۰].

اثیری (Ethereal) و بنگالورو (Bengaluru) در هند، در چند سال گذشته در زمینه فناوری چاپ سه بعدی فعالیت می کنند. آن ها ایده مربوط به چاپگر پنج بعدی را پیدا کردند و توانستند اولین چاپگر پنج بعدی به نام Halo-5D را با موفقیت بسازند و بهترین جایزه CES2018 نوآوری را نیز کسب کنند. در شکل ۸ این دستگاه نشان داده شده است [۲۱].

### ۲ مزایای چاپگر پنج بعدی

طبیعت چاپ پنج بعدی ترکیبی از فنون افزایشی و کاهشی است [۲۲] و این بدین معناست که قطعات به کمک افزودن مواد به صورت لایه لایه به یکدیگر به نحوی ساخته می شوند که استفاده از مواد نگه دارنده کاهش می یابد. یکی از مزایای مهم این فناوری جدید استفاده از مواد ۲۵٪ کم تر در مقایسه با چاپ سه بعدی است [۱۸].



شکل ۸ چاپگر پنج بعدی Halo 5D.

#### ۴ معایب چاپگر پنج بعدی

محدودیت اصلی این فناوری هزینه اضافی دو محور، طراحی و ساخت آن است. همچنین برای راه اندازی این دستگاه به نرم افزار و سخت افزارهای دقیق نیاز است. محدودیت دیگر نیاز به منابع انسانی بسیار ماهر برای کار و نگه داری چاپگر است [۲۹].

#### ۵ چاپ چهار و پنج بعدی در صنایع پزشکی

در صنایع پزشکی از چاپگرهای سه بعدی به منظور مدل سازی آناتومیک برای موارد پیچیده جراحی، آموزش بیمار و دستیار (Residency) و برنامه ریزی تیم جراحی استفاده می شود. اکنون با اضافه کردن دو بعد دیگر، روند برنامه ریزی جراحی توسعه

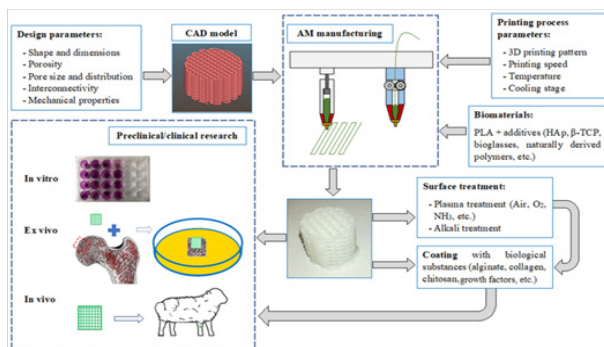
و چهار بعدی، این فناوری می تواند نوآوری مختل کننده ای در ارتوپدی ایجاد کند. این فناوری توانایی ساخت کاشتنی های پیچیده ای را دارد که نیازهای فوری پزشکی و ارتوپدی را برآورده می کند [۲۵].

علاوه بر این با استفاده از چاپگرهای پنج بعدی امکان ساخت استخوان و دندان های مصنوعی برای جراحی فراهم شده است. از آنجا که استخوان و دندان های انسان صاف نیستند و دارای سطح منحنی هستند، بنابراین لازم است استخوان و دندان های مصنوعی با چاپ پنج بعدی تولید شود تا ماده استحکام کافی را داشته باشد [۲۶-۲۷]. در جدول ۱ کاربرد چاپگرهای پنج بعدی در زمینه های مختلف بیان شده است [۲۸].

جدول ۱ کاربرد چاپگرهای پنج بعدی.

ردیف	کاربرد	توضیحات
۱	تجهیزات پزشکی	- تولید ابزار و تجهیزات پزشکی سفارشی با مقاومت بالا - تولید هر نوع ابزار یا تجهیزات منحنی مطابق با بیمار به کمک داده های CAD
۲	تجهیزات جراحی	- تولید تجهیزات جراحی با استحکام، ظاهر و دقت بهتر - برنامه ریزی جراحی، بررسی تغییرات و پاسخ به درمان در طول زمان و همچنین بررسی تغییرات فیزیولوژیکی
۳	داربست ها	- اندام های انسان به شکل هندسی نیستند. آن ها تا حدودی منحنی هستند. بنابراین، برای ساخت داربست های دقیق و متناسب، به قطعات منحنی نیاز داریم. - تولید هر نوع داربست با مقاومت بالا
۴	استخوان	- چاپ پنج بعدی به صاف شدن استخوان شکسته کمک می کند. - ایجاد کشش استخوان بر اساس میزان وزنی که گرفته شده
۵	لوله های پزشکی	- تولید لوله های پزشکی مانند لوله های مقطع جراحی با مقاومت بالاتر و طول عمر بیشتر
۶	صفحات نگه دارنده	- تولید صفحه نگه دارنده برای نگه داشتن محل شکستگی استخوان مانند مچ پا و زانو که استخوان های بزرگ تحریف کننده و فشرده وجود دارد.
۷	اتصال دهنده های پزشکی	- اتصال دهنده های پزشکی امکان تعامل بین کاشتنی های جراحی و بدن انسان را دارند. - خواص مکانیکی بهتر اتصال دهنده های پزشکی چاپ شده پنج بعدی
۸	اعضای مصنوعی	- پروتز وسیله ای مصنوعی است که جایگزین اعضای از دست رفته بدن در اثر بیماری، ضربه، تصادف و شرایط موجود در هنگام تولد می شود. - پروتزهای عمومی برای تحمل بار بدن انسان به مقاومت بالایی نیاز دارند. - تولید پروتزهای خاص بیمار با مقاومت بالا
۹	دریچه های قلب	- دریچه های قلب برای نگه داشتن حرکت خون در مسیر درست استفاده می شوند. - نتیجه قابل اطمینان با تولید دریچه های قلب چاپ شده توسط چاپگر پنج بعدی





شکل ۱۱ راهبردهای تولید بافت پلیمری با چاپگر سه بعدی و ارزیابی های خواص مدنظر [۳۱].

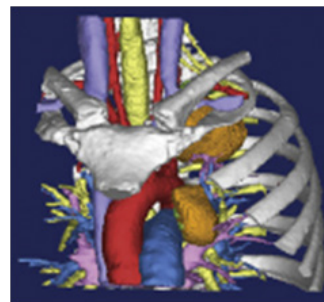
مشکی رنگ و جلا داده شده، نشان دهنده تومور در فرد بیمار است. چاپ مدل های پنج بعدی در بیماران مبتلا به تومورهای پیچیده، برنامه ریزی جراحی، انتخاب حاشیه برای برداشتن تومور، پیش بینی مشکلات احتمالی، آموزش دانشجویان و بیماران را تسهیل می کند. همچنین به کمک چاپ پنج بعدی می توان امکان ایجاد نمایشی ملموس از اثربخشی درمان در طول زمان (بعد چهارم) و فعالیت اندام ها (بعد پنجم) را بررسی کرد.

در پژوهشی دیگر به کمک سی تی اسکن بیمار، مدل سه بعدی انشعاب شریان محیطی استخوان ران به دست آمده، سپس به منظور بازسازی آن از دستگاه چاپگر پنج بعدی استفاده شده است [۲۹].

یکی از مواد پر کاربرد در صنایع پزشکی، پلیمر پلی لاکتیک اسید (PLA) است که می تواند با استفاده از دستگاه چاپگر سه بعدی با شکل های مختلف حتی پیچیده، همچون داربست (Scaffold)، تولید شود [۳۰]. برای دستیابی به خواص بیولوژیکی مدنظر در مهندسی بافت، گاهی از کامپوزیت سازی با زمینه پلیمری PLA استفاده می شود [۳۱]. در موارد پیشرفته تر، استفاده از طراحی یا به عبارت بهتر بهینه سازی توپولوژی، با هدف جایگزینی پلیمر طراحی شده و چاپ شده با بافت استخوان، کاربرد بیش تری دارد [۳۲-۳۳]. در این صورت، استفاده از فناوری چاپگرهای پنج بعدی، در مقایسه با چاپگرهای سه بعدی، کمک شایانی به ساخت ساختار مدنظر برای بافت، با هندسه پیچیده بهینه سازی شده، خواهد کرد. این گونه فرایندها و ارزیابی های بعدی برای دستیابی به خواص مورد نظر، در شکل ۱۱ آمده است.

## ۶ نتیجه گیری

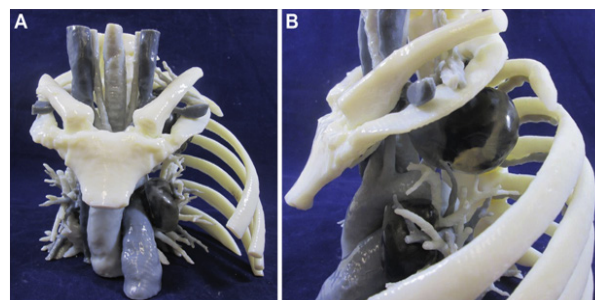
چاپ سه بعدی، فرایندی افزایشی است که دارای سه محور



شکل ۹ مدل آناتومیک قسمتی از بدن [۲۵].

داده شده است. چاپ پنج بعدی در صنایع پزشکی، مفهومی غیر از آن چه بیان شد، دارد. گنجاندن اطلاعات در مورد میزان پاسخ به درمان با گذشت زمان، بعد چهارم است. در واقع در این موارد نیز بعد چهارم همان زمان است اما بعد پنجم فعالیت فیزیولوژیک است. فعالیت فیزیولوژیک به معنی بررسی نحوه کارکرد اندام های مختلف بدن است.

به عنوان مثال، بیمار مبتلا به تومور قفسه سینه برای چاپ پنج بعدی انتخاب شد. در بیمار توصیف شده، قبل از شروع درمان، سی تی اسکن قفسه سینه با وضوح بالا انجام شد. سپس با استفاده از داده های تصویربرداری توالی یافته از سی تی اسکن، مدل آناتومیک سه بعدی و پنج بعدی آماده شده تا به تیم های جراحی اجازه دهد به طور مستقیم مزایای اطلاعات ارائه شده توسط چاپ پنج بعدی را ارزیابی و مقایسه کنند. آناتومی انتخابی شامل آئورت، عروق و رگ های ریوی، بزرگ سیاهرگ زبرین، دنده های فوقانی، جناغ، ستون فقرات، شبکه بازویی و ریشه های عصب فوقانی قفسه سینه بود. شکل ۹ نشان دهنده مدل آناتومیک به دست آمده، به منظور استفاده در چاپگر سه و پنج بعدی است. چاپگر مورد استفاده در این پژوهش از نوع استریولیتوگرافی (Stereo-lithography) است [۲۷]. در شکل ۱۰ نمونه چاپ شده، نشان داده شده است. قسمت



شکل ۱۰ مدل آناتومیک چاپ شده [۲۵].

ساخت قطعات پیچیده با سطح خمیده نیست. این اشکال چاپ چهاربعدی را می‌توان با چاپ پنج بعدی برطرف کرد. مفهوم تولید مواد افزایشی پنج بعدی چرخش سر افشانک و چرخش صفحه ساخت به منظور چاپ در ۵ محور مختلف است. چاپ پنج بعدی ۳ تا ۴ برابر قوی تر از چاپ سه بعدی و چهار بعدی است. در فناوری چاپ پنج بعدی، می‌توان سطح پیچیده منحنی را تولید کرد و کاربردهای آن عمدتاً در زمینه‌های مختلف مانند پزشکی، اتومبیل و هوافضا است.

$X$ ،  $Y$  و  $Z$  است. چاپ سه بعدی به زمان زیادی برای ساخت قطعات نیاز دارد و روند کندی دارد که تأثیر منفی روی این فناوری دارد. با پدیدار شدن چاپ چهاربعدی می‌توان بر این اشکالات غلبه کرد. در این فناوری، از مواد هوشمند استفاده شده که دارای خواص خود ترمیم است و بعد چهارم زمان است. بنابراین این فناوری می‌تواند شامل ۷۰ تا ۹۰ درصد در زمان چاپ صرفه‌جویی باشد [۳۴]. در همه زمینه‌ها مانند مد، رشته‌های پزشکی و اتومبیل اجزای پلیمر صنعتی قابل استفاده است. اشکال چاپ چهاربعدی این است که قادر به

## مراجع

- Eyers D.R., Potter A.T., Industrial Additive Manufacturing: A Manufacturing Systems Perspective, *Computers in Industry*, 92-93, 208-218, **2017**.
- Dezianian S., Study of Fatigue Behavior in Materials, Made from Additive Manufacturing Methods, BSc Thesis, Semnan University, Iran, **2020**
- Yuan Siang L., Wan Ting S., Lay Poh T., Yunlong W., Yuekun L., Huaqiong L., 4D Printing and Stimuli-Responsive Materials in Biomedical Applications, *Acta Biomaterialia*, 92, 19-36, **2019**.
- Gladman A.S., Matsumoto E.A., Nuzzo R.G., Mahadevan L., Lewis J.A., Biomimetic 4D Printing, *Nature Material*, 15, 413-418, **2016**.
- Quanjin M., Rejab M.R.M., Idris M.S., Kumar N.M., Abdullah M.H., Reddy G.R., Recent 3D and 4D Intelligent Printing Technologies: A Comparative Review and Future Perspective, *Procedia Computer Science*, 167, 1210-1219, **2020**.
- Somolinos C.S., 4D Printing: An Enabling Technology for Soft Robotics, *Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics*, **2020**.
- Pei E., Loh G.H., Technological Considerations For 4D Printing: An Overview, *Progress in Additive Manufacturing*, 3, 95-107, **2018**.
- Leiß S.K., Zhou J., Current Status of 4D Printing Technology and The Potential of Light-Reactive Smart Materials as 4D Printable Materials, *Virtual and Physical Prototyping*, 11, 249-262, **2016**.
- Singh S., Ramakrishna S., Berto F., 3D Printing of Polymer Composites: A Short Review, *Material Design & Processing Communications*, 2, 1-13, **2020**.
- Ntounoglou K., Stavropoulos P., Mourtzis D., 4D Printing Prospects for the Aerospace Industry: A Critical Review, *Procedia Manufacturing*, 18, 120-129, **2018**.
- Hadith Vakili A., Talebpour Z., Development of Separation Methods by Polymer Tools Made with a 3D Printer, *Iranian Journal of Research and Development of Polymer Technology*, 4, 5-18, **2020**.
- Correia D.M., Fernandes L.C., Pereira N., Barbosa J.C., Serra J.P., Pinto R.S., Costa C.M., Lanceros-Mendez S., All Printed Soft Actuators based on Ionic Liquid/Polymer Hybrid Materials, *Applied Materials Today*, 22, 100928, **2021**.
- Javaid H., Haleem A., 4D Printing Applications in Medical Field: A Brief Review, *Clinical Epidemiology and Global Health*, 7, 317-321, **2019**.
- Booth M.J., Schild V.R., Graham A.D., Olof S.N., Bayley, H., Light-Activated Communication in Synthetic Tissues, *Science Advances*, 4, 1-11, **2016**.
- Miao S., Castro N., Nowicki M., Xia L., Cui H., Zhou X., Lee S.J., Sarkar K., Vozzi G., Tabata Y., Fisher J., Zhand L.G., 4D Printing of Polymeric Materials for Tissue and Organ Regeneration, *Materials Today*, 20, 577-591, **2017**.
- Ho S.V., Rosca D.I., Formation of Letters in The Alphabet Using 4D Printing of Composites, *Materials Today Communications*, 25, 101115, **2020**.
- Abid H., Mohd J., 5D Printing and its Expected Applications in Orthopedics, *Journal of Clinical Orthopedics and Trauma*, 10, 809-810, **2019**.
- Abid H., Mohd J., Future Applications of Five-Dimensional Printing in Dentistry, *Current Medicine Research and Practice*, 9, 85-86, **2019**.
- Ghilan A., Chiriac A.P., Nita L.E., Rusu A.G., Neamtu I., Chiriac V.M., Trends in 3D Printing Processes for Biomedical Field: Opportunities and Challenges, *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 1345-1367, **2020**.
- Ravinder Reddy P., Anjani Devi P., Review on the Advancements to Additive Manufacturing-4D and 5D Printing, *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, 8, 397-402, **2018**.
- David J., Ethereal Machines wins CES 2018 'Best of Innovation' Award for its Halo Hybrid 5D Printer, <http://www.3ders.org/articles/20180111-ethereal-machines-wins-ces-2018-best-of-innovation-award-for-its-halo-hybrid-5d-printer.html>, **2018**
- Pramod K., Subarna R., Harsha H., Shweta B., Manish K., 4D and 5D Printing: Healthcare's New Edge, *3D Printing Technology in Nanomedicine*, 8, 143-163, **2019**.
- MERL, Mitsubishi Electric Research Laboratories, Gives 5D Printing a New Shot, [3D Printing from Scratch.com/2016/07/merl-gives-5d-printing-a-new-shot](http://3dprintingfromscratch.com/2016/07/merl-gives-5d-printing-a-new-shot), **2016**.
- Haleem A., Javaid M., Vaishya R., 5D Printing and Its Expected Applications in Orthopaedics, *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 10, 809-810, **2019**.
- Erin A., Jane S., Natalie E., Robert J., Robert Shen K., Mark S., Shanda H., From 3-Dimensional Printing to 5-Dimensional Printing: Enhancing Thoracic Surgical Planning and Resection of Complex Tumors, *The Annals of Thoracic Surgery*, 101, 1958-1962, **2016**.

26. Sathe G., Meet Ethereal Machine's Halo, a '5D Printer' That's Just Won the Best of Innovation CES 2018 Award, Gadgets 360 an NDTV Venture, <https://gadgets.ndtv.com/others/features/meet-ethereal-machines-halo-a-5d-printer-thats-justwon-the-best-of-innovation-ces-2018-award-1779765>, **2017**
27. Sadiq H.A., Pradeep P.P., Review on 4D and 5D Printing Technology, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 7, 744-751, **2020**.
28. Abid H., Mohd J., Expected Applications of Five-Dimensional (5D) Printing in the Medical Field, *Current Medicine Research and Practice*, 9, **2019**.
29. Foresti R., 5D Printing of Nano-laden Fibre Aerogel, *European Journal of Applied Engineering and Scientific Research*, 1, 16, **2020**.
30. Azadi M., Dadashi A., Dezianian S., Kianifar M., Tor-kaman, S., Chiyani M., High-Cycle Bending Fatigue Properties of Additive-Manufactured ABS and PLA Polymers Fabricated by Fused Deposition Modeling 3D-Printing, *Forces in Mechanics*, 3, 1-11, **2021**.
31. Donate R., Monzon M., Aleman-Dominguez M.E., Additive Manufacturing of PLA-Based Scaffolds Intended for Bone Regeneration and Strategies to Improve Their Biological Properties, *e-Polymers*, 20, 571-599, **2020**.
32. Genova T., Rato I., Carossa M., Motta C., Cavagnetto D., Mussano F., Advances on Bone Substitutes through 3D Bioprinting, *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 7012, **2020**.
33. Gregor A., Filova E., Novak M., Kronek J., Chlup H., Buzgo M., Blahnova V., Lukasova V., Bartos M., Necas A., Hosek J., Designing of PLA Scaffolds for Bone Tissue Replacement Fabricated by Ordinary Commercial 3D Printer, *Journal of Biological Engineering*, 11, 31, **2017**.
34. Prasansha R., Balasubramanian K., Breakthrough in the Printing Tactics for Stimuli-Responsive Materials: 4D Printing, *Chemical Engineering Journal*, 366, 264-304, **2019**.

## واژه‌های کلیدی:

پلیمر حساس به دما،  
مهندسی بافت،  
پلوگزامر

# مروری بر هیدروژل‌های تزریق‌پذیر حساس به دما: خصوصیات و کاربرد در مهندسی-بافت

منوچهر وثوقی<sup>۱\*</sup>، مهدی فرخی<sup>۲</sup>، شاهین بنکدار<sup>۳</sup>، آناهیتا دانشور<sup>۳</sup>

۱ تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی

۲ تهران، انستیتو پاستور ایران، بخش بانک سلولی

۳ تهران، دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

## چکیده ...

هیدروژل‌های تزریقی تخریب‌پذیر، به‌طور گسترده در زمینه‌های متنوع پزشکی دارویی از جمله تهیه زخم‌پوش‌ها، مهندسی بافت و تهیه محمل‌های رسانش دارو/سلول و عوامل رشد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بالاخص، طی دهه گذشته، کاربرد هیدروژل‌های تزریق‌پذیر حساس به دما، با توجه به ویژگی‌هایی از جمله انتقال فاز از حالت محلول به ژل در پاسخ به محرک خارجی، قابلیت شبیه‌سازی محیط ماتریس خارج سلولی به‌لحاظ ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و زیستی (برای سلول‌ها)، وجود مقادیر زیاد آب در ساختار، ایجاد بستری متخلخل برای کاشت و تکثیر سلول‌ها و قابلیت انطباق مناسب با نقص‌های نامنظم به‌عنوان روش درمان کم‌تهاجمی، توجه قابل‌ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده‌است. این سامانه‌های آب‌دوست پلیمری، پیش از استفاده، به‌صورت محلول آبی و سیال هستند؛ ولی پس از تزریق، تحت شرایط فیزیولوژیک، ضمن انتقال فاز به‌سرعت ژل می‌شوند. در این مقاله، ویژگی‌ها، مزایا و سازوکار ژل شدن هیدروژل‌های تزریق‌پذیر حساس به دما به‌طور خلاصه بیان شده، پس از مرور بخشی از مطالعات صورت گرفته در زمینه کاربردهای این سامانه‌ها در حوزه مهندسی بافت طی سال‌های اخیر، چالش‌های موجود در این حوزه مطرح می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Vosoughi@sharif.edu

## ۱ مقدمه

هیدروژل‌ها، شبکه سه‌بعدی از اتصالات عرضی پلیمرهای آب‌دوست‌اند و قابلیت حفظ مقادیر زیاد آب و حلال‌های زیستی در ساختارشان را دارند. این ساختارها، با قابلیت ذخیره و رهایش کنترل‌شده مولکول‌های زیستی و دارو، ضمن ایجاد سمیت حداقلی برای سلول‌ها، کاربرد گسترده‌ای در زمینه سامانه‌های دارورسانی، کشت بافت، طب ترمیمی و زخم‌بندها پیدا کرده‌اند [۱].

برای تهیه این ساختارها، گستره وسیعی از پلیمرهای طبیعی آب‌دوست آنیونی (هیالورونیک‌اسید، آلژینیک-اسید، کندرویتین‌سولفات، دکستران‌سولفات و پکتین)، کاتیونی (کیتوسان، پلی‌لازین)، خنثی (دکستران، آگاروز)، پلیمرهای دوگانه‌دوست (کلاژن، ژلاتین، کربوکسی‌متیل‌کیتین و فیبرین)، پلیمرهای سنتزی (پلی‌اتیلن‌گلیکول، پلی‌لاکتیک‌اسید، پلی‌کاپرولاکتام و...) یا تلفیقی از پلیمرهای سنتزی و طبیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هیدروژل‌ها، بر اساس فرایند ژل شدن به دو دسته ژل‌شونده در محیط زیستی به صورت درجا (In Situ) و ژل‌شونده در خارج از محیط زیستی (Ex Situ) تقسیم‌بندی می‌شوند. هیدروژل‌های درجا، تزریق‌پذیرند، به این معنا که در فاز آبی محلول و سیالند؛ اما پس از تزریق، تحت شرایط فیزیولوژیک به سرعت ژل می‌شوند [۲].

از جمله مزایای هیدروژل‌های تزریق‌پذیر می‌توان به موارد زیر اشاره کرد (۱) شکل‌پذیری داربست هیدروژلی متناسب با هندسه و شکل نقص ایجاد شده خصوصاً در بافت هدف با دسترسی محدود. (۲) غیرتهاجمی بودن این روش درمانی، منجر به تقلیل رنج و درد بیماران، ریسک عفونت، کوتاه شدن مدت زمان بستری و در نتیجه کاهش هزینه‌های درمانی خواهد شد (۳) ماهیت و ساختار این سامانه‌ها، امکان بارگذاری عوامل دارویی، سلول‌ها و مولکول‌های زیست‌فعال در فاز محلول را به دو روش پیش‌ترکیب (قبل از تزریق) یا ترکیب هم‌زمان با تزریق ضمن توزیع یکنواخت عوامل بارگذاری شده در ساختار نهایی داربست، به همراه خواهد داشت [۳].

## ۲ مولفه‌های ضروری در طراحی هیدروژل‌های تزریق‌پذیر

از جمله خصوصیات پلیمرهای مورد استفاده در سامانه‌های تزریق‌پذیر می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

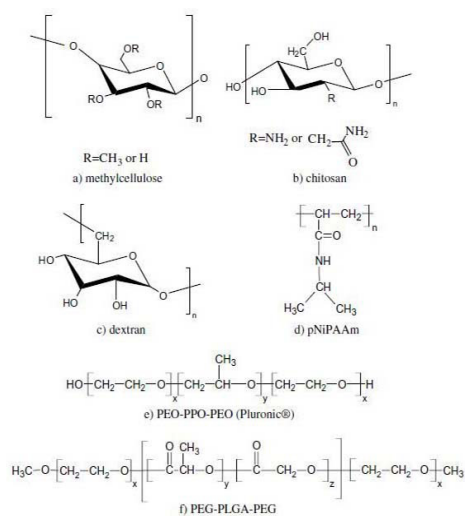
(۱) زیست‌تخریب‌پذیری: در حالت ایده‌آل باید نرخ تخریب‌پذیری داربست با نرخ ترمیم بافت جدید متناسب باشد که این موضوع بسته به نوع بافت هدف، مهندسی می‌شود.

تخریب هیدروژل‌ها و شکست پیوندها از طریق روش‌های آب‌کافت یا آنزیمی صورت می‌گیرد. هیدروژل‌های سنتزی عموماً به روش آب‌کافت تخریب می‌شوند؛ درحالی‌که سرعت تخریب در فرایند آنزیمی بستگی به تعداد جایگاه‌های با پیوند قابل شکست در ساختار داربست و مقدار آنزیم موجود در محیط دارد.

(۲) تزریق‌پذیری و عوامل موثر در ژل شدن: به منظور کاهش درد تزریق، از سوزن‌هایی با سرهای نازک استفاده می‌شود و لازم است محلول تزریق‌شونده، گرانیوی (Viscosity) کمی داشته باشد. غلظت اولیه درشت مولکول‌های به کاررفته به عنوان پیش‌ماده می‌تواند میزان تراکم اتصالات عرضی موجود در شبکه و در نتیجه گرانیوی کلی محلول را متأثر کند. ترکیب، غلظت آغازگر و وزن مولکولی اتصال‌دهنده عرضی به کاررفته نیز از جمله سایر موارد مهم در تعیین گرانیوی محلول است. علاوه بر این، نیروی لازم برای تزریق محلول متناسب با سرعت تزریق، اندازه سوزن و محل انجام تزریق تنظیم می‌شود. به منظور جلوگیری از آسیب بافت‌های مجاور بافت هدف و حفظ حیات سلول و گونه‌های زیست‌فعال موجود در محلول تزریق شده، لازم است فرایند ژل شدن در شرایط فیزیولوژیک انجام و از مصرف حلال‌های آلی سمی یا انجام واکنش در شرایط سخت پرهیز شود. علاوه بر این ضروری است داربست پس از تشکیل، چسبندگی خوبی با بافت اطراف محل تزریق داشته باشد و زمان ژل شدن باید متناسب با بافت هدف بهینه شود. طولانی یا کوتاه شدن زمان ژل شدن به ترتیب سبب نفوذ محلول تزریق شده به بافت اطراف محل تزریق یا کمبود زمان برای تزریق و در نتیجه ایجاد محدودیت در عملکرد جراح می‌شود.

(۳) زیست‌سازگاری و سمیت سلولی: معمولاً پلیمرهای با منشأ طبیعی زیست‌سازگاری مناسبی دارند؛ در حالی که استفاده از پلیمرهای سنتزی ممکن است سبب بروز پاسخ ایمنی شود. از این رو بررسی میزان سمیت سلولی اجزای تشکیل‌دهنده داربست از جمله مونومرهای سازنده، اتصال‌دهنده‌های عرضی، گروه‌های عاملی و آغازگرها ضروری است. به علاوه ضمن انجام واکنش‌های شیمیایی، احتمال تشکیل محصول جانبی یا نشت پیش‌ماده‌های واکنش‌نداده و اجزای تخریب‌شده ساختار داربست به بافت اطراف، مطرح است که این امر باعث تشدید سمیت سلولی می‌شود.

(۴) پاسخ سلولی: به منظور ایجاد حمایت مکانیکی کافی و تنظیم رفتار سلولی، مواد مورد استفاده در زمینه مهندسی بافت باید به خوبی، رفتار ماتریس خارج سلولی را همانندسازی کنند. متأسفانه به استثنای کلاژن، اکثر سلول‌ها، گیرنده سلولی مناسب



شکل ۱ ساختار شیمیایی برخی پلیمرهای حساس به دما [۴].

مشترک پلیمرهای حساس به دما، پارامتری به نام (CST) یا «دمای بحرانی محلول» (Critical Solution Temperature)، معرف دمایی است که محلول پلیمری با غلظت مشخص فرایند جدایش فاز به سمت ژل شدن را آغاز می‌کند. بر مبنای پارامتر CST دو نوع رفتار در ژل‌های حساس به دما مشاهده شده است. دسته اول رفتار (LCSTs: Lower Critical Solution Temperature) که در دمای پایین‌تر از دمای بحرانی، پلیمر در فاز محلول بوده و با افزایش دما، نامحلول و نهایتاً ژل می‌شود. دسته دوم رفتار (UCSTs: Upper Critical Solution Temperature) که در دمای بالاتر از دمای بحرانی پلیمرها محلولند و با کاهش دما فرایند تغییر فاز رخ می‌دهد [۵]. شکل ۲ طرح‌واره‌ای از نمودارهای انتقال فاز در پلیمرهای حساس به دما را نمایش می‌دهد [۶].

### ۲-۳ معرفی پلیمرهای LCST

رفتار LCST در پلیمرها، ناشی از برقراری نوعی تعادل ویژه بین بخش‌های آب‌دوست/آب‌گریز موجود در ساختار مونومرها و در حقیقت نشان‌دهنده توانایی پلیمر در تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب است. بر مبنای مطالعات گزارش شده، افزودن مونومرهای آب‌دوست و آب‌گریز به کوپلیمرها به ترتیب با افزایش و کاهش تعداد پیوندهای هیدروژنی، منجر به زیاد و کم شدن دمای انتقال فاز در محلول پلیمرهای LCST می‌شود [۷]. تنوع زیاد پلیمرهای LCST با دمای انتقال فاز نزدیک به دمای بدن انسان زمینه کاربرد آن‌ها در حوزه زیست‌دارویی را فراهم کرده است. در این بین، پلیمرهای چندبلوکی، ترکیبات

برای اتصال به پلیمرهای به کار رفته در تهیه هیدروژل‌ها را ندارند و چسبندگی سلولی با داربست کم است. برای رفع این مشکل، اتصال کووالان توالی پپتیدی یا پروتئین ماتریس خارج سلولی به زنجیره پلیمری روش متداولی است. توالی آرژینی گلی کیلاسهپارتیک اسید (RGD) پپتیدی رایج در مطالعات انجام شده با این روش است که از پروتئین ماتریس خارج سلولی (ECM) استخراج می‌شود.

۵) خواص مکانیکی و میزان تخلخل: عملکرد مکانیکی بهینه داربست در گرو کنترل پارامترهایی مثل خاصیت ارتجاعی، تراکم‌پذیری، رفتار گرانبوکشسان و استحکام کششی مواد تشکیل‌دهنده آن است. در مورد هیدروژل‌ها، این خصوصیات از استحکام زنجیره‌های پلیمری، ماهیت اتصال‌دهنده عرضی به کاررفته و دما و pH ژل شدن متأثر می‌شود. از سوی دیگر با افزایش درجه تخلخل، از سفتی داربست به‌طور مشهودی کاسته می‌شود. میزان فضاهای خالی موجود در داربست بر رشد سلولی، رگ‌زایی و تبادل مواد غذایی و ضایعات سلولی اثرگذار است. محلول‌های پلیمری پس از طی فرایندهای شیمیایی/فیزیکی ژل می‌شوند. در اتصال عرضی شیمیایی با استفاده از واکنش‌های نوری، آنزیمی، واکنش افزایش مایکل و... بین رشته‌های پلیمری پیوند کووالانسی ایجاد و میزان خواص مکانیکی ساختار ژل نهایی بهبود می‌یابد. در اتصال عرضی فیزیکی، ژل شدن ضمن برهم‌کنش‌های یونی، میزبان-مهمان یا در پاسخ به محرک‌هایی مثل تغییرات دما و pH رخ می‌دهد. از جمله مزایای این روش، عدم استفاده از کاتالیزور یا اتصال‌دهنده‌های عرضی سمی و انجام‌پذیر بودن واکنش در شرایط ملایم است [۲].

### ۳ معرفی هیدروژل‌های حساس به دما

هیدروژل‌های حساس به دما گروهی از هیدروژل‌های شبکه‌ای شونده به‌روش فیزیکی هستند که طی دهه‌های اخیر به دلیل سهولت استفاده و زمان کوتاه ژل شدن مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای حساس به دما با منشأ طبیعی (سلولز، کیتوسان، ژلاتین و مشتقات آن‌ها) یا منشأ سنتزی (پلی‌ان‌ایزوپروپیل‌اکریل‌آمید (pNIPAAm) و پلیمرهای چندبلوکی (Block Copolymers) شامل (PEO/PPO/PEO) (PEO/PCL/PEO)، و (PEG/PLGA/PEG) و... هستند. ساختار شیمیایی برخی از این ترکیبات در شکل ۱ مشاهده می‌شود [۴].

### ۳-۱ نمودارهای فاز

چگونگی تغییر فاز غلظت‌های مختلف محلول پلیمری متأثر از تغییرات دما، در قالب نمودارهای فاز مطالعه می‌شود. وجه

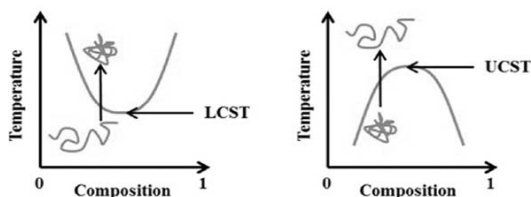
که در دمای بالاتر از دمای بحرانی به صورت محلول پایدار در حلال رفتار کنند چالش مهمی است. دمای انتقال فاز در این پلیمرها به شدت نسبت به شرایط محیط واکنش از جمله تغییر pH، حضور الکترولیت‌ها، قدرت یونی گونه‌ها و همچنین وزن مولکولی و غلظت پلیمر موجود در محلول، حساسیت نشان داده و رسیدن به رفتار پایدار حرارتی در این مواد دشوار است [۸]. ژلاتین شناخته شده ترین زیست پلیمر زیست سازگار، با رفتار UCST است. این پروتئین، شکل واسرشته (Denatured) کلاژن با دمای انتقال فاز در محدوده  $25-35^{\circ}\text{C}$  است. با توجه به پایین بودن پایداری حرارتی و مکانیکی این ترکیب و وفور گروه‌های عاملی با قابلیت اصلاح شیمیایی در ساختار آن، عموماً این ماده به صورت ترکیب با سایر پلیمرها به کار می‌رود تا دمای ژل شدن محلول به محدوده  $37^{\circ}\text{C}$  ارتقا یابد [۱۱]. آگاروز پلی‌ساکاریدی مستخرج از جلبک دریایی است که در محدوده دما  $30-40^{\circ}\text{C}$  از فاز محلول به ژل انتقال می‌یابد. دمای انتقال فاز متأثر از غلظت پلیمر موجود در محلول، وزن مولکولی پلیمر و ساختار آن تغییر می‌کند. این ترکیب خواص جالبی برای استفاده در چاپگرهای زیستی نشان داده و هیدروژل‌های آن در غلظت‌های پایین تهیه شده‌اند [۱۲].

#### ۴ سازوکار ژل شدن در سامانه‌های LCST

به‌طور کلی این سازوکار، مبتنی بر افزایش برهم‌کنش‌های آب‌گریز، فشردگی و درهم‌تنیدگی میسل‌ها و در نهایت رشد ساختارها در اثر جاذبه بخش‌های آب‌گریز نسبت به یکدیگر است. خصیصه مشترک پلیمرهای حساس به دما، وجود گروه‌های آب‌گریز متیل، اتیل، پروپیل و ... در ساختار آن‌هاست. به‌طورکلی، انواع برهم‌کنش‌های محتمل در محلول آبی پلیمرها شامل برهم‌کنش پلیمر-پلیمر، برهم‌کنش پلیمر-آب و برهم‌کنش مابین مولکول‌های آب می‌شود. در دمای کم‌تر از دمای LCST پلیمر محلول بوده، با افزایش دما و غلبه خاصیت آب‌گریزی، محلول ژل می‌شود. از دیدگاه ترمودینامیک، این تغییر انحلال‌پذیری با تغییر دما، با عبارت انرژی آزاد گیبس اختلال توضیح داده شده است. افزایش دمای محیط سبب منفی شدن انرژی آزاد سامانه و در نتیجه کاهش تمایل برهم‌کنش پلیمر-آب و افزایش برهم‌کنش مابین زنجیره‌های پلیمری می‌شود.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

در معادله ۱ منفی شدن تغییرات انرژی آزاد گیبس، ناشی از



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از نمودارهای انتقال فاز در پلیمرهای حساس به دما [۶]

pNiPAAm و مشتقات آن‌ها سهم بیشتری در پژوهش‌ها به خود اختصاص داده‌اند [۸].

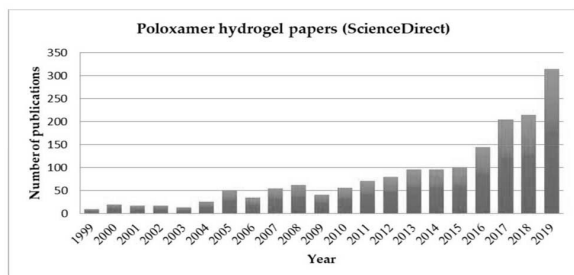
pNiPAAm دمای انتقال فاز در محدوده  $32^{\circ}\text{C}$  دارد و این دما به شدت به وزن مولکولی، ساختار پلیمر و حضور افزودنی‌هایی مثل نمک‌ها، فعال‌سطح‌ها و سایر حلال‌ها در محیط واکنش وابسته است. در محدوده دمای بالاتر از دمای انتقال فاز، بر اثر برهم‌کنش‌های آب‌گریز و تغییر شکل رشته‌های پلیمری از ساختار خطی به حلقوی و کروی محلول به تدریج کدر می‌شود [۵]. از آن‌جا که دمای بهینه سامانه‌های ره‌ایش دارو، در بازه دمایی  $37-42^{\circ}\text{C}$  تعریف شده استفاده از این نوع پلیمر، به‌تنهایی گزینه مناسبی برای کاربردهای دارورسانی نبوده و افزایش دمای ژل شدن با استفاده از اصلاح شیمیایی ساختار با پلیمرهای آب‌دوست، راهکار رایجی است [۹].

پلوگزامرها (Poloxamers) گروهی از پلیمرهای چندبلوکی غیریونی، متشکل از واحدهای PEO-PPO-PEO و از جمله پلیمرهای حساس به دما هستند. در اثر ایجاد تغییر در طول بخش آب‌دوست و آب‌گریز، وزن مولکولی و خواص پلیمر سنتزی تغییر می‌کند. درجه‌بندی‌های مختلفی از این ماده به صورت تجاری وجود دارد. محلول پلوگزامر، در غلظت‌های بالاتر از غلظت بحرانی میسلی شدن (Critical Micelle Concentration: CMC) و در دماهای بالاتر از دمای انتقال فاز، ژل می‌شود. این ساختارهای متنوع، کاربردهای گسترده‌ای در حوزه مهندسی بافت از جمله ترمیم بافت استخوان، ترمیم بافت عصبی، رگ‌زایی و ترمیم زخم پیدا کرده‌اند. علاوه بر این به دلیل سمیت کم به‌عنوان حاملی مناسب در سامانه‌های ژن و دارورسانی مطرح شده‌اند [۱۰].

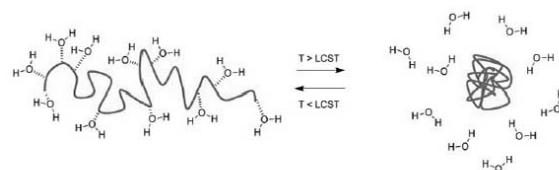
#### ۳-۳ معرفی پلیمرهای UCST

پلیمرهای UCST در مقایسه با LCST‌ها تنوع و سهم کم‌تری در زمینه مطالعات زیست‌دارویی دارند [۹]. اساساً تهیه پلیمرهایی





شکل ۴ مقالات چاپ شده با کلید واژه «هیدروژل‌های با پایه پلوگرام» در پایگاه داده‌ای Science Direct طی ۲۰ سال اخیر [۱۳].



شکل ۳ طرح‌واره‌ای از تغییر جهت گیری فضایی زنجیره پلیمر با رفتار LCST از حالت مارپیچ به کروی در اثر افزایش دما [۶].

از چالش برانگیزترین معضلات بالینی در زمینه ارتوپدی است [۱۴]. نبود سلول‌های پیش‌ساز و شبکه‌های عروقی در این بافت، ترمیم ذاتی آن را با محدودیت همراه کرده است. طی سالیان اخیر بررسی کاربرد احتمالی هیدروژل‌های تزریق‌پذیر در این زمینه برای بسیاری از پژوهشگران جالب توجه بوده است. گروه بنکدار و همکاران، داربست هیدروژلی نانوکامپوزیتی تزریق‌پذیری را طراحی کردند که در آن Pluronic F127 پس از عامل‌دار شدن با گروه‌های اسیدی به پلیمر کیتوسان، پیوند خورده و در ادامه این هم‌بسیار (Copolymer) با استفاده از (Genipin) با پروتئین کراتین به صورت شبکه هیدروژلی شبکه‌ای شده است و برای تقویت خواص مکانیکی این ساختار، نانوذرات (LAPONITE) استفاده شده است. مطابق با نتایج، اتصالات عرضی ساختار، شبکه هیدروژلی پایدار و همگن، با سختی قابل قبول ایجاد کرده که ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی آن، از جمله نسبت تورم، زیست‌تخریب‌پذیری و میزان تخلخل با تغییر غلظت و ترکیب اجزای مورد استفاده قابل تنظیم است. به طور مثال وجود نانوذرات (LP) در این ساختار، بدون ایجاد مشکل بقای سلولی در مطالعات برون‌تنی، مدول الاستیک و پایداری زیستی هیدروژل را ۶ برابر افزایش داده، این سامانه به طور بالقوه قابلیت استفاده در بازسازی بافت آسیب دیده را نشان می‌دهد [۱۵]. در مطالعه دیگری، هیدروژل‌های حساس به دما به عنوان داربست سه‌بعدی برای رشد و تکثیر سلول‌های غضروفی یا عاملی در جهت تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی به سمت تشکیل غضروف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این کار، سلول‌های استرومایی مغز استخوان (Bone Marrow Stromal Cells) در هیدروژل با ساختار PLGA-PEG-PLGA بارگذاری شد و بر اساس نتایج به دست آمده در بررسی برون‌تنی، افزایش بیان نشانگرهای غضروفی و محتوای گلیکوزآمینوگلیکان موید تمایز سلول‌های بنیادین به سمت تشکیل بافت غضروف است [۱۶].

بزرگ‌تر شدن سهم عبارت  $T\Delta S$  در مقایسه با میزان افزایش عبارت آنتالپی است. با افزایش دما و شکستن پیوندهای هیدروژنی مابین پلیمر و مولکول‌های آب، آنتروپی سامانه افزایش و انرژی آزاد گیبس آن منفی می‌شود و رشته‌های پلیمری نسبت به تشکیل ساختارهای میسلی متمایل می‌شوند. شایان‌گفتن است با کاهش دما به عنوان عامل محرک ژل شدن، تمام این سازوکار به صورت برگشت‌پذیر منجر به انتقال فاز ژل-محلول خواهد شد [۵-۶]. شکل ۳ طرح‌واره‌ای از این فرایند را به نمایش می‌گذارد [۶].

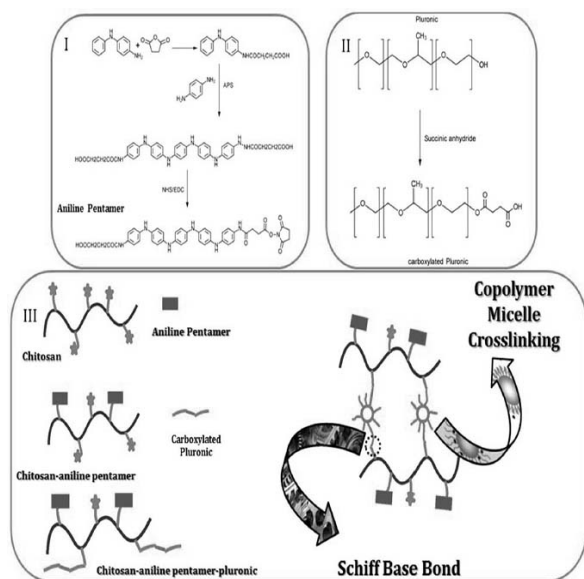
## ۵ کاربرد سامانه‌های حساس به دما در مهندسی بافت

برای دهه‌ها کاربرد پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر حساس به دما و نانوفناوری در سامانه‌های دارورسانی بررسی شده است. کاربرد هیدروژل‌های بر پایه پلوگرام در این حوزه از دهه ۱۹۷۰ آغاز شد، هرچند مقاومت کششی کم و مدول یانگ پایین این ساختارها کاربرد عملی آن‌ها را محدود می‌کند. اخیراً بازه متنوعی از روش‌های فرمول‌بندی پوشینه‌داری (Encapsulation) دارو و چگونگی برهم‌کنش این ساختارها با سدهای فیزیولوژیک منتشر شده که موضوع آن‌ها عمدتاً مرتبط با درمان سوختگی‌های پوستی، رهایش هورمون‌ها و پروتئین‌های کوتاه زنجیر، هپارین و داروهای ضدسرطان، ایدز و... است. شکل ۴ تعداد مقالات مرتبط با کاربردهای زیست‌دارویی هیدروژل‌های بر پایه پلوگرام طی بیست سال گذشته را نشان می‌دهد [۱۳]. در ادامه، بخشی از مطالعات انجام شده در زمینه کاربرد این هیدروژل‌ها در ترمیم بافت مورد بررسی قرار می‌گیرند [۱].

ترمیم بافت غضروف مفصلی و استخوان: غضروف مفصلی، بافت انعطاف‌پذیر و هم‌بندی است که در اثر عوامل مختلف مثل ضربه، جراحت، افزایش سن، بیماری یا ظهور توده‌های سرطانی دچار التهاب و آسیب‌دیدگی می‌شود و ترمیم آن یکی

عامل رشد (VEGF (Vascular Endothelial Growth Factor) عامل به‌عنوان موثرترین عامل در فرایند رگ‌زایی در ساختار هیدروژل بارگذاری شده است (شکل ۵). انتخاب کیتوسان در این طراحی به دلیل خواص ضد باکتریایی و تشابه رفتاری با خواص ماتریس خارج سلولی بوده، حضور آنیلین و Pluronic F127 به ترتیب، خاصیت رسانایی و تزریق پذیری را در ساختار القا می‌کند. وجود آنیلین در ساختار مذکور علاوه بر این که رهایش هوشمند دارو (در پاسخ به اعمال محرک الکتریکی) و کاهش پارامترهایی نظیر ظرفیت تورمی، نرخ تخریب پذیری و نرخ رهایش دارو را به همراه دارد، سبب افزایش زاویه تماس و افزایش زمان ژل شدن می‌شود. طبق مشاهدات، رهایش پایدار عامل رشد VEGF از ساختار هیدروژل تهیه شده، از لحاظ بافت‌شناختی عوارض ناشی از اسکمی مغزی را حدود ۷۰٪ نسبت به نمونه شاهد بهبود بخشیده است [۲۱].

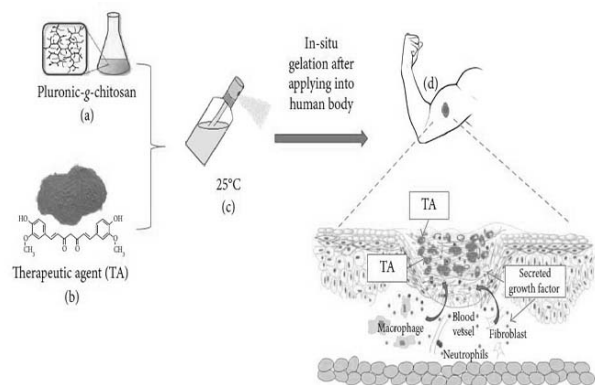
هیدروژل‌های هوشمند پپتیدی، سفتی (Stiffness) مشابه با بافت مغز داشته، هنگام تزریق به سامانه اعصاب مرکزی (CNS)، علاوه بر سمیت کم، یکنواختی قابل قبولی با بافت مغز نشان داده‌اند. در گزارش منتشر شده از تیم تحقیقاتی پتل،



شکل ۵ مسیر سنتز ساختار کیتوسان-آنیلین-پلوگزامر (۱) تهیه (AP) عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسیدی (۲) تهیه پلوگزامر عامل دار شده با سوکسنیک‌انیدرید (۳) واکنش گروه‌های اسیدی (AP) با آمین‌های موجود در کیتوسان و اتصال پلوگزامر فعال شده با CS-AP. در ادامه افزایش دما و ایجاد سامانه‌های خودآرا در پلوگزامر، سبب شبکه‌ای شدن ساختار می‌شود [۲۱].

شکل دهی و استفاده بهینه از داربست‌های از پیش ساخته، برای رفع نقص‌های استخوانی، امر دشواری است و ایده استفاده از هیدروژل‌های حساس به دما، با وجود ضعف خواص مکانیکی، مورد توجه قرار گرفته است [۱۷]. سلول‌های بنیادی مزانشیمی با منشأ دندانی، قابلیت تمایز به بافت دندانی، چربی و استخوانی را داشته، احتمالاً نسبت به سلول‌های بنیادی مزانشیمی مغز استخوان (hBMMSCs)، ظرفیت تمایز و تکثیر بهتری دارند. سلول‌های بنیادی پالپ دندان (DPSCs) به راحتی از محیط دهان قابل استخراج هستند و می‌توان آن‌ها را در نمونه‌های دور انداخته شده از بافت دندانی پیدا کرد. ترکیب این سلول‌ها با داربست با قابلیت حفظ بقای سلولی، بازسازی ترمیمی در حوزه دندان پزشکی را ممکن می‌سازد. در پژوهشی، قابلیت تمایز این دو نوع سلول بنیادی به صورت پوشینه‌دار در بستر هیدروژلی از Pluronic F127 ضمن مطالعات درون تنی بررسی و طبق نتایج مشخص شد این داربست اثر مثبتی در تکثیر و تمایز سلولی نشان داده. به علاوه، این پلیمر دارای مورفولوژی با شبکه متراکم لوله‌ای و شبکه‌ای است که به نفوذپذیری و حلالیت بالای آن کمک می‌کند [۱۸]. در گزارش دیگری، کامپوزیت تزریق پذیر هیدروژلی حاوی ذرات شیشه زیست فعال بر پایه بورات و نانوپودرهای پایه کربن برای استفاده در مهندسی بافت استخوان طراحی شده. بدین منظور، مخلوطی از کوپلیمر Pluronic F127 و ذرات شیشه زیست فعال B3 13-93 در اندازه‌های مختلف (۲/۳، ۱۴ و ۱۵۰ میکرومتر) در محیط آبی تهیه و قابلیت ژل شدن در جای آن‌ها از طریق اندازه‌گیری خواص رئولوژیک ضمن تغییر دما بررسی شد. همچنین گرانیروی این سامانه متأثر از وجود نانوپودر گرافن و نانولوله‌های کربنی افزایش یافته است. همه هیدروژل‌های مطالعه شده شار برشی مناسبی برای تزریق دارند و افزودن نانوذرات به ساختار، نرخ رهایش دارو از سامانه را بهبود بخشیده است [۱۹].

بازسازی نورون‌ها: هیپوکامپ (Hippocampus) بخشی از دستگاه لیمبیک مغز، مرکز یادگیری و حافظه است و به طور ذاتی نسبت به عارضه ایسکمی مغزی (Ischemic Defect)، ناشی از نرسیدن اکسیژن کافی به مغز آسیب پذیر است [۲۰]. گروه فرخی و همکاران، سامانه هیدروژلی سازگار با بافت مغز بر پایه پلوگزامر-کیتوسان/ آنیلین پنتامر (Pluronic-Chitosan/ Aniline Pentamer) طراحی کردند که به لحاظ ویژگی‌های الکتریکی، مکانیکی و الکتروشیمیایی تشابه قابل قبولی با بخش هیپوکامپ نشان داده‌است. در این طراحی گروه‌های عاملی آمین دار موجود در ساختار کیتوسان، با AP و Pluronic F127 عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید اصلاح و پس از آن



شکل ۶ هیدروژل نانوکامپوزیتی حامل کورکومین بر پایه کیتوسان پیوند خورده با پلوگرامر (nCur-CP) برای استفاده به عنوان زخم پوش در سوختگی‌های درجه ۲ و ۳ (a) سنتز کوپلیمر Chi-g-Plu از طریق اتصال Pluronic F127 با گروه‌های آمین کیتوسان (b) کورکومین به عنوان داروی ضد التهاب (c, d) کوپلیمر (nCur-CP) در فاز محلول در دمای محیط که پس از تماس با دمای بیولوژیک، ژل می‌شود [۲۶].

## ۶ جمع بندی و چالش‌های پیش رو

طی ده‌های گذشته، تلاش زیادی در جهت طراحی و بهینه‌سازی هیدروژل‌ها به منظور دست‌یابی به ساختاری با خواص قابل قبول صورت گرفته است هرچند، هنوز چالش‌های قابل توجه زیادی در این زمینه برای بررسی باقی مانده است که از جمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

هیدروژل‌های زیست تخریب‌پذیر غالباً بر پایه پلیمرهای استری هستند و در اثر تخریب، محصولات جانبی با گروه‌های عاملی اسیدی ایجاد می‌کنند و این امر منجر به کاهش موضعی pH، التهاب بافت‌های مجاور و در نتیجه آسیب به مولکول‌های زیست فعال بارگذاری شده در ساختار ژل می‌شود.

نرخ تخریب‌پذیری هیدروژل، عامل مهمی در کنترل نرخ رهایش مولکول‌های درمانی از آن است. بنابراین برای تأمین رهایش پیوسته این مولکول‌ها باید بین نرخ تخریب در توده و سطح هیدروژل تعادل برقرار شود. این امر از طریق کنترل ترکیب، میزان تبلور و توپولوژی پلیمرها انجام پذیر است [۲۷]. عدم کنترل بر رهایش اولیه و ناگهانی پروتئین‌ها، عامل‌های رشد و مولکول‌های RNA بارگذاری شده در ساختار ژل، سبب کاهش مدت زمان کارآمدی این سامانه‌های حامل می‌شود. بارگذاری مولکول‌های زیست سازگار در نانو ساختارها یا اتصال مستقیم آن‌ها به شبکه پلیمری از جمله راهکارهای توصیه شده در بهبود رهایش پیوسته مولکول‌هاست.

هیدروژل‌های بر پایه PEG-PLAL پوشینه‌دار شده با NGF و BDNF) به عنوان عامل نورون‌زای مشتق‌شده از مغز، رهایش پیوسته‌ای در بازه زمانی بین ۱۲-۱۸ روز داشته‌اند [۲۲]. بهبود و پیش‌گیری از باقی ماندن جای زخم (Scar): بافت پوست در بدن سطح وسیعی دارد و درمان سوختگی‌های پوستی یکی از اصلی‌ترین چالش‌ها در جراحات است. سوختگی‌های پوستی چهارمین دسته از آسیب دیدگی‌های رایجند که معمولاً در پی حوادث رانندگی، آتش‌سوزی و... ایجاد می‌شوند و به دلیل مقاومت باکتریایی، احتمال بروز عفونت، بروز عوارض جانبی و نهایتاً مرگ به طور جدی مطرح است [۲۳-۲۴]. همچنین، زخم‌های مزمن، به دلیل قلیایی بودن pH محیط، نرخ بازسازی کمی دارند. در این رابطه استفاده از آنتی‌بیوتیک‌ها در قالب سامانه‌های دارورسانی به عنوان گزینه درمانی مطلوب پیشنهاد شده است. در گزارشی زخم‌پوش حاوی عامل رشد EGF و نانوذرات حامل داروی ونکومايسن (Vancomycin) تهیه شدن در شبکه هیدروژل pNiPAAm تهیه شده است که علاوه بر خاصیت ترمیمی، خاصیت ضدباکتریایی نیز دارد. در این پروژه ابتدا نانوذرات فیروین ابریشم-سدیم آلزینات (SF-SANPs) به عنوان نانوذرات حساس به pH تهیه و سپس این ذرات به منظور کاهش عفونت باکتریایی با داروی ونکومايسن بارگذاری شده‌اند (SF-SANPs/VANCO). این نانوذرات به محلولی متشکل از پلیمر حساس به دمای pNiPAAm و عامل رشد EGF افزوده، پس از افزایش دما تا محدوده دمای بیولوژیک، سامانه هیدروژلی مورد نظر ایجاد می‌شود. کارکرد این زخم‌بند بر پوست موش‌ها، در موضع آلوده بررسی و مشخص شده نمونه‌های دارای VANCO و EGF، نرخ بهبود زخم و رگ‌زایی و بیان عامل رشد بتای بیش‌تری نسبت به نمونه کنترل داشته‌اند. به بیان دیگر، خواص مناسب فیزیکی-شیمیایی-سلولی این سامانه، منجر به تکثیر و رشد سلول‌های فیروبلاست و کاهش قابل توجه عفونت در موضع زخم شده است [۲۵]. طبق مطالعه‌ای از گروه دنگ، هیدروژل تزریق‌پذیر کامپوزیتی حساس به دما Chi-g-F127 (Chitosan-g-pluronic) حاوی کورکومین تهیه و عملکرد آن در درمان سوختگی‌های درجه ۲ و ۳ مطالعه شده. با واکنش نسبت وزنی بهینه پلوگرامر F127 با گروه‌های آمیدی کیتوسان کوپلیمر تولید و با کورکومین به عنوان داروی ضد التهاب طبیعی ترکیب می‌شود. این سامانه به سادگی پس از تماس با دمای بیولوژیک در موضع زخم تشکیل ژل شده، در برابر محدوده وسیعی از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی رفتار مناسب نشان می‌دهد (شکل ۶) [۲۶].

بالمقوه کم‌تهاجمی و جایگزینی برای روش‌های جراحی متداول مشهود است. در این مقاله هیدروژل‌های حساس به دما معرفی، مزایا و ویژگی‌های آن‌ها بیان و مواردی از کاربردهای اخیر آن‌ها در حوزه دارورسانی و مهندسی بافت مطرح شد. هنوز چالش‌ها و فرصت‌های پژوهشی فراوانی برای بهبود عملکرد و کاربردی کردن این ساختارها پیش‌روی پژوهشگران وجود دارد و پیشرفت در این حوزه در گرو داشتن درک واضح و صحیحی از رابطه ساختاری-رفتاری پلیمرها و شبکه‌های هیدروژلی هوشمند است. از جمله چالش‌های مطرح در کاربردی کردن این ترکیبات می‌توان به بهبود عواملی نظیر قابلیت زیست‌تخریب پذیری، خواص مکانیکی، زمان ژل شدن، بهبود برهم‌کنش بین پلیمر و مولکول‌های زیست‌فعال اشاره کرد. علاوه بر این، ویژگی‌های ذاتی مولکول‌های زیست‌سازگار و سهولت تأمین آن‌ها، منابع سلولی و فناوری‌های مورد نیاز در این زمینه، از جمله مهم‌ترین عامل‌ها در دست‌یابی به سامانه هیدروژلی تزریق‌پذیر ایده‌آل است.

گزارش‌های متعددی مبنی بر این ادعا وجود دارد که استفاده از داروها یا مولکول‌ها به صورت ترکیبی، سبب افزایش اثر درمانی آن‌ها، خصوصاً در زمینه درمان سرطان می‌شود. بنابراین بررسی اثر هم‌افزایی (Synergistic) داروهای مختلف، بستر مناسبی برای انتخاب درمان بهینه با حداقل عوارض جانبی فراهم می‌آورد.

یکی از سخت‌ترین چالش‌های مطرح، تفاوت بین بررسی‌های انجام‌شده در مدل‌های حیوانی و بدن بیماران است که قابلیت کاربردی کردن و تجاری‌سازی درمان‌های توسعه‌یافته را محدود می‌کند.

استفاده از پلیمرهای چندبلوکی با ساختار پیچیده، احتمالاً طی فرایند تأیید از سوی سازمان جهانی غذا و دارو با دشواری‌های بیش‌تری مواجه خواهند بود و چالش ارائه پلیمرهای ساده با ساختار متعارف همچنان به‌طور جدی موضوعیت دارد [۱].

به‌طور خلاصه، در دهه‌های گذشته هیدروژل‌های تزریق‌پذیر، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. به‌طور خاص، مزایای این سامانه‌ها در زمینه مهندسی بافت به‌عنوان روش درمانی

## مراجع

1. Hoang Thi T. T., Sinh L. H., Huynh D. P., Nguyen D. H., Huynh C., Self-Assemblable Polymer Smart-Blocks for Temperature-Induced Injectable Hydrogel in Biomedical Applications, *Frontiers in Chemistry*, 19, **2020**.
2. Park K. M., Park K. D., Injectable Hydrogels: Properties and Applications, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-16, **2002**.
3. Portnov T., Shulimzon T. R., Zilberman M., Injectable Hydrogel-Based Scaffolds for Tissue Engineering Applications, *Reviews in Chemical Engineering*, 1, 91-107, **2017**.
4. Klouda L., Mikos A. G., Thermoresponsive Hydrogels in Biomedical Applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 1, 34-45, **2008**.
5. Matanović M. R., Kristl J., Grabnar P. A., Thermoresponsive Polymers: Insights Into Decisive Hydrogel Characteristics, Mechanisms of Gelation, and Promising Biomedical Applications, *International Journal of Pharmaceutics*, 1-2, 262-275, **2014**.
6. Phillips D. J., Gibson M. I., Towards Being Genuinely Smart: Isothermally-Responsive Polymers as Versatile, Programmable Scaffolds for Biologically-Adaptable Materials, *Polymer Chemistry*, 7, 1033-1043, **2015**.
7. Huang H., Qi X., Chen Y., Wu Z., Thermo-sensitive Hydrogels for Delivering Bio Therapeutic Molecules: A Review, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 7, 990-999, **2019**.
8. Bansal K., Upadhyay P., Saraogi G., Rosling A., Rosenholm J., Advances in Thermo-Responsive Polymers Exhibiting Upper Critical Solution Temperature (UCST), *EXPRESS polymer letters*, 11, 974-992, **2019**.
9. Guo X., Wang L., Wei X., Zhou S., Polymer-Based Drug Delivery Systems for Cancer Treatment, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 22, 3525-3550, **2016**.
10. Zarrintaj P., Ramsey J. D., Samadi A., Atoufi Z., Yazdi M. K., Ganjali M. R., Amirabad L. M., Zangene E., Farokhi M., Formela K., Ploxamer: A Versatile Tri-Block Copolymer for Biomedical Applications, *Acta Biomaterialia*, **2020**.
11. Eslahi N., Abdorahim M., Simchi A., Smart Polymeric Hydrogels for Cartilage Tissue Engineering: a Review on The Chemistry and Biological Functions, *Biomacromolecules*, 11, 3441-3463, **2016**.
12. Altomare L., Bonetti L., Campiglio C. E., De Nardo L., Draghi L., Tana F., Farè S., Biopolymer-Based Strategies in The Design of Smart Medical Devices and Artificial Organs, *International Journal of Artificial Organs*, 6, 337-359, **2018**.
13. Russo E., Villa C., Ploxamer Hydrogels for Biomedical Applications, *Pharmaceutics*, 12, 671, **2019**.
14. Makris E. A., Gomoll A. H., Malizos K. N., Hu J. C., Athanasiou K. A., Repair and Tissue Engineering Techniques for Articular Cartilage, *Nature Reviews Rheumatology*, 1, 21, **2015**.
15. Eslahi N., Simchi A., Mehrjoo M., Shokrgozar M. A., Bonakdar S., Hybrid Cross-Linked Hydrogels Based on Fibrous Protein/Block Copolymers and Layered Silicate Nanoparticles: Tunable Thermosensitivity, Biodegradability and Mechanical Durability, *RSC Advances*, 6, 62944-62957, **2016**.
16. Shi K., Wang Y.-L., Qu Y., Liao J.-F., Chu B.-Y., Zhang H.-P., Luo F., Qian Z.-Y., Synthesis, Characterization, and Application of Reversible PDLA-PEG-PDLA Copolymer Thermogels in Vitro and in Vivo, *Scientific Reports*, 19077, **2016**.
17. Vagaská B., Bačáková L., Filová E., Balík K., Osteogenic Cells on Bio-Inspired Materials for Bone Tissue Engineering, *Physiological Research*, 3, **2010**.
18. Diniz I. M., Chen C., Xu X., Ansari S., Zadeh H. H., Marques M. M., Shi S., Moshaverinia A., Pluronic F-127 Hydrogel As A Promising Scaffold for Encapsulation of Dental-Derived Mesenchymal Stem Cells, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3, 153, **2015**.
19. Deliormanlı A. M., Türk M., Flow Behavior and Drug Release Study of Injectable Pluronic F-127 Hydrogels containing Bioactive Glass and Carbon-Based Nanopowders, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 4, 1184-1196, **2020**.
20. Koehl M., Abrous D. N., A New Chapter In The Field of Memory: Adult Hippocampal Neurogenesis, *European Journal of Neuroscience*, 6, 1101-1114, **2011**.
21. Nourbakhsh M., Zarrintaj P., Jafari S. H., Hosseini S. M., Aliakbari S., Pourbadie H. G., Naderi N., Zibaii M. I., Gholizadeh S. S., Ramsey J. D., Thomas S., Farokhi M., Saeb M. R., Fabricating An Electroactive Injectable Hydrogel Based on Pluronic-Chitosan/Aniline-Pentamer Containing Angiogenic Factor for Functional Repair of the Hippocampus Ischemia Rat Model, *Materials Science and Engineering C*, 111328, **2020**.
22. Patel M., Moon H. J., Jung B. K., Jeong B., Microsphere-Incorporated Hybrid Thermogel for Neuronal Differentiation of Tonsil Derived Mesenchymal Stem Cells, *Advanced Healthcare Materials*, 10, 1565-1574, **2015**.

23. Charlson F. J., Baxter A. J., Dua T., Degenhardt L., Whiteford H. A., Vos T., Excess Mortality From Mental, Neurological And Substance Use Disorders in the Global Burden of Disease Study 2010, *Epidemiology and Psychiatric Sciences*, 2, 121-140, **2015**.
24. Chaney S. B., Ganesh K., Mathew-Steiner S., Stromberg P., Roy S., Sen C. K., Wozniak D. J., Histopathological Comparisons of Staphylococcus Aureus and Pseudomonas Aeruginosa Experimental Infected Porcine Burn Wounds, *Wound Repair and Regeneration*, 3, 541-549, **2017**.
25. Rezaei F., Damoogh S., Reis R. L., Kundu S. C., Mottaghitab F., Farokhi M., Dual Drug Delivery System Based on pH-Sensitive Silk Fibroin/Alginate Nanoparticles Entrapped in PNIPAM Hydrogel for Treating Severe Infected Burn Wound, *Biofabrication*, 1, 015005, **2020**.
26. Dang L. H., Nguyen T. H., Tran H. L. B., Doan V. N., Tran N. Q., Injectable Nano Curcumin-Formulated Chitosan-g-Pluronic Hydrogel Exhibiting a Great Potential for Burn Treatment, *Journal of Healthcare Engineering*, **2018**.
27. Huynh C. T., Nguyen M. K., Lee D. S., Injectable Block Copolymer Hydrogels: Achievements and Future Challenges for Biomedical Applications, *Macromolecules*, 17, 6629-6636, **2011**.

## آسیب‌های پر ضرر به سلامت و بهداشت انسان در تماس با میکرو و نانو پلاستیک‌ها

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

### واژه‌های کلیدی:

نانو پلاستیک‌ها،

پلیمر،

میکرو

تماس روزمره انسان با ضایعات پلاستیکی و آسیب‌های احتمالی آن بحث می‌شود و مصادیق بی‌شماری از تماس انسان با میکرو و نانو پلاستیک‌ها در مواد غذایی و خرده‌ریزهای دور ریختنی بررسی خواهد شد و خطرهای ناشی از این تماس‌ها گوشزد می‌شوند. در انتها، پیشرفت‌های اخیر در ارائه نسل جدیدی از پلیمرهای بی‌خطر پایدار معرفی می‌شوند.

### مقدمه

چنانچه ناظری به ۵۰ سال رشد و گسترش پلیمر و وضعیت کنونی پلاستیک‌ها نظر بیاندازد، مشاهده خواهد کرد که این مواد با چه گستردگی در زوایای مختلف زندگی بشر رسوخ کرده است. انسان‌ها از پلاستیک‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی،

### چکیده

پلاستیک‌ها مواد بسیار مهمی هستند که امروزه در کلیه ابعاد زندگی بشر به‌صورتی گسترده استفاده می‌شوند. این مواد با قیمت ارزان تولید می‌شوند و وزن سبک و سازگاری فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در کاربردهای مختلف و روزمره زندگی، مانند بسته‌بندی غذاها، ساخت محصولات خانگی و صنعتی، وسایل پزشکی و ساختمانی رایج است. تا سال ۲۰۵۰ برآورده شده که با افزایش ۳۳ میلیارد تنی از پلاستیک بر روی کره زمین روبرو هستیم. با توجه به مقاومت زیاد پلیمرها در برابر تخریب فیزیکی و شیمیایی، حضور دائمی این مواد در محیط زیست، برای سلامتی انسان و حیوانات بسیار خطرناک است. روبرو شدن و تماس پیوسته انسان از طریق دهان و پوست با مواد شیمیایی و تنفس آن، نشانه ورود گسترده این مواد به بدن انسان است. از طرف دیگر دور ریزی بی‌حد ضایعات پلاستیکی، بار سنگینی را به سامانه‌های مدیریتی دفع زباله تحمیل کرده به‌طوری که امکان دفع کامل زباله از محیط زیست منتفی شده، آلودگی بالقوه درزنجیره مواد غذایی رخ داده است. مساله مهم‌تر این‌که علیرغم ورود خرده پلاستیک‌ها (میکرو و نانوپلاستیک‌ها) در اکوسیستم‌های آبی و خاکی، آسیب‌های ناشی از حضور میکرو و نانو پلاستیک‌ها در محیط زیست، به‌اندازه کافی مورد مطالعه و بررسی قرار نگرفته است. در این مقاله اطلاعات بیشتری از

از راه‌های چندگانه اندازه‌گیری خطر عوامل محیطی تأثیرگذار در بهداشت عمومی است (سکستون و همکاران ۲۰۰۴). فقط از این طریق است که می‌توان میزان ورود مواد پلاستیکی را به بدن انسان تعیین کرد. برنامه "بهداشت عمومی و بررسی سلامت تغذیه" موسوم به NHANES که در آمریکا برای بررسی وضعیت بهداشت بزرگسالان و کودکان تدوین شده تنها مرجعی است که به‌طور جامع برنامه‌های ردیابی و ارزیابی زیستی را به‌عهده دارد. این گزارش غلظت‌های چند مورد از مواد مرتبط با تولید پلاستیک‌ها مانند بیس فنل، فتالات‌ها، استایرین، آکریل آمید، تری‌کلوسان (Triclosan)، مواد میکروب‌کش و ضد قارچ و شعله تاخیر اندازه‌های برومینات شده را ارائه کرده‌است.

### انواع پلاستیک‌های مورد استفاده

واژه پلاستیک به پلیمر حاوی مواد افزودنی، برای ایجاد خواص گوناگون در محصول نهایی، اطلاق می‌شوند. تقاضا برای پلاستیک در دنیا ۴۵/۹ میلیون تن در سال ۲۰۱۲ بود و برآورد شده است که تا سال ۲۰۳۰ تولید آن به ۹۹ میلیون تن برسد. جدول ۱ حجم مورد نیاز پلاستیک در صنایع مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول آمده است بخش بسته‌بندی، شامل بسته‌بندی غذاها و نوشابه‌ها از بالاترین درصد مصرف برخوردار است. پلاستیک‌ها به‌طور عموم به دو دسته تقسیم می‌شوند: گرمانرم‌ها که در اثر گرما ذوب می‌شوند و دوباره

جدول ۱ نیاز صنعت اروپا به پلاستیک (۲۰۱۲).

بخش صنعت	حجم میلیون/تن	درصد کل
بسته‌بندی	۱۸/۱	۳۹/۴
ساختمان‌سازی	۹/۳۲	۲۰/۳
اتومبیل	۳/۷۶	۸/۲
الکترونیک و برق	۳/۰۳	۶/۶
کشاورزی	۱/۹۳	۴/۲
سایر (لوازم منزل، بهداشتی و پزشکی، ورزش، وسایل مصرفی و ابزار خانگی)	۱۰/۳	۲۲/۴
کل نیاز (سال ۲۰۱۲)	۴۵/۹	۱۰۰

\* ارقام بالا توسط پلاستیک یورپ (Plastics Europe) در سال ۲۰۱۳ ارائه داده است.

نوشابه‌ها، آشپزی با وسایل پلاستیکی و در زمینه دارورسانی استفاده می‌کنند. همچنین به‌طور فزاینده‌ای از پلاستیک‌ها و کامپوزیت‌های پلیمری در ساختمان‌سازی سود می‌برند. تولید جهانی سالیانه پلاستیک‌ها حدود ۳۰۰ میلیون تن است. طبق برآورد اتحادیه اروپا نیاز به پلاستیک در سال ۲۰۱۰ بالغ بر ۴۶/۴ میلیون تن بوده که شامل استفاده از پلاستیک‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی و استفاده از آن‌ها در دیگر صنایع پلاستیکی بوده‌است، (طبق گزارش پلاستیک اروپا ۲۰۱۳). این مقدار با نرخ کلی در صد بازیافتی یعنی تقریباً ۵۷/۹ درصد، به حدود ۲۴/۷ میلیون تن پلاستیک خردریز دور ریختنی برآورد شده‌است که هر سال وارد زنجیره مواد ضایعاتی و پسماند می‌شود که بخش زیادی از این ضایعات پلاستیکی به دریا وارد می‌شود. گروه پژوهشگر جم بیک و همکاران (Jambeck) از دانشگاه جورجیا، آمریکا ورود ۴/۸ تا ۱۲/۷ میلیون تن ضایعات پلاستیکی را به اقیانوس‌ها برآورد کرده‌اند. گرچه این عدد هشدار دهنده‌است ولی تأثیر ورود این حجم از ضایعات ناشی از مصرف بی‌رویه پلاستیک‌ها بر بهداشت و سلامت انسان کماکان مبهم است. به‌عنوان نمونه در هر سال رقمی حدود ۱۴/۵ میلیون تن پلاستیک در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی مصرف می‌شود (براساس داده‌های تولیدکننده پلاستیک‌های اروپا). جنبه مثبت آن اصلاح بسته بندی غذا و جلوگیری از آلودگی باکتری در غذا مانند سالمونلا و سایر امراض مرتبط با غذا (هانینگ و همکاران ۲۰۰۹ و کمیسیون اروپا ۲۰۱۴) است، ضمن این‌که کاهش تولید ضایعات در مواد غذایی نیز صورت می‌گیرد. نقطه مقابل آن آلودگی غذای بسته‌بندی شده است که به‌علت تماس مستقیم انسان با آن در اثر مصرف پلاستیک‌هاست (گروپ و همکاران ۲۰۰۶). اگرچه مقررات سخت گیرانه‌ای برای تماس غذا با مواد آلوده‌کننده تدوین شده‌است، ولی هنوز دقیقاً روشن نیست که چه اقدامات عملی برای جلوگیری از افزایش ورود پلاستیک‌های دور ریختنی به محیط زیست صورت گرفته‌است. با اطلاعات اندکی که در مورد سرعت تخریب و تجزیه پلاستیک‌ها و نفوذ عوامل شیمیایی به لایه‌های مختلف زیست بوم و ورود مجدد آن‌ها به مواد غذایی، در دسترس است، نمی‌توان خطرهای ناشی از بروز و عوارض بیماری‌های مزمن، به‌علت تماس انسان با پلاستیک‌ها و افزودنی‌ها را دقیقاً برآورد کرد. یکی از راه‌های برخورد با این مساله این است که مواد شیمیایی وارد شده به بدن انسان ردیابی شوند. ردیابی زیستی از مسیرهای با ارزشی است که نقش غلظت آلودگی‌های محیط زیست و اثر آن‌ها را روی سوخت و ساز بافت‌های انسان با مایعات بدن مانند خون، شیر، بزاق دهان یا اوره تعیین می‌کند. ردیابی زیستی



پلاستیک، وارد محیط اطراف شامل آب، هوا، غذا یا بافت‌های بدن می‌شوند.

تعداد افزودنی‌ها به هزاران نوع برآورد شده‌است و براساس گزارش جامع در سال ۲۰۱۱ بعضی از پلاستیک‌ها دارای تعداد افزودنی بیشتری نسبت به سایر پلاستیک‌ها هستند. در این مورد باید از پلی‌وینیل کلراید نام برد که بیش از هر پلیمر دیگری دارای افزودنی است. از انواع افزودنی پایدار کننده‌های گرمایی است که این پلیمر را در حین شکل‌دهی در برابر گرما محافظت کند و فتالات‌ها که انعطاف‌پذیری ایجاد می‌کنند. نرم کننده‌ها گاهی به درصد بالایی از حضور تا ۸۰ درصد وزن نهایی پلیمر می‌رسند. پلی‌پروپیلن شدیداً به اکسایش حساس است و به‌طور معمول درصد بالایی از مواد ضد اکسایش و پایدار کننده‌ها در مقابل نور به آن افزوده می‌شود. سایر مواد افزودنی شیمیایی شامل نونیل فنل در پلی‌اولفین‌ها، شعله تاخیر اندازه‌های برومیناتی در ABS (آکریلو نیتریل-بوتادی‌ان-استایرین). ازدیگر موارد اسفنج‌های یورتانی و بیس فنل A در پلی کربنات‌ها هستند. سرعت تراوش افزودنی‌ها در اثر چند عامل تعیین می‌شود،

قالب‌گیری می‌شوند و گرماسخت‌ها که در اثر ایجاد پیوندهای عرضی قادر به ذوب و قالب‌گیری دوباره نیستند. با توجه به این خواص پلاستیک‌ها به هفت گروه مختلف با توجه به سهولت بازیابی آن‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند.

جدول ۲ چند مثال از محصولات بازیافت شده را ارائه داده و نیاز اروپا را به رزین‌های مختلف برای ساخت محصولات پلیمری بیان می‌کند. طبق این جدول اروپا به ۱۹/۸ درصد کل پلاستیک تولیدی (بدون پلاستیک‌های بازیافتی) نیاز دارد.

### پلاستیک‌ها و سلامتی انسان

پلاستیک‌ها معمولاً نسبت به سلامتی انسان بی‌خطر و خنثی انگاشته می‌شوند، در حالی‌که خطر ناشی از مصرف این مواد به دلیل حضور افزودنی‌ها در آن‌هاست. طیف وسیعی از افزودنی‌ها شامل آغازگرها، کاتالیزورها و حلال‌ها هستند. افزودنی‌هایی که برماهیت پلاستیک نهایی اثر می‌گذارند شامل پایدار کننده‌ها، نرم کننده‌ها، شعله تاخیراندازها، رنگینه‌ها و پرکننده‌ها هستند. افزودنی‌ها با ساختار مولکولی پلاستیک پیوند ایجاد نمی‌کنند و به دلیل وزن مولکولی پایین در طول مصرف

جدول ۲ انواع رزین مورد نیاز پلاستیک اروپا.

ردیف	نوع رزین	محصول نوعی	حجم مورد نیاز میلیون تن	درصد کل نیاز اروپا	درصد بازیافتی
۱	پلی اتیلن ترفتالات	بطری‌ها و الیاف پلی‌استر	۲/۹۸	۶/۵	۲۰
۲	پلی اتیلن با چگالی بالا	بطری، کیف، درپوش‌ها	۵/۵۱	۱۲/۰	۱۱
۳	پلی وینیل کلراید	چکمه، قاب پنجره، لوله آب‌رسانی	۴/۹۱	۱۰/۷	۰
۴	پلی اتیلن سبک	کابل‌ها، کیسه، سطل، جاصابونی	۸/۰۳	۱۷/۵	۶
۵	پلی پروپیلن	لوازم نوشت و افزار، گلدان، الیاف صنعتی	۸/۶۳	۱۸/۸	۱
۶	پلی استایرین	قوطی غذا، چارچوب درب، سپر اتومبیل	۳/۴۰	۷/۴	۱
۷	سایر پلاستیک‌ها مانند پلی کربنات، پلی‌آمید، آکریلونیتریل، پلاستیک‌های اکریلیک، پلی‌آکریلونیتریل و پلاستیک‌های زیستی	بطری، پوشاک، لباس پزشکی و وسایل پزشکی	۹/۸۲	۱۹/۸	۶
۸	کل		۴۵/۹	۱۰۰	۳۹

و یا شیمیایی اتفاق می افتد. شکسته شدن پیوندهای شیمیایی منجر به پاره شدن زنجیره پلیمری و واپلیم شدن شود. تمام این پدیده‌ها با سرعت‌های مختلف در شرایط گوناگون صورت می‌گیرند (به طور مثال تغییر دما و اکسیژن) و واپلیم شدن در پلیمرهای پلی‌استر، پلی‌کربنات و پلی‌یورتان با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد. در نتیجه بسیار مشکل است که خطر ناشی از روبرویی با پلاستیک‌ها و افزودنی‌ها با توجه به پیچیده بودن و ترکیب‌های متغیر مواد در پخش شدن در محیط را پیش‌بینی کرد. لیتنر و همکاران (Lithner-2011) این مشکل پیچیده را با ارائه راه‌حل جامعی در طبقه‌بندی پلاستیک‌ها بر اساس حجم تولید جهانی در هر سال مطالعه کردند. انواع پلیمرهای پرمصرف با بالاترین و کم‌ترین خطر در جدول ۳ ارائه شده است. جدول ۴ نشان دهنده ترتیب انواع پلیمرهایی است که توسط ضایعات پلاستیک و میکروپلاستیک گزارش می‌شود.

برآورد خطر ناشی از هضم و جذب نانو یا میکروپلاستیک‌ها که غیر عمد وارد زنجیره غذایی می‌شوند، از اطلاعات و راهنمایی‌های ارزیابی خطرهای موجود، قابل دسترسی است. به‌طور مثال مرکز سلامت غذا در اروپا (EPISA) راهنمای جامعی از خطرهای ناشی از نانو مواد تدوین کرده است. این نانو مواد شامل نانوکامپوزیت‌ها و زیست پلیمرها و سایر مواد کمپلکس‌اند. بر اساس مطالعات این مرکز پیش‌بینی رفتار ریز (میکرو) و نانو پلیمرها نسبت به انسان بستگی به ساختار شیمیایی ترکیب‌ها و خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات دارند، چون جذب این مواد در بدن و مواجه با بافت و تداخل بالقوه آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، گرچه اطلاعات دقیق رفتار ذرات مختلف هنوز کافی نیست. جدول ۵ مجموعه‌ای از مطالعات مرکز سلامت غذای اروپا که سبب سمیت در بدن می‌شود، ارائه داده است. عوامل سمیت در اثر فعالیت زیاد ذرات، شکل‌شناسی (مورفولوژی) پیچیده آن‌ها، قابلیت ترکیب با زیست مولکول‌ها، پایداری و حضور افزودنی‌های سمی مطرح شده‌اند. شماری از نانوذرات شامل نانو رس (Nanoclay) است که نسبت بالای سطح به حجم در آن‌ها، خواص شیمیایی و مکانیکی آن‌ها را افزایش می‌دهد. نانو رس خواص سدگری (Barrier) نسبت به اکسیژن دارند که این خاصیت به خصوص در سالم نگهداشتن غذا مورد توجه قرار گرفته است. افزودن نانوذرات به پلیمر در مقایسه با میکروذرات و ابعاد بالاتر با کسر حجمی کمتری صورت می‌گیرد، لذا بیشتر مقرون به صرفه است. مسیرهای دیگری که انسان را در معرض نانوذرات قرار می‌دهد، مهاجرت از طریق پوست است. کاغذها و مواد چاپ دارای نانوذرات نوری و مکانیکی است که برای انسان خطرات مختلفی ایجاد می‌کند.

از جمله ابعاد و تبخیر پذیری مولکول‌های افزودنی، تراوش از داخل خود پلیمر (مهاجرت در پلیمرهای شدیداً تراوش پذیر صورت می‌گیرد) و دما و pH محیط (هوا، آب، خاک و بافت‌های بدن انسان). بسیاری از پلیمرها خود می‌توانند به علت رهایش مونومر باعث نگرانی و خطر زیاد شوند. بسیاری از پلیمرهای مصرفی روزانه در مقابل تخریب‌زیستی شدیداً مقاوم‌اند. در نتیجه تخریب و رهایش از داخل پلیمرها در نهایت در اثر عوامل غیرزیستی مانند نور آفتاب، گرما، سایش مکانیکی جدول ۳ میزان خطر نسبی مونومری بعضی از پلاستیک‌ها.

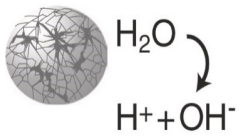
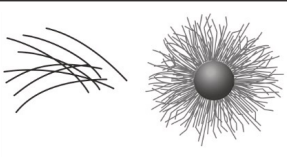
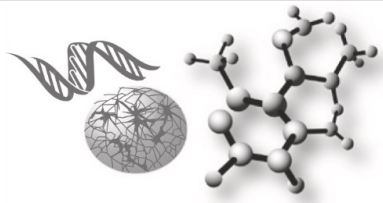
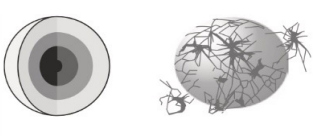
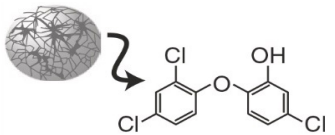
پلیمر	میزان خطر نسبی	بازیافتی	اندازه‌گیری مواد
پلیمرها با بیشترین میزان خطر نسبی			
پلی‌یورتان به صورت اسفنج قابل انعطاف	۱۳/۸۴۴	۶	
پلی‌آکریل‌آمید با مونومرهای همراه	۱۲/۳۷۹	۷	آکریل‌آمید
پلی‌وینیل کلراید نرم شده	۱۰/۵۵۱	۳	بنزیل‌بوتیل فتالات
پلی‌وینیل کلراید نرم نشده	۱۰/۰۰۱	۳	
پلی‌یورتان به صورت اسفنج سخت	۷۳۸۴	۶	
رزین اپوکسی	۷۱۳۹	۷	بیس فنل A
آکریلونیتریل - بوتادی‌ان استایرین (ABS)	۶۵۵۲	۷	استایرین
پلیمرها با کمترین میزان خطر نسبی			
پلی‌اتیلن سبک	۱۱	۴	
پلی‌اتیلن سنگین	۱۱	۲	
پلی‌اتیلن ترفتالات	۴	۱	
پلی‌وینیل استات	۱		
پلی‌پروپیلن	۱	۵	

\*خطر ناشی از پلیمرها بر اساس مونومرهای تشکیل دهنده پلیمر و افزودنی‌هاست.

جدول ۴ پلاستیک‌های شناسایی شده در زباله‌ها و خطر نسبی آن‌ها.

ردیف نسبی خطر	چگالی (گرم بر سانتیمتر مکعب)	نوع پلیمر
۱۱	۰/۹۱۷-۰/۹۶۵	پلی اتیلن (سبک و سنگین)
۱	۰/۹-۰/۹۱	پلی پروپیلن
۱۶۲۸-۳۰	۱/۰۴-۱/۱	پلی استایرن
۶۳-۵۰		پلی آمید
۴	۱/۳۷-۱/۴۵	پلی اتیلن ترفتالات
۱۰۵۵۱-۵۰۰۱	۱/۱۶-۱/۵۸	پلی وینیل کلراید

جدول ۵ نشانه‌های سمیت بالقوه نانوذرات در بسته‌بندی غذایی.

نمونه	شرح فیزیکی و شیمیایی ذرات	خصوصیت ذرات
	کاتالیستی، شیمیایی و فعالیت بیولوژیکی	فعالیت زیاد
	لوله و الیاف سخت بانسبت بالای سطح به حجم، ذره‌های سخت، نفوذ پذیری خوب، کامپوزیت با موادی با طول عمر و خصوصیات مختلف	مورفولوژی (شکل شناسی)
	پیوند خوردن و یا تداخل با آنزیم‌ها، DNA، دریافت کننده‌های استروئیدی، مسیرهای انتقال علامت (سیگنال)	قادر به ترکیب با زیست مولکول‌ها
	پیرشدگی پلیمر، تغییرات سطح، نفوذپذیری، متابولیت‌ها، تغییرات و یا کاهش پوشش (به عنوان مثال سطح پروتئین کرونا)	پایداری و توانایی در فعل و انفعالات پیچیده
	رهایش زیست‌کش‌ها به محیط بافت زنده و بروز عواقب ناخواسته در روده	ورود ضد میکروب‌ها

## نتیجه گیری

در این شرح کوتاه به تمایز و فرق بعضی از پلاستیک‌های پرمصرف روزانه و خطرهای بالقوه آنها بر سلامت انسان بیان شد. مسیرهای مختلفی برای روبرو شدن انسان با افزودنی‌های پلاستیک‌ها (میکرو و نانو پلاستیک‌های مصرفی) وجود دارد که عمدتاً در صنایع بسته‌بندی استفاده می‌شوند. واضح است که درک و فهم ما از جزئیات تماس افراد جامعه با میکرو و نانو پلاستیک‌ها در محیط زندگی، بسیار اندک است و تا این زمان هنوز سوال‌های زیادی بدون پاسخ مانده است:

- آیا محیط زیست با انتقال قابل توجهی از میکرو و نانو پلاستیک‌ها مواجه است؟ اگر چنین است پس چه گونه‌ای از موجودات زنده در معرض بیشترین خطر هستند.

- پیرشدگی پلاستیک‌ها چه گونه در خواص شیمی فیزیکی اثر می‌گذارد و سمیت حاصل از آنها در چه محدوده‌ای است؟  
- آیا میکرو و نانو پلاستیک‌ها وارده به چرخه حیات، در هضم

داخل بدن دخالت دارند؟

- آیا پروتئین‌ها به سطوح ذرات می‌چسبند و کرونا پروتئین ایجاد می‌کنند؟

- این پدیده در پلاستیک‌های مختلف چگونه و چه فرقی باهم دارند و چه نوع سلول‌هایی بیشتر در معرض ابتلا به سمیت هستند؟

- با چه روش‌هایی میتوان مکان و مقدار میکرو و نانو پلاستیک‌ها را در ماتریس‌های پیچیده مانند زیست بافت‌ها مشخص کرد؟

بدیهی است پاسخ به این سوالات، به پژوهش‌های وسیع و جامع در آینده نزدیک نیاز دارد.

## مرجع

1. T.S., Galloway, Micro and Nano-plastics and Human Health, Chapter 13, University of Exeter, UK, 2015.