



مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال هشتم، شماره ۲
شماره پیاپی ۳۰، تابستان ۱۴۰۲، بها، ۴۰۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه:

فهرست مطالب:

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوجبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

مقالات علمی

غشاهای درون پلیمری برای استخراج فلزات خاکی نادر ۵

زهره دانش فر

بازیافت تایرهای فرسوده ۱۹

زهره خوبی آرانی

مروری بر هیدروژل‌های حاوی الیاف در ۳۳

محمدحسین کریمی، مجید عبدوس، محمدرضا کلایی، امید مرادی، ماندانا کریمی

مواد شیمیایی و افزودنی‌های مورد استفاده ... ۵۱

مهتری ندیری نیری

خواص و روش‌های ساخت داربست برای ... ۶۳

محمد رسولی، سهیلا کاشانیان

مروری بر پیشرفت‌های اخیر غشاهای مورد استفاده ... ۷۷

فرزاد مهرجو، امیر علم، محمدصابر باغخانی پور

... تبلیغات

..... ۹۲

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 ...

نگاهی بر همایش‌های علمی

"به اشتراک گذاری یافته‌های پژوهشی"، شاید جامع‌ترین پاسخ به این سؤال باشد که چرا همایش‌ها؟ آیا واقعاً اهداف این برگزاری‌های پرهزینه و پرزحمت، فقط به "اشتراک گذاری یافته‌های پژوهشی" است؟ به طور قطع، در پس این گردهمایی‌ها، اهداف دیگری هم نهفته است که خستگی برگزاری را از تن مجریان می‌زداید و حلاوت حضور در جمع پژوهشگران را به شرکت‌کنندگان در همایش می‌چشاند. در دنیای پرشتاب امروزی، کمتر پژوهشگری در سطح ملی و بین‌المللی یافت می‌شود که در حین انجام فعالیت‌های آموزشی و طرح‌های پژوهشی، حتی ساعتی را بدون دلیل قانع‌کننده به کار دیگری اختصاص دهد، اما مشاهده می‌شود، مشتاقانه رنج سفر و هزینه‌های دوری از محل کار و خانواده را برای حضور در جمعی آشنا، یکدل، هم مقصد و هم فکر، به جان می‌خرد و چند روزی را با یکدیگر سپری می‌کند. به واقع حقیقت نهفته در پس این جمع شدن‌ها در یک کلمه متبلور است، "عطش دیدار": دیدار یاران، هم‌مسلمانان، هم‌فکران، همکاران، هم‌اندیشان، نجوای آشنایی، تقرب، بهره‌گیری، تبادل و ... "زندگی". در حقیقت این گوهر نهفته است که باعث تجمع "مستان" می‌شود. باید این سنت حسنه را پاس داشت و حضور فراگیر و فعال خانواده پلیمری ایران را در همایش‌ها نهادینه کرد.

اینک همپای ۷ نزدیک است (۲۴ و ۲۵ آبان ۱۴۰۲، دانشگاه گلستان). ماه‌هاست که ۶ همکار هیئت علمی سخت‌کوش ما در گروه مهندسی پلیمر دانشگاه گلستان به همراه کارکنان و جمعی از دانشجویان این دانشگاه، صمیمانه و پرتلاش در تدارک برگزاری با شکوه این همایش ملی هستند. شایسته است، خانواده پلیمری ایران، اعم از اعضای محترم هیئت علمی و دانشجویان با مشارکت فعال خود در ثبت‌نام، ارسال مقاله، کمک به فرآیند داوری و از همه مهمتر برنامه ریزی برای حضور خود در گلستان در عمل پشتیبانی خود را از عزیزان برگزار کننده نشان دهند، تا کمیته‌های علمی و اجرایی همایش این پشتگرمی را کاملاً احساس کنند.

انجمن به طور رسمی از تمام خانواده پلیمری ایران در دانشگاه‌ها و مراکز پژوهشی و صنایع کشور برای حضور فعال و موثر در این همایش دعوت به عمل می‌آورد و تقاضا دارد، حتی الامکان در روزهای برگزاری همایش، با به تعویق انداختن کلاس‌های آموزشی زمینه حضور فراگیر استادان و دانشجویان را فراهم کنند. امید است، با حضور پررنگ همه دانشمندان، پژوهشگران و صنعتگران پلیمری شاهد اجرای موفق این همایش ملی باشیم.

به امید دیدار

مهدی نکومنش حقیقی

رئیس انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

غشاهای درون‌پلمیری برای استخراج فلزات خاکی نادر

زهرا دانش‌فر*

یزد، دانشگاه یزد، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

چکیده ...

تقاضا برای عناصر نادر خاکی به دلیل کاربردهای بالقوه صنعتی در کاتالیزورها، آهنرباها، آلیاژهای باتری، سرامیک به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. علاوه بر این، خواص شیمیایی و فیزیکی مشابه این عناصر باعث شده که جداسازی آن‌ها دشوار باشد و پیشرفت در فرایند جداسازی این عناصر مزایای جهانی زیادی به همراه خواهد داشت. در میان روش‌های بهبودیافته، روش غشا به‌عنوان روشی پایدار با عملکرد آسان در جداسازی مورد توجه زیادی قرار گرفته است و غشاهای متعددی برای جداسازی طراحی شده‌اند. غشاهای درون‌پلمیری نسل جدید غشای غیر مایع است که با روش ساده ریخته‌گری محلولی حاوی فازهای مایع (استخراج‌کننده، نرم‌کننده/اصلاح‌کننده) و پلیمرهای پایه ساخته می‌شود. غشاهای درون‌پلمیری به دلیل امکان استخراج و دفع هم‌زمان، گزینه‌پذیری بالا، پایداری عالی، کاربرد ساده، هزینه نسبتاً کم و مصرف انرژی کم، مزایای زیادی دارند. بنابراین در این مطالعه مروری بر غشاهای درون‌پلمیری گزارش شده در مطالعات تا به امروز ارائه می‌شود و عملکرد، نفوذپذیری و پایداری غشا با توجه به پلیمر پایه، استخراج‌کننده، نرم‌کننده و اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

عناصر نادر خاکی،
غشاهای مایع و غیر مایع،
غشای درون‌پلمیری،
نفوذپذیری،
پایداری

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

daneshfar@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

به عنوان اولین و گسترده ترین روش های کاربردی برای جداسازی REE استفاده می شود. غشای مایع مانند حلالی برای فلز مورد نظر عمل می کند. حلالیت گونه منتقل شده توسط واکنش شیمیایی بین فلز و مولکول استخراج کننده (تشکیل کمپلکس فلز-استخراج کننده) کنترل می شود. بنابراین استخراج کننده نقش اساسی در فرایند جداسازی و جذب ترجیحی غشا دارد [۲]. به این نوع انتقال، انتقال تسهیل شده یا با واسطه می گویند. گزینش پذیری در این روش توسط تعادل در فرایندهای استخراج/دفع در سطح مشترک و سینتیک گونه های منتقل شده تحت فرایند انتقال جرم غیرتعادلی کنترل می شود. چندین نوع غشای مایع مانند غشای مایع توده ای (BLM, Bulk Liquid Membrane)، غشای مایع امولسیون (ELM, Emulsion Liquid Membrane)، غشای مایع نگه دارنده (SLM, Supported Liquid Membrane)، غشای مایع نگه دارنده الیاف توخالی (HFSLM, Hollow Fiber Dupported Liquid Membrane)، غشای شبه مایع الکترواستاتیک (ESPLM, Electrostatic Pseudo Liquid Membrane) توسعه یافتند [۲].

۳ غشاهای غیر مایع

غشاهای مایع به دلیل ناپایداری در طولانی مدت، کاربرد صنعتی ندارد. یکی دیگر از روش های موثر برای غلبه بر این مشکل اتصال استخراج کننده ها به غشا است. غشای غیر مایع به دو صورت غشاهای حک شده مولکولی/یونی (Molecular/Ion Imprinted Membranes) و غشاهای درون پلیمری (Polymer Inclusion Membranes, PIM) تقسیم می شود.

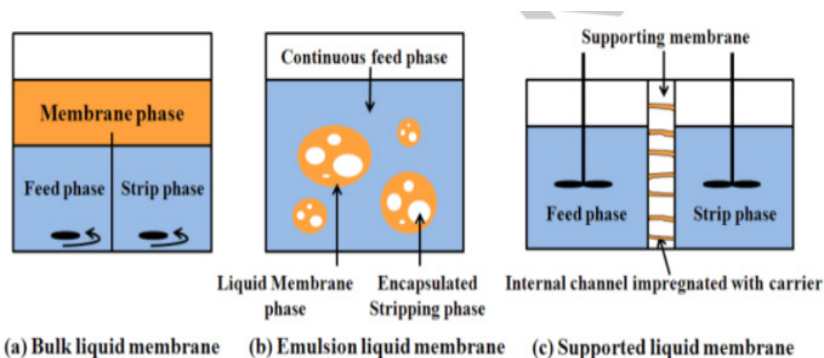
۱-۳ غشاهای حک شده مولکولی/یونی

در این نوع غشا از پلیمرهایی با انعطاف پذیری مناسب به عنوان ماتریس برای حفظ حفره ها با اندازه یا پیکربندی مولکولها

عناصر خاکی نادر (Rare Earths Elements) شامل ۱۵ لانتانید از لانتانیم (La) تا لوتسیم (Lu) با اعداد اتمی ۵۷-۷۱، همراه با ایتیریم (Y) و اسکاندیم (Sc) است. این عناصر به دلیل کاربردهای گسترده آن ها در فوتوالکترومغناطیس، مانند رسانه های لیزری و مواد مغناطیسی نقش مهمی در فناوری پیشرفته ایفا می کنند. تقاضا برای عناصر REE در صنایع کم کربن و انرژی های تجدیدپذیر مانند توربین های بادی، باتری های دستگاه های الکترونیکی سیار، همچنان در حال رشد است. جداسازی عناصر REE توسط روش هایی مانند استخراج با حلال، استخراج جامد جذب زیستی و غیره صورت می گیرد [۱]. استخراج مایع-مایع، یا حلالی پرکاربردترین و مرسوم ترین راه برای استخراج عناصر REE در مقیاس صنعتی است، اما همچنان مشکل بازده استخراج پایین، وجود ناخالصی ها در محصول نهایی، سطح تماس کم و از دست دادن ماده استخراج کننده در فاز آبی در فرایندهای مقیاس بزرگ وجود دارد [۱]. در سال های اخیر استفاده از روش جداسازی غشایی برای بازیابی عناصر REE از پساب و فاضلاب به دلیل مزایای فراوانی مانند گزینش پذیری و بازیافت بالا، بهره برداری آسان، حداقل حجم لجن ایجاد شده و تولید محدود مواد زائد، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. همچنین این روش به عنوان فرایندی ترکیبی که استخراج و دفع را به طور هم زمان، بدون عملیات گرمایش حرارتی مانند تقطیر و تبخیر ترکیب می کند، برجسته است. تحقیقات قابل توجهی در مورد روش غشایی برای جداسازی عناصر REE صورت گرفته و انواع مختلفی از غشاهای مایع و غیر مایع برای بهبود استخراج توسعه یافته اند.

۲ روش غشای مایع

غشای مایع با بازده سریع نفوذپذیری و عملکرد انتخابی انتقال،



شکل ۱ طرحواره (الف) غشای مایع توده ای، (ب) غشای مایع امولسیون، (ج) غشای مایع نگه دارنده [۳].

فیزیکی دقیقاً مشابه را برآورده کنند. علاوه بر این، به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین مونومرها و آب، تهیه پلیمرهای چاپ‌شده باید در حلال‌های غیرقطبی انجام شود. اما بسیاری از قالب‌ها را نمی‌توان در این حلال‌ها حل کرد، که به طور چشمگیری کاربرد روش چاپ را محدود می‌کند. غشای پلیمر حک‌شده با یون برای یون‌های لانتانیم La^{+3} ، پرازئودیمیم Pr^{+3} ، یوروپیم Eu^{+3} ، گادولینیم Gd^{+3} معرفی شدند [۳].

۳-۲ غشاهای درون‌پلمیری

غشاهای درون‌پلمیری (PIMs) به دلیل مزایایی که نسبت به سایر انواع غشاها دارند، علاقه زیادی در فرایندهای استخراج و جداسازی انواع گونه‌های فلزی و غیرفلزی پیدا کرده‌اند. از مزایای PIM می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۷-۸]:

۱. سهولت آماده‌سازی، به طوری که PIM را می‌توان با روش ریخته‌گری محلولی حاوی اجزای غشا شامل پلیمر پایه، استخراج‌کننده، نرم‌کننده و اصلاح‌کننده و سپس تبخیر حلال به دست آورد.

۲. تنوع زیادی از پلیمرها و استخراج‌کننده‌های مورد استفاده برای کمپلکس شدن با گونه هدف، بنابراین طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند استخراج و انتقال یون‌های فلزی و ترکیبات آلی کوچک را امکان‌پذیر می‌کند.

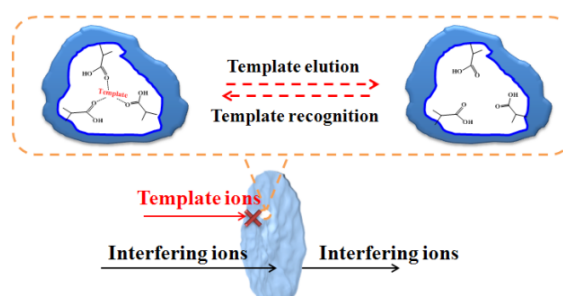
۳. کاهش قابل ملاحظه مقدار حلال‌های سمی مورد استفاده در این روش، در نتیجه اثرات زیست‌محیطی را به حداقل می‌رساند.

۴. امکان انجام هم‌زمان استخراج و استخراج مجدد که باعث صرفه اقتصادی و صرفه‌جویی در زمان است.

۵. پایداری بهبودیافته آن‌ها در مقایسه با انواع دیگر غشاهای مایع به این دلیل است که استخراج‌کننده توسط نیروهای فیزیکی-شیمیایی و گرہ‌خوردگی زنجیره‌های پلیمری پایه در ماتریس پلیمری نگه داشته می‌شود، بنابراین از دست دادن استخراج‌کننده و شستشو در هنگام تماس با محلول‌های آبی کمتر است.

۴ سازوکار انتقال جرم

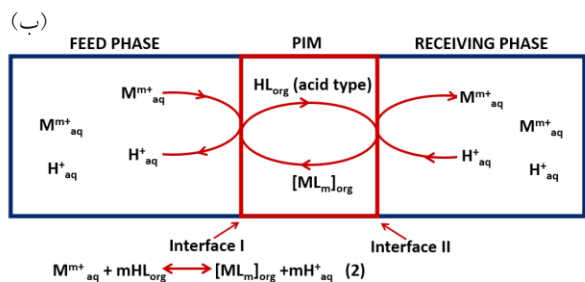
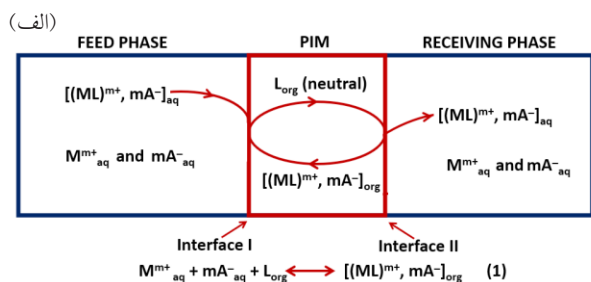
پدیده انتقال ماده از طریق فاز غشایی را می‌توان با انتقال غیرفعال یا انتقال فعال بیان کرد. در انتقال غیرفعال یا ساده فقط خواص فیزیکی غشا تأثیر دارد. به طوری که انتقال توسط اشتراک فلز بین محلول آبی و فاز غشا و نفوذ آن‌ها در غشا تحت تأثیر گرادیان غلظت کنترل می‌شود. در انتقال فعال یا تسهیل‌شده، غشا حاوی استخراج‌کننده است که در حلال آلی حل شده است، انتقال فلز مورد نظر از طریق فاز غشا بر اساس



شکل ۲ طرحواره سازوکار نفوذ در غشای حک‌شده یونی [۳].

یا یون‌های قالب استفاده می‌شود. فرایند جداسازی از طریق گروه‌های عاملی پلیمرها، از اصل انتخاب پذیری اندازه یا شکل پیروی می‌کند. پلیمرهای چاپ‌شده یونی با گزینش‌پذیری از پیش تعیین‌شده برای جداسازی یون‌های فلزی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. طی فرایند چاپ یون، مونومرهای عاملی مناسب برای برهم‌کنش با یون‌های الگو معرفی می‌شوند و سپس گروه‌های عاملی مونومرها با واکنش‌های پیوند عرضی ثابت می‌شوند. چنین پلیمرهای حک‌شده میل خاصی به یون‌های زمینه نسبت به سایر یون‌های فلزی نشان می‌دهند. اگرچه بیشتر این نوع غشاها میل ترکیبی و گزینش‌پذیری بالایی نشان می‌دهند، سینتیک فرایند جذب/وا جذب نامطلوب است. همچنین انتقال جرم به دلیل اینکه قالب و گروه‌های عاملی کاملاً در ماتریس‌های پلیمری تعبیه شده است، نسبتاً کند است. رویکرد جایگزین روش چاپ یون سطحی است که مزایای زیادی از جمله گزینش‌پذیری بالا، مکان‌های در دسترس‌تر، انتقال سریع جرم و سینتیک اتصال را نشان می‌دهند. غشای کارآمد تهیه شده با روش چاپ یون سطحی باید دارای ماتریس پایدار و نامحلول با گروه‌های فعال مناسب باشد که بتواند با یون‌های فلزی تعامل داشته باشد [۳]. سازوکارهای نفوذ تسهیل‌شده و تأخیر دو راه اصلی نفوذ برای غشای حک‌شده هستند. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در سازوکار تأخیر، یون‌های الگوی هدف توسط مکان‌های چاپ‌شده روی غشا شناسایی و جذب می‌شوند؛ در حالی که یون‌های مزاحم توسط مکان‌های خاص انتخاب و از غشا عبور نمی‌کنند.

اگرچه مطالعه جذب و جداسازی عناصر REE توسط پلیمرهای چاپ‌شده در سال‌های اخیر توسعه یافته است، مقالات در مورد فیلم‌های چاپ‌شده با یون‌های خاکی نادر کم هستند. در حال حاضر، مونومرهای عاملی و عوامل پیوند عرضی برای سامانه‌های چاپ‌شده محدود است و نمی‌توانند توانایی تشخیص الگوهای خاص با ساختارهای شیمیایی یا اندازه‌های



شکل ۳ طرح‌واره انتقال یون‌های فلزی M^{m+} توسط PIM: (الف) انتقال هم‌سو تسهیل شده (PIM با استخراج‌کننده خنثی)، (ب) انتقال متقابل (PIM با استخراج‌کننده اسیدی) [۹].

استخراج‌کننده به‌عنوان سنگ‌های پله‌ای (Stepping Stones) عمل می‌کنند و یون‌ها با پرش از یک مکان به مکان دیگر از طریق غشاها حرکت می‌کنند.

۳. سازوکار پرش روی مکان‌های متحرک (Jumping on Mobile Sites): فلز با مهاجرت متوالی در چندین مکان متحرک از استخراج‌کننده حرکت می‌کند، این مدل برای SLM مناسب است تا مقادیر بالاتر ضرایب نفوذ را از طریق این نوع غشاها توضیح دهد. تاکنون سازوکارهای پیشنهادی انتقال برای غشا درون مولکولی عمدتاً شامل نفوذ استخراج‌کننده [۱۰]، پرش در مکان ثابت [۱۱]، پرش در مکان متحرک [۱۲] و ادغام میکرودامنه‌های مایع [۱۳] است. در مدل ادغام میکرودامنه‌های مایع، با افزایش مقدار استخراج‌کننده از یک غلظت آستانه، میکرودامنه‌هایی از استخراج‌کننده تشکیل می‌شود که در آن نرم‌کننده به‌عنوان حلال برای استخراج‌کننده عمل کرده و مسیرهای به هم پیوسته و متصل برای انتقال به‌وجود می‌آورد. براساس مطالعات انجام‌شده پیشنهاد شد که اصطلاح «انتقال تسهیل‌شده» در غشای پلیمری به سازوکار انتقال جفتی متشکل از نفوذ فیزیکی و واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر اشاره دارد. برخی از محققان مدل‌های پدیدارشناسی را برای توصیف ریاضی انتقال تسهیل‌شده از طریق غشاها با استخراج‌کننده مکان ثابت پیشنهاد کردند. کاسلر و همکاران دریافتند که انتقال تسهیل‌شده تنها در صورتی امکان‌پذیر است که غلظت استخراج‌کننده از

مدل شامل مراحل: ۱- نفوذ فلز در لایه راکد محلول خوراک، ۲- تشکیل کمپلکس بین فلز و استخراج‌کننده در فصل مشترک بین محلول خوراک و فاز غشا، ۳- نفوذ کمپلکس استخراج‌کننده - فلز در فاز غشا به فصل مشترک غشا/محلول دفع، ۴- تجزیه کمپلکس و احیای استخراج‌کننده و ۵- نفوذ فلز در محلول دفع است. استخراج‌کننده به‌عنوان کاتالیزور عمل می‌کند؛ زیرا با افزایش سرعت انتقال، حلالیت فضای شیمیایی در غشا را افزایش می‌دهد. انتقال مواد زمانی متوقف می‌شود که گرادیان غلظت بین محلول خوراک و دفع صفر باشد. اگر فقط یک فلز در حال انتقال باشد، انتقال از نوع تسهیل‌شده ساده است و اگر محلول خوراک شامل دو گونه باشد که قادر به ارتباط با استخراج‌کننده هستند، انتقال از نوع تسهیل‌شده جفت است و دو احتمال وجود دارد: در مورد انتقال هم‌سو (شکل ۳ الف)، جفت‌های یونی M^{m+} و mA^{-} (آنیون‌های A) موجود در فاز خوراک استخراج می‌شوند و توسط استخراج‌کننده خنثی (L) قابل برگشت هستند. فرایندهایی که در فصل مشترک خوراک/غشا و غشا/دفع اتفاق می‌افتد را می‌توان با معادله (۱) توصیف کرد. کاتیون و آنیون در همان جهت محلول خوراک به محلول دفع، تحت اثر ترکیبی گرادیان غلظت، به‌ویژه تشکیل کمپلکس با استخراج‌کننده، مهاجرت می‌کنند. در مورد انتقال متقابل، زمانی که استخراج‌کننده موجود در PIM از نوع اسیدی یا بازی است، فرایند بر اساس سازوکار تبادل پروتون-کاتیون است: کاتیون‌ها در جهت مخالف پروتون‌ها (از محلول‌های pH زیاد به محلول‌های pH کم) مهاجرت می‌کنند. تعادل در فصل مشترک محلول خوراک/غشا را می‌توان با معادله (۲) توصیف کرد [۹]. در شکل ۳ فرایندهای انتقال هم‌سو و متقابل برای یون‌های فلزی M^{m+} درون PIM حاوی انواع مختلف استخراج‌کننده مشاهده می‌شود.

به‌طور کلی چندین مدل برای انتقال تسهیل‌شده پیشنهاد شده است [۷].

۱. سازوکار نفوذ محلول (Solution-diffusion Mechanism): استخراج‌کننده در فاز غشا متحرک است و مهاجرت کمپلکس (فلز- استخراج‌کننده) و استخراج‌کننده در جهت مخالف فاز غشا است. این نوع سازوکار در مورد غشاها مایع مانند SLM و BLM مطلوب است.

۲. سازوکار پرش بر روی مکان‌های ثابت (Jumping on Fixed Sites): فلز با اتصال به چندین مکان ثابت از استخراج‌کننده که مکان‌های برهم‌کنش محسوب می‌شوند، به‌طور متوالی حرکت می‌کند، این نوع سازوکار در غشاها جامد مانند PIM رایج است. فرض بر این است که مولکول‌های

و پایداری در محیط بسیار اسیدی و قلیایی مورد بررسی قرار گرفت و با PIM‌هایی با ترکیب مشابه تهیه‌شده با استفاده از پلیمر پایه PVC مقایسه شد [۱۸]. نتایج نشان داد که عملکرد انتقال PIM حاوی PSF برای انتقال یون کروم (VI) یک‌سوم کمتر از PIM بر پایه PVC است، که به دلیل آب‌دوستی کمتر غشا PSF نسبت به غشا PVC است. با این حال، همان‌طور که انتظار می‌رفت، غشا PSF در مقایسه با غشا PVC، پایداری بالاتری نشان داد که به دلیل وجود گروه‌های آروماتیک و گروه‌های سولفونیل غیرقابل تجزیه در پلی‌سولفون است. اخیراً، استفاده از PVDF به‌عنوان پلیمر پایه در ساخت PIM به دلیل خواص برجسته آن مانند مقاومت شیمیایی خوب، استحکام مکانیکی زیاد، پایداری حرارتی و آب‌گریزی زیاد در مقایسه با سایر مواد پلیمری توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است [۱۶]. استفاده از کوپلیمرها برای ساخت PIM پایدار برای استفاده طولانی‌مدت و بهبود سرعت استخراج و جداسازی اهمیت دارد. مطالعات روی سرعت استخراج و پایداری آن‌ها در شرایط مختلف نشان دادند که این نوع غشاهای کوپلیمری در مقایسه با PIM بر پایه پلیمرهای معمولی برتری دارند [۱۶]. این برتری را به افزایش زبری غشا نسبت داده که منجر به سطح تماس بالاتر با محلول و توانایی جلوگیری از شسته شدن فاز مایع در حین استفاده از آن می‌شود. مطالعات نشان دادند که کوپلیمر PVDF-HFP پرکاربردترین کوپلیمر در ساخت PIM در چند سال گذشته است [۱۶]. علاقه روزافزون به استفاده از PVDF-HFP برای ساخت PIM به دلیل آب‌گریزی بالا، پایداری حرارتی، استحکام مکانیکی و مقاومت عالی در برابر طیف وسیعی از مواد شیمیایی است. علاوه بر این، به دلیل دمای T_g نسبتاً پایین ($T_g = 40^\circ\text{C}$)، PVDF-HFP در دمای اتاق به‌صورت لاستیکی است که برای ساخت غشا مناسب است. در نهایت معرفی پلیمرهای پیوند عرضی افق جدیدی برای آماده‌سازی PIM با پایداری بالاتر و نفوذپذیری بهبود یافته ارائه می‌دهد [۱۶]. این نوع پلیمرها حاوی ساختار شبکه‌ای از دو یا چند نوع زنجیره پلیمری است که از طریق پیوندهای کووالانسی یا یونی به یکدیگر متصل شده‌اند. در نتیجه، پلیمرهای پیوند عرضی محیط پریپیچ‌وخم بیشتری به‌وجود آورده که می‌تواند تحرک فاز مایع درون غشا را محدود کند و پایداری آن را در برنامه طولانی‌مدت افزایش دهند. علاوه بر این، شبکه تشکیل‌شده می‌تواند تغییراتی را در سایر خواص فیزیکی یا شیمیایی مانند افزایش پایداری ابعادی، حرارتی و مکانیکی مناسب برای کاربرد طولانی‌مدت ایجاد کند [۱۹]. به‌عنوان مثال غشای تهیه‌شده از شبکه پلیمری حاوی پلیمر PVDF-HFP و پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات

حد نفوذ فراتر رود [۱۴]. درحالی‌که نوبل و همکاران بیان کردند که چنین محدودیتی وجود ندارد و انتقال تسهیل‌شده از طریق غشاها با استخراج‌کننده مکان ثابت مشابه غشاهای دارای استخراج‌کننده متحرک آزاد است [۱۵]. در نهایت با وجود سازوکارهای انتقال گزارش‌شده برای غشا PIM، بهتر است که اطلاعات ریزساختاری بیشتر مورد بحث قرار بگیرند. در ادامه با توجه به مزایای ذکرشده در مورد غشای درون‌پلمیری، نقش اجزای غشا PIM بر عملکرد استخراج، نفوذپذیری و پایداری مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۵ پلیمرهای مورد استفاده برای تهیه غشای درون‌پلمیری

پلیمر به‌عنوان پایه‌ای برای نگه‌داشتن فاز مایع و تأمین استحکام مکانیکی غشا PIM عمل می‌کند. بیشتر PIM‌های تهیه‌شده از دو هموپلیمر اصلی پلی‌وینیل کلرید (PVC, Poly(Vinyl Chloride)) و تری‌استات سلولز (CTA, Cellulose triAcetate) ساخته شدند. علاوه بر این، انواع پلیمرهای دیگر مانند پلی (وینیلیدن‌فلوراید) (PVDF, Poly(Vinylidene Fluoride))، پلی‌سولفون (PSF, Polysulfone) و کوپلیمرها از جمله پلی (وینیلیدین فلوراید-کو-هگزافلوروئوروپروپیلن) (PVDFHFP) مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرهای گرم‌انرم از زنجیره‌های خطی پلیمری تشکیل شده‌اند و استحکام مکانیکی غشای حاوی پلیمر گرم‌انرم ترکیبی از نیروهای بین‌مولکولی و گرهِ‌خوردگی زنجیره‌های پلیمری است. نیروهای بین‌مولکولی کنترل‌کننده‌ی انعطاف‌پذیری غشا است به‌طوری‌که نیروهای بین‌مولکولی بالا منجر به غشای صلب می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) برای پلیمر آمورف و دمای ذوب (T_m) برای پلیمر بلوری اغلب برای مشخص‌کردن انعطاف‌پذیری ذاتی پلیمر و ویژگی‌های ریزساختاری آن استفاده می‌شود. هر دو حوزه آمورف و بلوری در پلیمر گرم‌انرم وجود دارد. در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g , Glass Transition Temperature)، پلیمر سفت و شیشه‌ای است و زنجیره‌های پلیمری قادر به تغییر صورت‌بندی (Conformation) خود نیستند. از آنجایی که تصور می‌شود این شرایط برای انتقال یون‌های فلزی در غشاها نامطلوب است، نرم‌کننده‌ها اغلب به پلیمر اضافه می‌شوند تا مقدار T_g را کاهش و انعطاف‌پذیری غشا را افزایش دهند [۱۶]. مطالعات نشان دادند که سرعت استخراج و دوام در محیط‌های اسیدی و قلیایی برای PIM حاوی سلولز مانند سلولز استات پروپیونات (Cellulose Acetate Propionate)، سلولز استات بوتیرات (Cellulose Acetate Butyrate) بیشتر از غشا بر پایه پلیمر CTA است [۱۷]. استفاده از پلی‌سولفون در ساخت PIM از نظر سرعت استخراج

آبی مهاجرت کرده یا تراوش کند و لایه‌ای روی سطح غشا تشکیل دهد. این لایه مانعی اضافی برای انتقال یون‌های فلزی در سراسر غشا ایجاد می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که تراوش به سازگاری بین نرم‌کننده و پلیمر پایه بستگی دارد [۷]. علاوه بر این، نرم‌کننده بیش از اندازه می‌تواند استحکام مکانیکی غشا را کاهش داده، استفاده از غشا در شرایط عملی را غیرممکن کند. با توجه به نفوذ یون‌های فلزی درون غشا PIM گرانروی نرم‌کننده پارامتر مهمی برای سرعت انتقال در غشا است. گرانروی و ضریب نفوذ نسبت عکس دارند و با افزایش گرانروی، نفوذ و در نتیجه انتقال کاهش می‌یابد. رایج‌ترین نرم‌کننده‌های مورد استفاده عبارتند از دی‌بوتیل سباکات (DBS, Dibutylsebacate)، بیس (۱-بوتیل پنتیل) آدیپات (BBPA, Bis(1-butylpentyl) adipate)، ۲-نیترو فنیل اکتیل اتر (2-NPOE2-Nitrophenyl ether) و ۲-نیترو فنیل پنتیل اتر (2-Nitrophenyl pentyl ether NPPE). همچنین استخراج‌کننده مانند نمک‌های آمونیوم نوع چهارم و استرهای اسید فسفریک نیز می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده عمل کنند [۲۰].

۵-۲ استخراج‌کننده

استخراج‌کننده برای انتقال گونه مورد نظر توسط غشاهای پلیمری استفاده می‌شود، به طوری که استخراج‌کننده مسئول اتصال با یون‌های مورد نظر از محلول آبی است و به انتقال فلز درون غشا کمک می‌کند [۷]. علاوه بر این استخراج‌کننده، گزینش‌پذیری غشا در استخراج یون‌های فلزی هدف و بازده انتقال مختلف به دلیل تفاوت در سازوکارهای مختلف تشکیل کمپلکس را فراهم می‌کند. انواع مختلفی از عوامل استخراج‌کننده برای استخراج یون‌های فلزی وجود دارد: بازی، اسیدی و کی‌لیت‌کننده (Chelating)، خنثی یا حل‌شونده (Solvating) و ماکرو حلقوی و ماکرومولکولی. سه دسته اصلی استخراج‌کننده‌ی اسیدی، حل‌شونده و بازی برای جداسازی فلزات خاکی نادر استفاده شده‌اند [۲۱]. همچنین برخی از استخراج‌کننده‌های کی‌لیت‌کننده نیز برای جداسازی فلزات خاکی نادر پیشنهاد شده‌اند. شکل ۴ برخی از متداول‌ترین استخراج‌کننده‌های استفاده شده برای جداسازی این‌گونه فلزات را نشان می‌دهد. استخراج عناصر REE عمدتاً با استفاده از استخراج‌کننده‌های ارگانوفسفره، آمیدها، لیگاندهای فوق مولکولی انجام می‌شود. در میان آنها، بیشتر از دی- (۲-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (Di-(2-D2EHPA, ethylhexyl)phosphoric acid)) به دلیل خواص جداسازی خوب، سینتیک خوب، حلالیت کم در فاز آبی و پایداری شیمیایی زیاد، استفاده می‌شود.

(poly(ethylene glycol) dimethacrylate) نشان داد که مقدار شار اولیه بالاتری از یون را (۵۰ مرتبه بیشتر) در مقایسه با غشای تهیه‌شده با استفاده از پلیمرهایی مانند PVDF-HFP یا PVC دارد. افزایش قابل توجه در انتقال یون در غشای PVDF-HFP/PEG-DMA ایجادشده با پیوند عرضی به ماهیت آب‌دوست PEG در ساختار پلیمری غشای ساخته‌شده مرتبط است. همچنین غشای مورد نظر پایداری بهتری نشان داد؛ به طوری که میزان کمی استخراج‌کننده در طول پنج چرخه انتقال متوالی حفظ شد. برخلاف سایر انواع PIM، غشای مورد نظر به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای پایین پلیمر PVDF-HFP، نیازی به استفاده از نرم‌کننده ندارند که باعث کاهش هزینه ساخت غشا می‌شود [۱۶].

۵-۱ نرم‌کننده

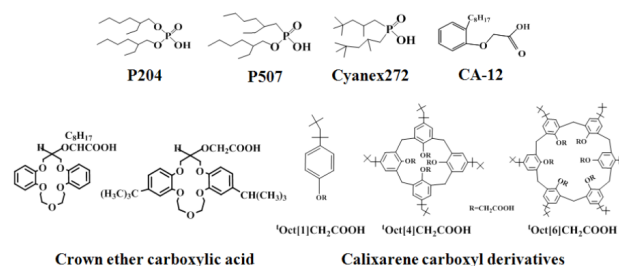
زنجیره‌های مولکولی پلیمر در PIM با ترکیبی از انواع مختلف نیروهای جاذبه مانند نیروهای واندروالس، قطبی و ... کنار هم قرار دارند. این نوع نیروها اغلب منجر به لایه‌ای غشای نازک غیرقابل انعطاف، سفت و سخت با ساختاری سه‌بعدی در ماتریس پلیمری می‌شوند که برای نفوذ یون فلزی نامطلوب است [۱۶]. در نتیجه، نرم‌کننده‌ها اغلب برای افزایش شار گونه‌های فلزی و همچنین نرمی و انعطاف‌پذیری غشا استفاده می‌شوند. نرم‌کننده بین مولکول‌های پلیمر نفوذ کرده، گروه‌های قطبی پلیمر را با گروه‌های قطبی خود خنثی می‌کند. همچنین فاصله بین مولکول‌های پلیمر را افزایش و باعث کاهش نیروهای بین مولکولی می‌شود. رابطه بین عملکرد غشا و غلظت نرم‌کننده و همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نرم‌کننده پیچیده است. این امر به دلیل خواص ضروری که اغلب برای نرم‌کننده مورد نیاز است، پیچیده‌تر می‌شود. از جمله این خواص می‌توان به سازگاری خوب با پلیمر پایه، فراریت کم، گرانروی کم، ثابت دی‌الکتریک بالا، مقاومت خوب در برابر مهاجرت از پلیمر پایه، هزینه کم و سمیت کم اشاره کرد. با این وجود، تلاش قابل توجهی برای روشن کردن تأثیر نرم‌کننده بر عملکرد غشا انجام شده است. مطالعات نشان می‌دهد که عدم تحرک کمپلکس‌های یون فلزی در غشا با ثابت دی‌الکتریک و گرانروی مواد شیمیایی تعیین می‌شود. اگر از غشا با ثابت دی‌الکتریک بالا استفاده شود، جداسازی یون به‌طور موثر انجام می‌شود و این کارایی جداسازی گونه‌های فلزی را از محلول خوراک تا دفع متعادل می‌کند [۷]. نتایج نشان می‌دهد غشای تهیه‌شده با غلظت کم از نرم‌کننده، سخت و شکننده است و در غلظت‌های بسیار بالا، انتقال جرم در غشاها به‌خوبی انجام نمی‌شود. در این حالت نرم‌کننده اضافی می‌تواند به سطح مشترک غشا/محلول

n-اکتیل (TOPO Tri-n-octyl Phosphine Oxide) و دی‌بوتیل بوتیل فسفونات (Dibutyl Butyl Phosphonate, DBBP) هستند. اینگونه ترکیبات گزینش‌پذیری بالایی به ویژه در برابر اکتینیدها و لانتانیدها از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، مایعات یونی را می‌توان به‌عنوان استخراج‌کننده خنثای دیگر استفاده کرد. این مایعات معمولاً حاوی نمک‌هایی با خاصیت تبادل آنیونی و کاتیونی هستند. استخراج‌کننده نوع ماکرو حلقوی و ماکرومولکولی دارای گزینش‌پذیری فوق‌العاده هستند و با انواع مختلف یون‌ها (کاتیون‌ها، آنیون‌ها و خنثی) کمپلکس‌های پایدار را تشکیل می‌دهند. این نوع استخراج‌کننده‌ها حلالیت کمی در محلول‌های آبی دارند. اترهای تاج (Crown Ethers)، تاج‌های کلکس و سیکلودکسترین‌ها (Cyclodextrins) چند نمونه از استخراج‌کننده ماکرو حلقوی و ماکرومولکولی هستند. با این حال، سنتز آن‌ها بسیار پرهزینه است و بنابراین به‌صورت تجاری تولید نمی‌شود. برای استخراج فلزات قلیایی، فلزات سنگین، آنیون‌ها و لانتانیدها استفاده می‌شوند. اگرچه اکثر این استخراج‌کننده‌ها هنوز به‌صورت تجاری در دسترس نیستند. با این حال، حتی اگر سنتز آن‌ها گران است، در مقایسه با مقدار مورد نیاز در استخراج با حلال، مقدار نسبتاً کمی از استخراج‌کننده برای تهیه غشا لازم است [۲۱].

۶ ویژگی‌های غشای PIM

۶-۱ ریزساختار

یکی از جنبه‌های مهم از غشاهای درون‌مولکولی، ریزساختار غشا است که توزیع استخراج‌کننده را در ماتریس پلیمری تعیین می‌کند و در نهایت بر بازده انتقال تأثیر می‌گذارد. در نتیجه، تلاش‌های پژوهشی قابل توجهی برای روشن شدن این موضوع که آیا غشاها دارای ساختار همگن یا متخلخل هستند که در آن حفرات با فاز مایع پر شده است، اختصاص یافته است. ریزساختار PIM توسط عواملی مانند ترکیب غشا، نوع پلیمرهای مورد استفاده و سازگاری بین اجزای غشا کنترل می‌شود. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده در مطالعات مختلف روی غشاهای حاوی پلیمر پایه CTA، سلولز استات (Cellulose Acetate, CA) و PVDF نشان داد که این غشاها دارای سطحی با ساختار متخلخل هستند. با این حال، برای غشاهای CTA و CA، ریزساختار سطح در حضور نرم‌کننده یا استخراج‌کننده، صاف‌تر شده و تخلخل کمتری نشان می‌دهد. به عبارت دیگر غشا همگن‌تر شده است [۷]. از طرف دیگر غشاهای حاوی PVDF در حضور استخراج‌کننده و نرم‌کننده ساختار متخلخلی



شکل ۴ استخراج‌کننده‌های رایج برای جداسازی REE [۳].

استخراج‌کننده بازی یا آنیونی با یون‌های فلزی در خوراک کمپلکس آنیونی تشکیل داده و باعث استخراج می‌شود. استخراج‌کننده بازی عمدتاً ترکیبات مبتنی بر آمین با جرم مولکولی زیاد از جمله ترکیبات آمونیوم چهارتایی مانند تری-اکتیل متیل آمونیوم نیترات (Aliquat336 tri-octyl Methylam-), و آمین‌های نوع سوم مانند تری‌متیل آمین (Monium nitrate) و آمین‌های نوع دوم مانند تری‌متیل آمین (Trimethylamine) است. در استخراج‌کننده اسیدی، تبادل بین یون فلزی و یون هیدروژن موجود در استخراج‌کننده صورت می‌گیرد. البته فرایند پیچیده‌تر از آن است و استخراج‌کننده‌های اسیدی معمولاً به‌عنوان دایمر یا الیگومرهای بزرگ‌تر در محلول‌های آلی غیرقطبی تجمع می‌یابند. این تجمع باعث کاهش قطبیت آن‌ها می‌شود و کمپلکس تشکیل شده با فلز ممکن است حاوی اسید آلی تفکیک نشده باشند. بدیهی است که استخراج فلزات حاکی نادر با اینگونه استخراج‌کننده‌ها با افزایش pH محلول خوراک بهبود می‌یابد، در حالی که فرایند دفع با افزایش اسیدیته فاز دفع ارتقا می‌یابد. استخراج‌کننده‌های اسیدی شامل اسیدهای ارگانوفسفره مانند بیس (۲،۴،۴)-تری‌متیل پنتیل فسفینیک اسید (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic Acid)، بیس (۲،۴،۴)-تری‌متیل پنتیل دی تیوفسپینیک اسید (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic Acid)، بیس (۲،۴،۴)-پنتیل (پنتیل) مونو تیوفسپینیک اسید (Monothiophosphinic Acid (2,4,4-trimethylpentyl)), اسیدهای سولفونیک (به‌عنوان مثال، دی‌نونیل نفتالین سولفونیک اسید (Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid)) هستند. همچنین ترکیبات هیدروکسی اکسیم‌ها و کینولین‌ها که دارای خواص اسیدی و کیلیت‌کننده هستند، استفاده می‌شود [۲۱]. در استخراج‌کننده خنثی یون فلزی از طریق سازوکار حل‌شوندگی واکنش می‌دهد و توسط برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی کنترل می‌شود. اکثر استخراج‌کننده‌های خنثی یا حل‌شونده تجاری، ترکیبات مبتنی بر فسفر مانند تری-n-بوتیل فسفات (TBP Tri-n-butyl Phosphate)، اکسید فسفین تری-

به طوری که همبستگی مثبت بین نفوذپذیری یون فلز و زبری سطح غشا نیز مشاهده شد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد غلظت نرم‌کننده بر نفوذپذیری غشا اثر می‌گذارد؛ در غلظت‌های کم نرم‌کننده نفوذپذیری غشا کاهش یافته و در غلظت‌های زیاد نرم‌کننده هم نفوذپذیری کم می‌شود. با این حال، Gyves و همکارانش نشان داده‌اند که کاهش نفوذپذیری با افزایش محتوای نرم‌کننده در غشاها به افزایش گرانروی غشا مربوط می‌شود که اثر نرم‌کنندگی و همچنین حرکت استخراج‌کننده را محدود می‌کند. از یک طرف، وجود نرم‌کننده برای تشکیل ریزدامنه‌های مایع حاوی استخراج‌کننده و نرم‌کننده که انتقال یون‌های فلزی را تسهیل می‌کند، ضروری است. از سوی دیگر، افزایش محتوای نرم‌کننده می‌تواند برهم‌کنش‌های بین نرم‌کننده و زنجیره‌های پلیمری را افزایش دهد و باعث کاهش وقوع حوزه‌های مایع شود [۱۳]. علاوه بر این در مطالعات مشاهده شد که ضرایب نفوذپذیری بسته به غلظت استخراج‌کننده تغییر می‌کند، به طوری که با افزایش غلظت استخراج‌کننده، ضرایب نفوذپذیری افزایش یافته و شار یون‌های فلزی کاهش یافته است. دلیل این امر به تشکیل ریزساختار چند لایه در غشاها با غلظت بالا از استخراج‌کننده یونی است. همان‌طور که قبلاً ذکر شد نیروی محرکه در غشا PIM اساساً گرادیان غلظت گونه فلزی یا گونه دیگری است که به‌عنوان یون انتقالی جفت شده شناخته می‌شود [۲۲]. مشاهده شد که ضرایب نفوذپذیری بستگی به اسیدیته فاز خوراک دارد و ضرایب نفوذپذیری در نتیجه افزایش غلظت اسید کاهش یافت. در این مورد، تفاوت در pH بین محلول‌های خوراک و دفع، گرادیان غلظتی از یون پروتون در سراسر غشا ایجاد کرده است [۲۰]. همچنین نیروی محرکه می‌تواند تحت تأثیر تحرک یون انتقالی جفت‌شده در فاز آلی غشا قرار گیرد. این نتیجه در چندین مطالعه که در آن آزمایش‌های انتقال با چندین یون جفت‌شده مختلف تحت گرادیان غلظت مشابهی انجام شد، مشهود است. در این مطالعات، انتقال بهتر یون فلزی هدف زمانی که یون‌هایی با انرژی آب‌پوشیده پایین‌تر به‌عنوان یون محرک استفاده می‌شوند، گزارش شد. یون‌ها در محلول‌های آبی آب‌پوشیده می‌شوند و از آنجایی که فاز غشا آب‌گریز است، تصور می‌شود که انتقال چنین یون‌های آب‌پوشیده بسته به انرژی آب‌پوشی آن‌ها یا تعداد مولکول‌های آب متصل، محدود می‌شود [۲۲].

۶-۳ پایداری

با تمام مزیت‌های ذکر شده در مورد PIM در مقایسه با غشاهای مایع و غیرمایع، مشکلات پایداری در PIM به دلیل مهاجرت

دارند و اندازه منافذ با غلظت استخراج‌کننده و نرم‌کننده افزایش می‌یابد [۷]. در مطالعه‌ای تفاوت‌های مشخصی را بین غشا CTA خالص، غشای CTA در حضور نرم‌کننده و غشای CTA در حضور نرم‌کننده و استخراج‌کننده ماکروسیکلیک مختلف گزارش شد. تصاویر غشای CTA خالص، ماتریس پلیمری بسیار متخلخلی با اندازه منافذ نسبتاً یکنواخت در محدوده زیر میکرومتر را نشان داد. با اضافه شدن نرم‌کننده 2-NPOE این منافذ ناپدید شدند و غشای متراکمی تشکیل شد و افزودن استخراج‌کننده ماکروسیکلیک باعث تشکیل غشا با ریزساختار با لایه‌های مجزا شد [۲۲]. در مطالعه‌ای مشخص شد که با افزودن کوپلیمر تصادفی (اتیلن وینیل‌الکل) (Poly (Vinyl Alcohol-co-ethylene), EVOH) آب‌دوست به غشا بر پایه PVDF، حفرات بیشتری در سطح و مجراهای داخلی بیشتر و بزرگتری تشکیل شد که باعث افزایش نفوذپذیری در غشا شده است [۲۳]. از آنجا که PIMها معمولاً روی سطح شیشه‌ای ریخته می‌شوند، ریزساختار سطح غشا در سمت شیشه می‌تواند کاملاً متفاوت از سطح غشا در معرض هوا باشد. وانگ و همکاران [۲۴] هنگامی که ریزساختار سطح برای غشا بر پایه PVC/Aliaquat 336 بررسی کردند، سطح صاف‌تری را در سطح مشترک شیشه/غشا گزارش کردند. با این حال، این تفاوت با افزایش غلظت Aliquat 336 به بالای ۵۰٪ وزنی کاهش می‌یابد. با توجه به این که Aliquat 336 می‌تواند نقش نرم‌کننده را بازی کند و این واقعیت که می‌تواند ترجیحاً به سطح غشا/هوا مهاجرت می‌کند، نتایج گزارش شده در این مطالعات نشان‌دهنده تأثیر احتمالی نرم‌کننده بر زبری سطح غشا است.

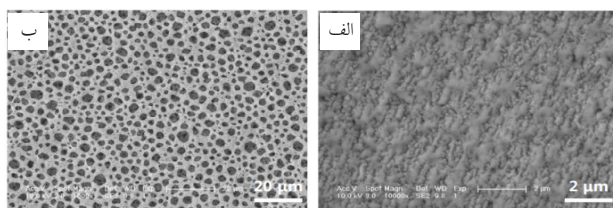
۶-۲ نفوذپذیری

نرخ انتقال یون فلزی توسط غشای PIM مسلماً عاملی تعیین‌کننده در تجاری‌سازی این فناوری است. پدیده‌های انتقال به ویژگی‌های غشا از جمله ریزساختار غشا، ترکیب غشا، خواص فیزیکی و شیمیایی فلز هدف و همچنین شیمی محلول‌های آبی مربوط می‌شوند. در موارد خاص، غلظت بالای استخراج‌کننده اثر تاج ممکن است منجر به لایه نازک بلوری شده و ریزساختاری با لایه‌های مجزا تشکیل شود [۲۲]. این ریزساختار برای انتقال گونه مورد نظر درون PIM نامطلوب است و اغلب شار ضعیفی را نشان می‌دهد. زبری سطح غشا نیز پارامتر ریزساختاری مهمی است. وانگ و همکاران [۲۴] افزایش جزئی اما قابل‌تشخیصی در انتقال یون فلزی را هنگامی که بخش زبر PIMs در معرض محلول خوراک قرار گرفت، گزارش کردند. این با مطالعات دیگر مطابقت دارد،

افزودن پلی (بوتیلن آدیپات ترفتالات) (Poly (Butylene Adi- (Pate Terephthalate), PBAT) به PIM بر پایه CTA به شدت بر نفوذپذیری کروم (VI) تأثیر می‌گذارد [۲۵]. پلیمر PBAT با دمای انتقال شیشه‌ای کم $T_g = -31^\circ\text{C}$ و بلورینگی پایین، به دلیل اثر نرم‌کنندگی القایی آن، به شدت خواص مکانیکی غشا را تغییر می‌دهد. بنابراین، بلورینگی PIM کاهش می‌یابد و پایداری آن به دلیل حفظ بهتر استخراج‌کننده توسط ماتریس CTA/PBAT بهبود می‌یابد. Sellami و همکاران گزارش کردند که افزودن ۱۰ درصد وزنی تترادکانول باعث افزایش اثر نرم‌کنندگی آب در غشا بر پایه PVC /پلی (اتیلن-کو-وینیل استات) می‌شود و اجازه می‌دهد تا غشایی با پایداری بالا (تا ۲۴ چرخه) به دست آید [۲۵].

۷ مطالعات انجام شده برای جداسازی عناصر نادر خاکی توسط PIM

هوانگ و همکاران از PIM جدیدی برای جداسازی و استخراج یون لوتیم Lu^{+3} از محلول حاوی عناصر لوتیم، لانتانیم La و ساماریوم Sm استفاده کردند. ترکیب غشا ۶۰٪ وزنی PVDF و ۴۰٪ دی (۲-اتیل هگزیل) فسفینیک اسید به عنوان استخراج‌کننده و نرم‌کننده است. ساختاری با منافذ مرتب‌شده به صورت سلسله‌مراتبی (Hierarchically Ordered Pores) تشکیل شده که این ریز ساختار به دلیل زبری سطح بالا و سطح تماس زیاد با محلول، دسترسی غشا به محلول را بهبود بخشیده است (شکل ۵). منافذ لایه بیرونی روی سطح شیشه دارای قطر ۸ میکرومتر و منافذ لایه داخلی ۱ میکرومتر است و ساختار منافذ کاملاً متفاوتی را با منافذ PIM‌های رایج نشان می‌دهد. علاوه بر این، غشا به عنوان انتقال‌دهنده انتخابی موثر برای یون لوتیم از سمت منافذ کوچک به سمت منافذ بزرگ عمل کرد. از آنجایی که استخراج‌کننده مورد استفاده اسیدی است، pH نقش مهمی در انتخاب غشا دارد. در $\text{pH} = 1/5$ پس از پنج ساعت، ضریب بازیابی La^{+3} ، Lu^{+3} و Sm^{+3} به ترتیب ۸۵، ۴۰ و ۴ درصد است. پس از افزایش pH به ۲، ۴، Sm^{+3} به‌طور انتخابی از La^{+3}



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از PIM تهیه شده. (الف) سمت منافذ بزرگ؛ (ب) سمت منافذ کوچک [۲۶].

فاز مایع درون غشا (استخراج‌کننده، نرم‌کننده و اصلاح‌کننده) به سمت محلول آبی وجود دارد. مشخص شده است که این از دست دادن به ترکیب درصد غشا و محیط آبی که در آن PIM استفاده می‌شود بستگی دارد [۲۲]. مطالعات نشان دادند که از دست دادن فاز مایع در PIM بر پایه PVC می‌تواند با افزایش غلظت محلول‌های آبی به حداقل برسد [۲۵]. همچنین از دست دادن جرم PIM به قدرت یونی محلول آبی بستگی دارد و کمترین اتلاف فاز مایع PIM برای محلولی با قدرت یونی زیاد، مشاهده می‌شود [۲۵]. امتزاج پذیری اجزای غشا و حلالیت فاز مایع در آب نیز نقش مهمی در پایداری PIM دارد. به عنوان مثال، پایداری PIM متشکل از CTA به عنوان پلیمر پایه، D2EHPA به عنوان استخراج‌کننده، با افزودن اتانول به محلول در هنگام تهیه غشا به دلیل بهبود حلالیت این اجزا افزایش می‌یابد [۲۵]. همچنین در مورد استخراج‌کننده آب‌دوست (با حلالیت زیاد در آب بالا) مانند تری‌بوتیل فسفات، لازم است فاز آبی توسط استخراج‌کننده اشباع شود تا نشت آن به حداقل برسد. در مقابل استفاده از اصلاح‌کننده با حلالیت کم در آب باعث بهبود پایداری PIM بر PVC می‌شود. بنابراین تعادل آب‌دوستی/آب‌گریزی و ماهیت شیمیایی استخراج‌کننده نیز نقش مهمی در پایداری PIM ایفا می‌کند. ماهیت آب‌دوست غشا برای ترشوندگی غشا و در نتیجه برای خواص انتقال بسیار مطلوب است، در حالی که طبیعت آب‌گریز باعث افزایش پایداری غشا می‌شود [۲۲]. گاهی اوقات اصلاح‌کننده‌ای مانند الکل‌های زنجیره بلند آلکیل به ترکیب غشا اضافه می‌شود تا حلالیت گونه‌های استخراج‌شده در فاز مایع غشا را بهبود بخشد. مشاهده شد که PIM‌های حاوی اصلاح‌کننده با حلالیت در آب بین ۷،۹ تا ۰،۳۷ گرم در کیلوگرم (۱-هگزانول، ۱-هپتانول، ۱-اکتانول، ۱-نونانول و ۱-دکانول) پس از استخراج دوم به دلیل شسته‌شدن مواد اصلاح‌کننده در محلول زوال یافتند. فقط غشا با اصلاح‌کننده با کم‌ترین انحلال‌پذیری در آب (۱-دودکانول و ۱-تترادکانول) پایداری خوبی نشان دادند و غشا با ۱-تترادکانول پایداری بسیار بهتری را پس از ۱۰ چرخه متوالی نشان داد که به دلیل حلالیت کمتر ۱-دودکانول است [۷]. علاوه بر این، همان‌طور که قبلاً ذکر شد پلیمر پایه نیز تأثیر زیادی بر پایداری PIM دارد، پلیمر CTA می‌تواند تحت آب‌کافت در محلول‌های اسیدی و قلیایی قرار گیرد یا PVC در شرایط قلیایی کلرزایی کرده و ناپایدار است. استفاده از پلیمرهای دیگر، به عنوان مثال پلی (PVDF-co-) (HFP) که مقاومت شیمیایی خوبی در محیط‌های اسیدی دارد، مشکلات مربوط به ناپایداری شیمیایی پلیمرهای پایه را به دلیل افزایش اثر گره‌خوردگی کاهش می‌دهد. مطالعه‌ای نشان داد که

۸ نتیجه‌گیری

عناصر نادر خاکی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیزورها، آلیاژهای باتری و سرامیک استفاده می‌شوند. با این وجود جداسازی این گونه فلزات به دلیل خواص شیمیایی و شعاع یونی مشابه بسیار دشوار است. روش‌های متعددی برای جداسازی عناصر REE مانند رسوب، جذب و استخراج با حلال اعمال شده‌اند. اما این راهبردها دارای معایب مختلفی از جمله گزینش پذیری و خلوص کم عناصر مورد نظر، هزینه بالا، مصرف زیاد مواد شیمیایی و ایجاد آلودگی‌های فراوان به دلیل باقی ماندن مقادیر زیاد ضایعات اسیدی و قلیایی است. اخیراً روش جداسازی غشایی، به عنوان رویکرد سازگار با محیط زیست، توجه زیادی را برای استخراج عناصر REE به خود جلب کرده است. انواع مختلفی از غشاهای مایع مانند غشای مایع امولسیون، غشای مایع توده و غشای شبه مایع الکترواستاتیک برای بهبود استخراج REE توسعه یافته‌اند. در تمام این غشاهای، عموماً به دلیل گردان غلظت، یون‌های فلز از محلول خوراک از طریق فاز آلی به فاز دفع نفوذ می‌کند. با این حال، به دلیل پایداری ضعیف و سطح غشای کم این روش‌ها که با حلالیت متفاوت فاز مشخص می‌شود، روش‌های جدیدی مانند غشای مایع نگه‌دارنده و غشای مایع نگه‌دارنده الیاف توخالی که در آن‌ها استخراج‌کننده روی تکیه‌گاه متخلخل تعبیه شده است، توسعه یافته است. اگرچه کاربرد و توسعه این روش‌ها اثرات جداسازی قابل توجهی را نشان داده است، اما استفاده از آن‌ها در مقیاس صنعتی همچنان با مشکلاتی همراه است. در نتیجه، فرایندهای جداسازی REE‌ها به سمت استفاده از فرایندهای غشایی غیر مایع پایدار تغییر کرده است که در آن استخراج‌کننده از نظر شیمیایی یا فیزیکی به غشا یازمین‌های متخلخل متصل می‌شوند. بنابراین، آن‌ها را می‌توان بدون نگرانی از دست دادن استخراج‌کننده در فاز آبی استفاده کرد. غشاهای پلیمری به دلیل تهیه راحت، پایداری و استخراج مناسب و هزینه کم، طیف گسترده‌ای از تمرکز علمی و کاربردی در زمینه جداسازی دارند و آینده غشاهای پلیمری در جداسازی REE امیدوارکننده است. مطالعات در زمینه غشا پلیمری نشان داد که انتخاب جز مناسب هم بر عملکرد غشا و هم بر کیفیت غشا تأثیر می‌گذارد. بنابراین میزان پلیمر پایه، استخراج‌کننده و نرم‌کننده باید با یکدیگر متعادل شوند زیرا بر عملکرد و کیفیت غشا تأثیر می‌گذارند. اولین ماده‌ای که در تولید غشا استفاده می‌شود پلیمر پایه است که باعث افزایش پایداری غشا و دوام بیشتر آن می‌شود. PVC و CTA به عنوان پلیمر پایه در اکثر غشاهای تولید شده استفاده می‌شوند.

جدا شد. با این حال، با افزایش بیشتر pH، جداسازی La^{+3} به ۵۰٪ رسید. این نشان داد که این ترکیب درصد غشا می‌تواند ترکیب مناسبی برای جداسازی عناصر REE سنگین و سبک از یکدیگر باشد. میزان استخراج‌کننده، سرعت هم‌زدن، دما و اسیدیته محلول دفع نیز بر بازده انتقال PIM تأثیر گذاشت. آن‌ها گزارش کردند که استخراج‌کننده به شکل دایمر باعث استخراج و جداسازی Lu^{+3} می‌شود [۲۶]. چن و همکاران از غشای حاوی PVDF/EVOH و بیس (۲،۴،۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید به عنوان استخراج‌کننده برای جداسازی یون‌های ایتیریم Yb^{+3} و Lu^{+3} استفاده کردند. نتایج نشان داد که استفاده از EVOH هیچ اثری در تشکیل کمپلکس بین یون Lu^{+3} و استخراج‌کننده ایجاد نمی‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیروی اتمی نشان داد که افزودن مقدار مناسب EVOH می‌تواند منافذ سطحی و کانال‌های داخلی بزرگ‌تری ایجاد کند. ضرایب نفوذپذیری غشا برای Lu^{+3} و Yb^{+3} به ترتیب ۱۱۴،۸۲ و ۱۵۶ میکرومتر بر ثانیه است. شار اولیه نیز به ترتیب ۶۵،۶۱ و ۱۹۰،۸ میکرومتر بر مترمربع بر ثانیه است. همه نتایج نشان می‌دهند که این PIM در حضور EVOH به عنوان پلیمری آب‌دوست، می‌تواند برای استخراج عناصر REE سنگین استفاده شود [۲۳]. کلوپ و همکاران PIM برای استخراج انتخابی و بازیابی یون‌های REE متشکل از ۴۵٪ وزنی D2EHPA و ۵۵٪ PVC ساختند. جداسازی کامل یون‌های La^{+3} ، Yb^{+3} و گالیوم Ga^{+3} به دست آمد. استخراج انتخابی و کامل این یون‌های REE در pHهای مختلف محلول خوراک به دست آمد و تفاوت قابل توجه فاکتورهای استخراج، امکان جداسازی یون‌های REE سبک، متوسط و سنگین را با تغییر اسیدیته محلول فراهم کرد [۲۷]. غشای PIM حاوی تری استات سلولز و 2-NPOE به عنوان نرم‌کننده و حاوی D2EHPA و TBP به عنوان استخراج‌کننده یون‌های فلزی تهیه شد. انتقال تسهیل شده La^{+3} از محلول‌های آبی نیترات در سراسر PIM مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که انتقال از طریق PIM با D2EHPA به عنوان استخراج‌کننده یون La^{+3} از محلول آبی نسبت به انتقال از طریق PIM با TBP به عنوان استخراج‌کننده یونی صورت می‌گیرد [۲۸]. مطالعات نشان می‌دهند که انتقال موثر و انتخابی یون‌های مورد نظر توسط PIM به طور مستقیم به استخراج‌کننده مورد استفاده بستگی دارد [۲۹]. مایعات یونی به عنوان استخراج‌کننده‌های مناسب نیز گزارش‌هایی برای بهبود انتخاب پذیری PIM‌ها دارند. اگرچه مایعات یونی عملکرد موثری در استخراج عناصر REE دارند، برخی مشکلات مانند هزینه‌های بالا و دشواری در سنتز، استفاده از آن‌ها را محدود کرده است.

هستند و ترکیب درصد غشا، نوع پلیمر پایه، میزان نرم‌کننده، نوع و میزان استخراج‌کننده، ماهیت و pH محلول‌های خوراک و دفع و نوع فلز مورد نظر تأثیر دارند. با این وجود تحقیقات بیشتری برای درک رابطه بین عوامل مؤثر بر سازوکار انتقال PIMها مورد نیاز است و سازوکارهای انتقال فلز درون غشاهای PIM نیز به تحقیقات بیشتری نیاز دارد. در نهایت می‌توان گفت که مطالعات زیادی در رابطه با غشاهای PIM وجود دارد که به تدریج بر تعداد این مطالعات افزوده می‌شود و غشاهای درون‌پلمیری می‌توانند نقش مهمی به‌ویژه در بازیابی عناصر نادر خاکی ایفا کنند.

بنابراین، در حالی که انتظار می‌رود تعداد پلیمرها در مطالعات آتی افزایش یابد، می‌توان از استخراج‌کننده‌ها و نرم‌کننده‌های بیشتری سازگار با این مواد استفاده کرد. استخراج‌کننده مسئول افزایش انتقال فلز مورد نظر و گزینش‌پذیری غشا است. با این حال، زمانی که بیش از حد استفاده شود، باعث تجمع آن و نشست به سمت سطح غشا می‌شود. نرم‌کننده باعث حفظ گونه‌های فلزی و انعطاف‌پذیری غشا می‌شود. میزان نرم‌کننده نقش اساسی در ریزساختار و نفوذپذیری غشا دارد. ریزساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی غشا عوامل حاکم بر نفوذپذیری غشاهای PIM

مراجع

- Liu T., Chen J., Extraction and Separation of Heavy Rare Earth Elements: A Review, *Separation and Purification Technology*, 276, 119263, **2021**.
- Eljaddi T., Lebrun L., Hlaibi M., Review on Mechanism of Facilitated Transport on Liquid Membranes, *Journal of Membrane Science and Research*, 3, 199-208, **2017**.
- Chen L., Wu Y., Dong H., Meng M., Li C., Yan, Y. Chen, J., An Overview on Membrane Strategies for Rare Earths Extraction and Separation, *Separation & Purification Technology*, 197, 70-85, **2018**.
- Yan J., Pal R., Effects of Aqueous-phase Acidity and Salinity on Isotonic Swelling of W/O/W Emulsion Liquid Membranes Under Agitation Conditions, *Journal of Membrane Science*, 244, 193-203, **2004**.
- Wannachod P., Chaturabul S., Pancharoen U., Lothongkum A.W., Patthaveekongka W., The Effective Recovery of Praseodymium from Mixed Rare Earths via a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane and its Mass Transfer Related, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 354-361, **2011**.
- Gu A.M., A New Liquid Membrane Technology-electrostatic Pseudo Liquid Membrane, *Journal of Membrane Science*, 52, 77-88, **1990**.
- Ines M., Almeida G.S., Cattrall R.W., Kolev S.D., Recent trends in Extraction and Transport of Metal Ions Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 415-415, 9-23, **2012**.
- Keskin B., Yuksekdog A., Zeytuncu B., Koyuncu I., Development of Polymer Inclusion Membranes for Palladium Recovery: Effect of Base Polymer, Carriers, and Plasticizers on Structure and Performance, *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103576, **2023**.
- Kaczorowska M.A., The Use of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions—The Latest Achievements and Potential Industrial Applications: A Review, *Membranes*, 12, 1135, **2022**.
- Paugam M.F. Buffle J., Comparison of Carrier-facilitated Copper(II) Ion Transport Mechanisms in a Supported Liquid Membrane and in a Plasticized Cellulose Triacetate Membrane, *Journal of Membrane Science*, 147, 207-215, **1998**.
- Riggs J.A., Smith B.D., "Facilitated Transport of Small Carbohydrates Through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes, Evidence for Fixed-site Jumping Transport mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 2765-2766, **1997**.
- White K.M., Smith B.D., Duggan P.J., Sheahan S.L., Tyn-dall E.M., Mechanism of Facilitated Saccharide Transport Through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes, *Journal of Membrane Science*, 194, 165-175, **2001**.
- Fontas C., Tayeb R., Dhahbi M., Gaudichet E., Thominet F., Roy P., Steenkeste K., Fontaine-Aupart M.P., Tingry S., Tronel-Peyroz E., Seta P., Polymer Inclusion Membranes: the Concept of Fixed Sites Membrane Revised, *Journal of Membrane Science*, 290, 62-67, **2007**.
- Cussler E., Aris R., Bhowan A., On the Limits of Facilitated Diffusion, *Journal of Membrane Science*, 43, 149-164, **1989**.
- Noble R.D., Facilitated Transport Mechanism in Fixed Site Carrier Membranes, *Journal of Membrane Science*, 60, 297-306, **1991**.
- Nitti F., Selan O.T.E., Hoque B., Tambaru D., Cholid Djunaidi M., Improving the Performance of Polymer Inclusion Membranes in Separation Process Using Alternative Base Polymers: A Review, *Indonesian Journal of Chemistry*, 22, 284-302, **2021**.
- Gardner J. S., Walker J.O., Lamb J. D., Permeability and Durability Effects of Cellulose Polymer Variation in Polymer Inclusion Membranes, *Journal of Membrane Science*, 229, 87-93, **2004**.
- Kunene P., Akinbami O., Motsoane N., Tutu H., Chimuka L., Richards H., Feasibility of Polysulfone as Base Polymer in a Polymer Inclusion Membrane: Synthesis and Characterisation, *Journal of Membrane Science and Research*, 6, 203-210, **2020**.
- Nielsen L.E., Cross-linking-effect on Physical Properties of Polymer, *Journal of Macromolecular Science*, 3, 69-103, **1969**.
- Keskin B., Zeytuncu-Gokoglu B., Koyuncu I., Polymer Inclusion Membrane Applications for Transport of Metal Ions: A Critical Review, *Chemosphere*, 279, 130604, **2021**.
- Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G.R., Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker Inc., New York, **2004**.
- Nghiem L.D., Mornane P., Potter I.D., Perera J.M., Cattrall R.W., Kolev S.D., Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 287, 7-41, **2006**.
- Chen L., Dong H., Pan W., Dai J., Dai X., Pan J., Poly (Vi-

- nyl Alcohol-co-ethylene) (EVOH) Modified Polymer Inclusion Membrane in Heavy Rare Earths Separation with Advanced Hydrophilicity and Separation Property, *Chemical Engineering Journal*, 426, 131305-131316, **2021**.
24. Wang L., Paimin R., Cattrall R.W., Wei S., Kolev S.D., The Extraction of Cadmium(II) and Copper(II) from Hydrochloric Acid Solutions Using an Aliquat 336/PVC Membranes, *Journal of Membrane Science*, 176, 105–111, **2000**.
25. Sellami F., Kebiche-Senhadji O., Marais S.K., Ieva F., PVC/EVA-based Polymer Inclusion Membranes with Improved Stability and Cr(VI) Extraction Capacity: Water Plasticization Effect, *Journal of Hazardous Materials*, 436, 129069-129087, **2022**.
26. Huang S., Chen J., Zou D.A., Preliminary Study of Polymer Inclusion Membrane for Lutetium(III) Separation and Membrane Regeneration, *Journal of Rare Earths*, 39, 1256–1263, **2021**.
27. Croft C.F., Almeida M.I.G.S., Cattrall R.W., Kolev S.D., Separation of Lanthanum(III), Gadolinium(III) and Ytterbium(III) from Sulfuric Acid Solutions by Using a Polymer Inclusion Membrane, *Journal of Membrane Science*, 545, 259–265, **2018**.
28. Makowka A.B., Pospiech, Synthesis of Polymer Inclusion Membranes Based on Cellulose Triacetate for Recovery of Lanthanum (III) from Aqueous Solutions, *Autex Research Journal*, 19, 288–292, **2019**.
29. Ansari S.A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K., Cation Transport Across Plasticized Polymeric Membranes Containing N, N, N', N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as the Carrier, *Desalination*, 262, 196–201, **2010**.

واژه‌های کلیدی:

تایر،
بازیافت،
لاستیک

بازیافت تایرهای فرسوده

زهرا خوبی آرانی*

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

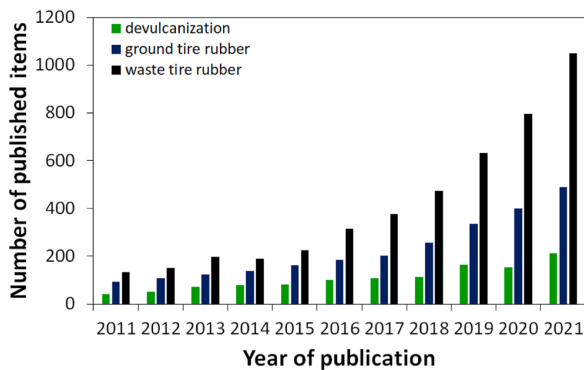
چکیده ...

منبع اصلی لاستیک‌های ضایعاتی، تایرهای فرسوده است. بازیافت این تایرها به دلیل حجم بالای تولید و ساختار بسیار شبکه‌ای و در نتیجه ماهیت زیست تخریب ناپذیر از نظر محیط‌زیست اهمیت زیادی دارد. این امر منجر به لزوم یافتن روش‌های آسان، ارزان و با مصرف بهینه انرژی برای بازیافت تایرهای فرسوده شده است. تاکنون، مطالعات زیادی به بهبود روش‌های بازیافت متداول و معرفی روش‌های جدید برای مدیریت تایرهای فرسوده اختصاص داده شده‌اند. روکش مجدد، سوزاندن، گرماکافت و آسیاب کردن، روش‌های بازیافت تایرهای فرسوده هستند. با فرایند روکش مجدد، می‌توان عمر تایر استفاده شده را با حذف آج قبلی و اعمال آج جدید افزایش داد. در اثر سوزاندن تایرهای فرسوده می‌توان از انرژی بازیابی شده به‌عنوان منبع سوخت برای تولید بخار، انرژی الکتریکی و انرژی لازم در تهیه خمیر کاغذ، کاغذ، آهک و فولاد استفاده کرد. با تجزیه گرمایی تایرهای فرسوده در فرایند گرماکافت، می‌توان نفت، گاز و زغال به‌دست آورد. روش اصلی بازیافت تایرهای فرسوده، آسیاب کردن آن‌ها برای جاسازی ذرات در زمینه‌های پلیمری است. خرد کردن محیطی و سرمایشی رایج‌ترین روش‌های آسیاب کردن تایرهای فرسوده است. کاهش اندازه ذرات منجر به سطح ویژه بزرگ‌تر و توزیع بهتر آن‌ها در زمینه‌های پلیمری می‌شود. از این ذرات می‌توان به‌عنوان پرکننده در آسفالت، بتون و پلیمرهای شکننده استفاده کرد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khoubi@sut.ac.ir

۱ مقدمه



شکل ۱ تعداد مقالات منتشر شده دارای عبارات "اولکانش"

(Devulcanization)، "لاستیک تایر آسیاب شده"

(Ground Tire Rubber) و "لاستیک تایر فرسوده"، در بازه ۲۰۲۱-

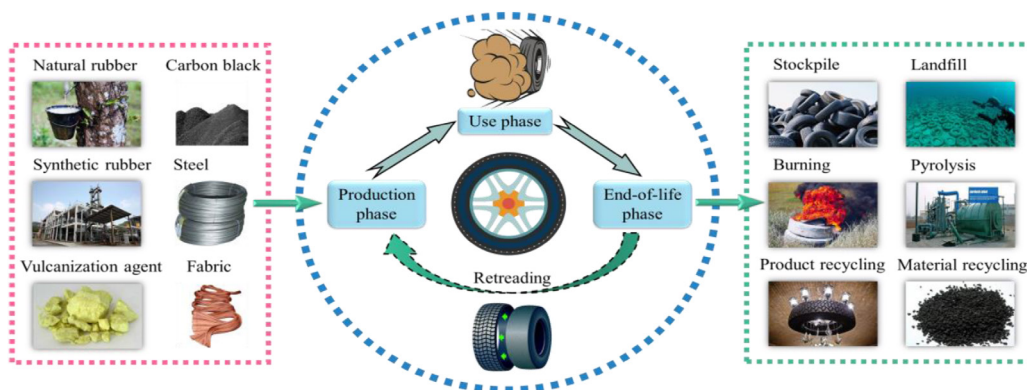
۲۰۱۱ بر اساس داده‌های پایگاه اسکاپوس [۴].

ضایعات جامد، ۲- روکش مجدد (Retreading) برای استفاده ثانویه، ۳- سوزاندن (Incineration) برای بازیافت انرژی، ۴- گرماکافت (Pyrolysis) برای تولید سوخت، دوده و سیم‌های فولادی، ۵- تولید محصولات بازیافتی به‌عنوان مثال ضربه‌گیرها، موانع سقوط و صخره‌های دریایی مصنوعی از تایرهای کامل و ۶- بازیافت به‌عنوان افزودنی لاستیکی پس از آسیاب مکانیکی [۷]. ابتدایی‌ترین روش مدیریت این ضایعات، دفن آن‌ها در زمین به‌عنوان زباله است که خطرات محیطی و بهداشتی در اثر وقوع آتش‌های تصادفی و هم‌چنین آلودگی منابع آب زیرزمینی را به دنبال دارد. آتش گرفتن لاستیک تایر فرسوده منجر به نشر اکسید گوگرد، هیدروکربن‌های آروماتیک پلی‌سیکلی، ذرات ریز و ترکیبات سمی دیگر می‌شود. هرچند تایرهای فرسوده، ارزش گرمایی (Calorific Value) بالایی دارند تا به‌عنوان سوخت استفاده شوند، اما به‌عنوان پرکننده‌های فعال یا غیرفعال (عوامل چقرمه‌کننده برای گرمانرم‌ها، گرماسخت‌ها و لاستیک‌ها) مفیدتر هستند و سازگاری بیشتری با محیط‌زیست دارند. به‌منظور تهیه آلیاژ مذاب تایرهای فرسوده با پلیمرها، روش‌های آسیاب کردن (Grinding) برای کاهش اندازه و تولید لاستیک تایر آسیاب شده (Ground Tire Rubber, GTR) استفاده می‌شود. این لاستیک‌ها، اندازه ذرات کوچک دارند. البته اتصال ضعیف میان GTR و اکثر زمینه‌های پلیمری منجر به استحکام مکانیکی کم و دوام (Durability) کم آلیاژ حاصل می‌شود. این چالش مهم، عملکرد این آلیاژها را محدود می‌کند. برای غلبه بر این چالش، روش‌های مختلفی مانند اصلاح سطحی GTR، اولکانش (Devulcanization)،

لاستیک‌ها در زمینه‌های مختلفی مانند وسایل خانگی، بهداشتی، نظامی، خودرو و ساختمان به‌صورت گسترده کاربرد دارند. انجمن سازندگان لاستیک و تایر اروپا (ETRMA) تخمین زدند ۶۵٪ تولید وسایل معمولی لاستیکی به بخش خودرو (مانند تایرها، درزگیرها، تیغه‌های برف پاک‌کن، کمر بند، شیلنگ، واشر و ...) اختصاص دارد. در این میان، تایرهای خودروهای مسافری و کامیون‌ها، کاربرد اصلی لاستیک‌های ولکانشی (Vulcanized) است. این محصولات در عمر خود در برابر شرایط سخت در هوای آزاد (Outdoor) مانند عوامل شیمیایی، دماهای بالا، تابش و تنش‌های برشی مقاومت بالایی نشان می‌دهند. در واقع، فرایند ولکانش منجر به تشکیل ساختار اتصال‌عرضی شده درون لاستیک می‌شود که می‌تواند آن را در برابر کاربردهایی با دمای بالا و برش شدید و عوامل محیطی مقاوم کند [۱-۳].

برخلاف انتظار عمر بالا از تایرهای جدید که حداقل هشتاد هزار مایل است، تعداد زیادی از لاستیک‌های فرسوده به‌صورت سالیانه در کل جهان به‌دلیل افزایش تعداد ماشین‌ها و جاده‌ها تولید می‌شود (حدود یک میلیارد در هر سال). پیش‌بینی شده است تعداد تایرهای فرسوده تولیدشده در محیط زیست تا سال ۲۰۳۰ به ۱۲۰۰ میلیون تایر در هر سال برسد. بنابراین، منبع اصلی لاستیک‌های ضایعاتی، تایرهای فرسوده است. از منظر محیط‌زیست، بازیافت این تایرها با ساختار زیست‌تخریب‌ناپذیر و حجم بالایی از تولید، نیازمند رویکردهای مدیریتی است و قوانین بازیابی و دفع (Disposal) تایرهای فرسوده توسط دولت‌مدان و سازمان‌های محیط‌زیست وضع شده است. از منظر اقتصادی، تایرهای فرسوده با هزینه کم می‌توانند در بازارهای مختلفی مانند سوخت‌های استخراج شده از تایر، روسازی آسفالت، بتون، آلیاژها و کامپوزیت‌های پلاستیکی و ترکیبات لاستیکی استفاده شوند. تعداد پژوهش‌های انجام شده در زمینه بازیافت تایرهای فرسوده نیز افزایش قابل‌توجهی در سال‌های اخیر داشته است، شکل ۱ [۱-۶].

چرخه عمر تایرها شامل اجزای اصلی برای تولید تایر و برخی از روش‌های دفع تایرهای فرسوده، در شکل ۲ نشان داده شده است. به‌دلیل ترکیب درصد بسیار پیچیده (تعداد زیاد اجزای مختلف با محدوده گسترده‌ای از غلظت)، بازیافت تایرهای فرسوده از طریق روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست و ارزان، چالشی جدی برای صنایع تایر محسوب می‌شود. روش‌های اصلی دفع تایرهای فرسوده را می‌توان به شش دسته تقسیم کرد: ۱- انباشت و خاک‌چال (Landfill) به‌عنوان



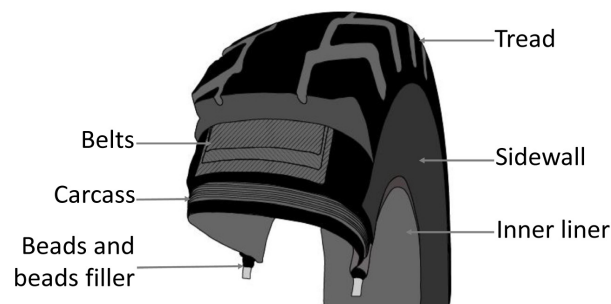
شکل ۲ چرخه عمر تایرها [۷].

(پلی ایزوپرن، NR) و لاستیک‌های مصنوعی تشکیل شده است. تسمه (Belt)، تکیه‌گاه ساختاری را برای لایه‌های بیرونی فراهم می‌کند که بسته به کاربرد تایر (خودرو مسافربری، کامیون، خارج از جاده یا راه‌سازی (Off-the-Road) و ...)، لاستیک، فولاد و الیاف در ترکیب درصد آن می‌تواند استفاده شود. دیواره جانبی، تایر را در تماس با رینگ چرخ (Wheel Ring) نگه می‌دارد. مواد موجود در دیواره جانبی نیازمند مقاومت خوب به رشد ترک و حمله توسط اوزون (O_3) در هوا است، درحالی‌که مقاومت سایشی، نیاز اصلی آج‌های لاستیک است. آستر داخلی که مسئول حفظ فشار هوا است، از لاستیک بیوتیل با عبورپذیری کم هوا و مقاومت غلتشی (Rolling Resistance) خوب تشکیل شده است. منجید، ساختار داخلی تایر را ایجاد می‌کند و از فلزات به هم پیچیده یا الیاف پلیمری پوشیده شده با لاستیک طبیعی تشکیل شده است. طوقه‌ها، ارتباط میان تایر و رینگ چرخ را ایجاد می‌کنند. هم‌چنین، پرکننده طوقه‌ها انتقال میان بخش سخت طوقه‌ها و آستر داخلی را فراهم می‌کنند. طوقه‌ها از سیم‌های فولادی پوشیده شده با آلیاژ فلز با مقاومت کششی بالا تشکیل شده که در لاستیک محصور شده‌اند [۱،۹]. مسئله مهم در مورد ترکیب درصد تایرها و قیمت‌گذاری تایرهای فرسوده، تفاوت در ترکیب درصد اجزا است. ترکیب درصد تایر به عوامل مختلفی بستگی دارد، چون نیاز است تایرها از مقاومت بسیار زیادی در شرایط سخت در هوای آزاد (عوامل شیمیایی، دماهای بالا، تابش و تنش‌های برشی) که در طول عمرشان انتظار می‌رود، برخوردار باشند. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، اجزای اصلی ترکیب درصد تایر، لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی، دوده، فلز، الیاف و افزودنی‌های دیگر با غلظت مشخص هستند که به نوع تایر بستگی دارد. تایرهای کامیون در مقایسه با تایرهای خودروهای

ولکانش دینامیکی و افزودن عوامل اصلاح‌کننده برای افزایش چسبندگی بین سطحی زمینه-GTR استفاده می‌شود که یکنواختی و فرایندپذیری و هم‌چنین خواص مکانیکی و دوام این ترکیبات را افزایش می‌دهد [۸-۲،۱]. با توجه به اهمیت بازیافت تایرهای فرسوده در پژوهش حاضر، نخست ساختار تایر و ترکیب درصد آن به اختصار معرفی می‌شود. سپس روش‌های مختلف بازیافت تایرهای فرسوده معرفی و توضیح داده می‌شوند.

۲ ترکیب درصد تایر

هر تایر معمولی، از هفت جزء اصلی تشکیل شده است: آج (Tread)، تسمه‌ها (Belts)، دیواره‌های کناری (Side Walls)، منجید (Carcass)، آستر داخلی (Inner Liner)، طوقه‌ها (beads) و پرکننده طوقه‌ها (Beads Filler) [۹]. ساختار نمونه‌ای از یک تایر با اجزای مربوط در شکل ۳ نشان داده شده است. آج، بخشی از تایر است که در تماس مستقیم با جاده بوده و حرکات مختلف وسیله نقلیه را ممکن می‌سازد. در واقع این بخش ایجاد تماس ثابتی را با جاده امکان‌پذیر کرده، هم‌چنین به دلیل مجاری قالب‌گیری شده در لاستیک، جریان آب را به سمت بیرون هدایت می‌کند. آج، عمدتاً از لاستیک طبیعی



شکل ۳ نمونه‌ای از ساختار تایر [۹].

جدول ۱ ترکیب درصد انواع تایر [۲].

مواد	تایر خودرو مسافری	تایر کامیون	تایر خارج از جاده
لاستیک طبیعی	۲۲٪	۳۰٪	۴۷٪
لاستیک مصنوعی	۲۳٪	۱۵٪	
دوده	۲۸٪	۲۰٪	۲۲٪
افزودنی‌های دیگر (مانند عوامل پخت، لیاف و ...)	۱۴٪	۱۰٪	۱۹٪
فولاد	۱۳٪	۲۵٪	۱۰٪
وزن متوسط تخمینی تایر جدید (kg)	۸/۵	۶۵	-

تایر در مقابل تخریب نور، واکنش گره‌های شیمیایی، دماهای بالا و زیست تخریب پذیری مقاومت کند. افزودنی‌های دیگر مانند مقدار کمی از عناصری همچون کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم و کلرید می‌توانند برای بهبود خواص لاستیک و دوام آن اضافه شوند [۱].

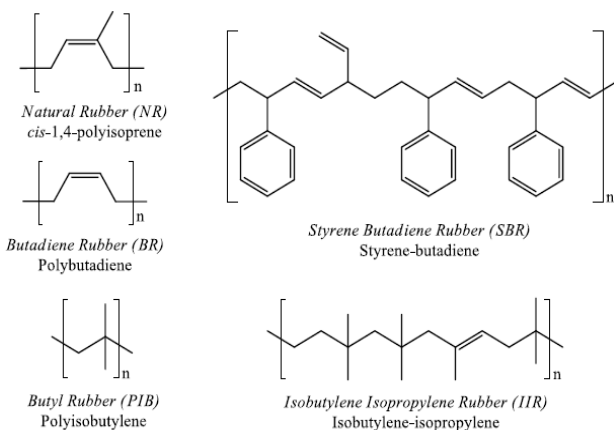
۳ بازیافت تایر

همان‌طور که بیان شد، بازیافت تایرهای فرسوده به دلیل ساختار بسیار شبکه‌ای لاستیک‌های ولکانشی و ترکیب درصد شیمیایی آن‌ها که شامل فلزات سمی مانند فلزات سنگین است، از نظر محیط‌زیست اهمیت زیادی دارد. سالیانه در حدود ۲۷۰ میلیون تایر فرسوده به‌تنهایی در ایالت متحده آمریکا تولید می‌شود. این امر منجر به لزوم یافتن روش‌های آسان، ارزان و با مصرف بهینه انرژی (Energy-efficient) برای بازیافت تایرهای فرسوده می‌شود. از آنجایی که تایرهای فرسوده تخریب پذیری کمی در محیط دارند، راه‌حل‌های مختلفی برای استفاده مجدد از آن‌ها به‌منظور کاهش تعداد این تایرها معرفی شده است. بر

مسافری مقدار بالاتری لاستیک طبیعی و مقدار کمتری دوده دارند. این امر به عملکرد بالاتر تایرهای خودروهای مسافری مانند مقاومت غلظتی کم، مقاومت لغزشی بهبود یافته و مقاومت سایشی خوب نسبت داده می‌شود. تایرهای خارج از جاده، در مقایسه با تایرهای مسافری (۵/۵٪ وزنی) و تایرهای کامیون (۱٪ وزنی)، مقدار بالاتری لیاف (۱۰٪ وزنی) دارند که ممکن است دشواری‌هایی را در مورد خلوص تایرهای فرسوده آسیاب‌شده بر اساس تایرهای خارج از جاده ایجاد کند. خواص محصول نهایی نیز به نوع تایر فرسوده بستگی دارد. برای مثال، استحکام کششی لاستیک احیاشده (Reclaimed) به‌دست آمده از آج تایرهای کامیون (۸ MPa)، حدود ۳۳٪ بیشتر از لاستیک احیاشده تهیه شده از تایرهای خودروهای مسافری (۶ MPa) است [۹-۲، ۱].

بخش لاستیکی تایر (اکثراً در آج‌ها (۳۲/۵٪ وزنی) و دیواره کناری (۲۲٪ وزنی))، مخلوطی از لاستیک طبیعی و لاستیک‌های مصنوعی مانند پلی بوتادی ان (PB)، لاستیک استایرن-بوتادی ان (SBR) و بیوتیل رابر است [۹]. ساختار شیمیایی هر کدام از این لاستیک‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است.

دوده و سیلیکا نقش مهمی در تقویت مکانیکی و مقاومت سایشی تایر دارند که این امر به اندازه، ساختار و مقدار آن‌ها بستگی دارد. اخیراً ترکیبات سیلیکا توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند تا جایگزین دوده شده و تایرهایی تولید شود که بیشتر دوست‌دار محیط‌زیست هستند. فلزات، مانند فولاد و آلیاژها برای تقویت تایرها استفاده می‌شوند. هرچند لیاف مانند ریون طبیعی، پلی آمید و پلی استر عمدتاً در تایرهای خودروهای مسافری استفاده می‌شوند تا جایگزین فلزات شوند و تایرهای سبک تولید کنند. عوامل ایجاد ولکانش (گوگرد و ترکیبات گوگردی) و افزودنی‌های مختلف (پایدارکننده‌ها، ضد اکسایش‌ها، ضد اوزون‌ها، روغن‌ها و واکس‌ها) در ترکیب درصد تایر استفاده می‌شوند تا ساختار شبکه‌ای را القا کرده و



شکل ۴ ساختار شیمیایی لاستیک‌های استفاده‌شده در ترکیب درصد تایر [۹].

می‌تواند پرکننده مناسبی برای بتون و کامپوزیت‌های پلیمری باشد. سه سامانه روکش دهی مجدد بر اساس سطح اصلاح شده موجود است: ۱- روکش دهی مجدد کامل که شامل جدید کردن آج و دیواره جانبی است. ۲- روکش کردن مجدد نیمه کامل که شامل جدید کردن آج و بخشی از دیواره جانبی است. ۳- روکش مجدد فقط بر اساس سامانه چسبندگی که شامل روکش مجدد گرم (انجام ولکانش در دماهای قالب °C ۱۶۰-۱۵۰) و روکش مجدد سرد (انجام ولکانش در اتوکلاو در دماهای °C ۱۲۵-۹۸) است. برخی از معایب روکش دهی مجدد عبارتند از: کیفیت پایین، نگرانی برای ایمنی در سرعت‌های بالا و محدود کردن کاربرد این روش برای خودروهای مسافری. با این وجود تایرهای کامیون که عمر مفید آن‌ها به پایان رسیده است، می‌توانند به آسانی روکش مجدد شوند [۱۰، ۱].

۲-۳ سوزاندن

سوزاندن فرایندی گرم‌زاست که در بالای °C ۴۰۰ انجام می‌شود و به دلیل ارزش گرمایی بالای تایرهای فرسوده (۳۲/۶ MJ/kg) در مقایسه با زغال سنگ (۲۷/۹-۱۸/۶ MJ/kg)، از آن‌ها به عنوان منبع سوخت برای تولید بخار، انرژی الکتریکی و انرژی لازم در تهیه خمیر کاغذ، کاغذ، آهک و فولاد استفاده می‌شود. در واقع، برای تولید یک کیلوگرم لاستیک مصنوعی تایر، ۱۲۸ J انرژی استفاده شده و در مقابل با سوزاندن لاستیک، ۲۷-۳۳ J/kg انرژی تولید می‌شود که بسیار بیشتر از سوزاندن زغال سنگ‌های بسیار ارزان تر نیست. هم‌چنین گزارش شده است که در اثر سوزاندن تایر با فراهم کردن هوای محدود، می‌توان دوده را بازیابی کرد. این ماده بازیابی شده می‌تواند برای استفاده در صنایع در مقیاس کوچک برای تولید رنگ‌ها و جوهرهای چاپ استفاده شود. مزیت اصلی سوزاندن، هزینه تولید انرژی کم و بیشینه بازیابی گرما است. البته در این روش، مواد لاستیکی ارزشمندی از بین می‌روند و آلودگی جوی در اثر گاز دودکش و نشر ذرات، منابع اصلی برای آلودگی هوا هستند که باید به دقت مورد بررسی قرار گیرند [۱۰، ۱].

۳-۳ گرماکافت

تایرهای فرسوده، منابع عالی هیدروکربن‌ها هستند که می‌توانند به شکل گاز، نفت و باقی مانده‌ها از طریق گرماکافت یا تجزیه گرمایی در صنایع پتروشیمیایی مجدداً استفاده شوند. گرماکافت، تخریب حرارتی تایرهای فرسوده در بالای °C ۴۰۰ در محیط بدون اکسیژن است که می‌تواند به واکنش‌های کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری تقسیم شود. این فرایند معمولاً در دیگ‌های

اساس انجمن ساخت تایر US، هنوز ۱۶٪ از تایرهای فرسوده خاک چال می‌شوند که به آسانی تخریب نشده و برای زمان‌های طولانی در محیط باقی می‌مانند. البته ۸۶٪ از تایرهای فرسوده با روش‌های مختلف مانند روکش مجدد، سوزاندن برای بازیابی انرژی، گرماکافت برای به دست آوردن گاز و دوده و هم‌چنین تراشه کردن (Shredding) برای تولید ذرات کوچک و استفاده از آن‌ها به عنوان پرکننده در زمینه‌های بسیار متنوعی مانند آسفالت، بتون و پلیمرها بازیافت می‌شوند. این روش‌های بازیافت نه فقط به حفظ محیط‌زیست کمک می‌کنند، بلکه در رشد اقتصادی بازارهای زیادی مانند صخره دریایی مصنوعی، کنترل خوردگی، موج‌شکن‌ها، وسایل شناوری، پیست‌های ورزشی، سطح زمین بازی و کامپوزیت‌ها و آلیاژهای لاستیکی شده مشارکت دارند [۱]. راه‌حل ایده‌آل برای مدیریت تایرهای فرسوده، به وسیله استفاده کردن مواد خام کمتر و هم‌چنین ایجاد کاربردهای صنعتی با ارزش اقتصادی نباید اثر مضر بر محیط‌زیست و حفظ منابع طبیعی داشته باشد. تاکنون، مطالعات زیادی به بهبود روش‌های بازیافت متداول و معرفی روش‌های جدید برای مدیریت تایرهای فرسوده اختصاص داده شده‌اند. روش‌های اصلی برای بازیافت تایرهای فرسوده را می‌توان به روکش مجدد، سوزاندن، گرماکافت، احیا کردن، واولکانش و آسیاب کردن از طریق کاهش اندازه برای جاسازی آن‌ها در زمینه‌های پلیمری تقسیم‌بندی کرد [۱۰، ۱] که در ادامه هر کدام توضیح داده می‌شوند.

۱-۳ روکش مجدد

روکش مجدد، فرایندی برای افزایش زمان عمر تایر استفاده شده است که در آن پوشش آج برداشته شده و آج جدیدی با فرایندهای سرد یا گرم اعمال می‌شود. البته این روش فقط برای بازیافت تایرهایی است که به منجید آسیبی وارد نشده و بازرسی سایش و پارگی را گذرانده‌اند. معمولاً، منجید تایر از سامانه روکش کردن می‌گذرد تا آج جدیدی روی تایر ایجاد شود. فرایند روکش مجدد، انرژی را ذخیره می‌کند، چون فقط به ۳۰٪ از انرژی و ۲۵٪ از مواد خام مورد نیاز برای تولید تایر جدید نیاز دارد. به عبارت دیگر، ۸۳ لیتر نفت برای تولید تایر کامیون استفاده می‌شود، در حالی که روکش مجدد آن به ۲۶ لیتر نفت نیاز دارد. در واقع، هزینه تایر روکش مجدد داده شده در حدود ۳۰ تا ۵۰ درصد کمتر از تایر جدید است. این روش نه تنها برای بازیافت تایرهای فرسوده مناسب است، بلکه هم‌چنین روشی بدون ضایعات و دوست‌دار محیط‌زیست است، چون ساب‌زنی (Buffing) لاستیک، تنها محصول جانبی است که

می‌کند. لاستیک تایر فرسوده (Waste Tire Rubber, WTR)، غبار تایر فرسوده (Waste Tire Dust, WTD)، لاستیک تایر ذره ای (Particulate Tyre Rubber)، پودر لاستیک (Rubber Powder)، لاستیک با کاهش اندازه (Size-reduced Rubber)، لاستیک گرد شده (Pulverized Rubber)، لاستیک تایر خرد شده (Crumb Tyre Rubber) و دانه لاستیک (Rubber Granulate) گزینه‌های دیگر هستند.

به‌منظور فراهم کردن بازیافت مؤثر، لاستیک‌های فرسوده باید قبل از تراشه‌کردن بر اساس منبع تفکیک شوند. این امر تکراریزیری فرایند و بهبود کیفیت محصولات به‌دست‌آمده را افزایش می‌دهد. تایرهای فرسوده را می‌توان به دو گروه اصلی تایرهای خودروهای مسافری و تایرهای کامیون تفکیک کرد. هم‌چنین، برخی از مواقع، تایرهای خارج از جاده به‌عنوان گروه سوم در نظر گرفته می‌شوند. این امر به تفاوت‌های اصلی در ترکیب درصد انواع تایر که در جدول ۲ خلاصه شد، مربوط می‌شود. البته باید به این نکته توجه کرد که جداسازی تایرهای خودروهای مسافری و کامیون در مقیاس بزرگ ممکن است هزینه‌ها را افزایش دهد. محدودیت دیگر به میزان تایرهای فرسوده کامیون بر می‌گردد که کمتر از تایرهای خودروهای مسافری است. بنابراین، معمولاً در طول تراشه‌کردن یا آسیاب‌کردن، مخلوط‌هایی از تایرهای خودروهای مسافری و تایرهای کامیون به نسبت ۵۰/۵۰-۷۰/۳۰ استفاده می‌شود. تراشه‌کردن تایرهای فرسوده هم‌چنین نیازمند جداکردن تقویت‌کننده‌های نخ و فولاد از ذرات لاستیکی است که به‌ترتیب با جداکننده‌های بادی و الکترومغناطیسی در طول خردکردن انجام می‌شود. آسیاب‌کردن دومارحله‌ای تایرهای فرسوده و استفاده‌های محتمل از اندازه ذرات متفاوت ایجاد شده در شکل ۶ نشان داده شده است. در واقع محصولات حاصل از آسیاب تایرهای فرسوده به سه دسته تقسیم می‌شوند: فولاد، الیاف و لاستیک تایر فرسوده [۱۰-۱۱-۲] که ترکیب درصد آن‌ها برای انواع تایر در جدول ۲ با هم مقایسه شده‌اند

جدول ۲ مقایسه درصد وزنی تایرهای فرسوده از منابع مختلف [۹].

مواد	تایر خودرو مسافری	تایر کامیون	تایر خارج از جاده
لاستیک خرد شده	۷۰	۷۰	۷۸
فولاد	۱۷	۲۷	۱۵
الیاف و ضایعات	۱۳	۳	۷



شکل ۵ محصولات و کاربردهای گرماکافت تایر فرسوده [۱].

بخار، اتوکلاوها، کوره‌های چرخان و بسترهای سیال انجام می‌شود. محصولات اصلی گرماکافت تایر فرسوده عبارتند از: نفت (۴۰-۶۰٪ وزنی)، گاز (۲۰-۵٪ وزنی) و زغال (۳۰-۴۰٪ وزنی). نفت، گاز و باقی‌مانده‌ها می‌توانند به‌ترتیب برای سنتز نانولوله‌های کربنی (CNTs)، به‌عنوان سوخت در فرایند گرماکافت و تولید کربن فعال متخلخل استفاده شوند. دوده و مواد جامد دیگری که پس از گرماکافت باقی می‌ماند، می‌تواند به‌عنوان پرکننده استفاده شود. فرایند گرماکافت تایرهای فرسوده و کاربردهای اصلی در شکل ۵ نشان داده شده است. البته این راه‌حل برای مدیریت تایرهای فرسوده نیازمند کارخانه‌های بزرگ گرماکافت است که برای ساخت و اجرا (دمای بالا و فشار کم) با کاربردهای صنعتی محدود در مقیاس‌های بزرگ، هزینه‌بر هستند. هم‌چنین در این فرایند محصولات جانبی سمی تولید می‌شود و این فرایند به‌دلیل قیمت پایین نفت از لحاظ اقتصادی موفقیت‌آمیز نیست [۱۰، ۱۱].

۳-۴ آسیاب کردن

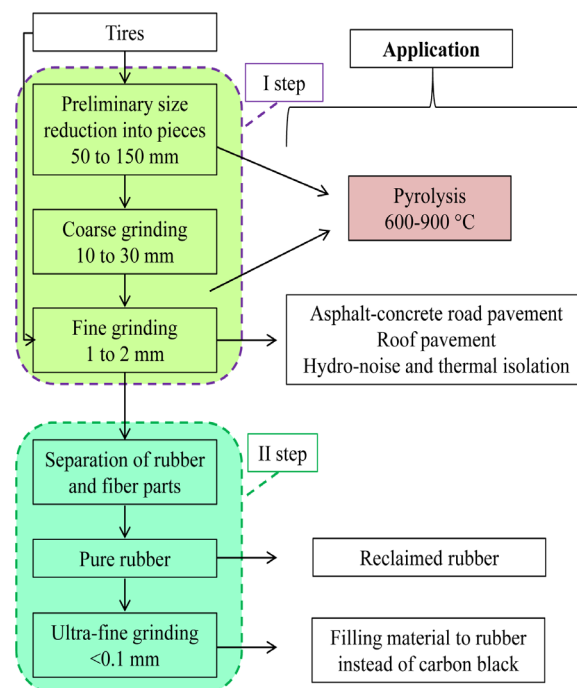
در برخی از روش‌های بازیافت لاستیک‌های پخت شده، از لاستیک در همان حالتی که پخت شده است استفاده می‌شود. این امر غالباً به کاهش اندازه ذرات نیاز دارد که می‌توان به وسیله آسیاب‌کردن انجام داد. از این رو امروزه، روش اصلی بازیافت لاستیک‌های فرسوده، تراشه‌کردن و آسیاب کردن است. بر اساس داده‌های گزارش شده توسط ETRMA، تقریباً ۸۷/۵٪ از همه اشکال بازیافت، شامل تراشه‌کردن و خردکردن است. در میان عبارات مختلفی که برای لاستیک‌های فرسوده خرد شده به‌کار می‌رود، به‌نظر می‌رسد عبارت لاستیک تایر آسیاب شده (GTR) بهترین گزینه است، چون منبع لاستیک خام و شکل نهایی مواد به‌دست آمده پس از کاهش اندازه را مشخص



شکل ۷ تصاویر نمونه‌ای از ذرات لاستیکی خرد شده (۱۰-۱ میلی متر) (a) و الیاف تقویت‌کننده (b) [۱۲].

• تجمعات لاستیک خرد شده (Crumb Rubber Aggregate) که اندازه لاستیک خرد شده معمولاً بین ۴/۷۵ و ۰/۴۲۵ است.
 • لاستیک تایر آسیاب شده (Ground Tire Rubber) که تجمعات لاستیک از مش شماره ۴۰ (۰/۴۲۵ mm) عبور می‌کند.
 • تجمعات لاستیک لیفی (Fiber Rubber Aggregate) که در مراجع مختلف، به صورت متفاوت: با طولی معمولاً بین ۸/۵ و ۲۱/۵ و متوسط ۱۲/۵ یا به شکل نوارهایی با طول کمتر یا مساوی ۸ mm گزارش شده است.

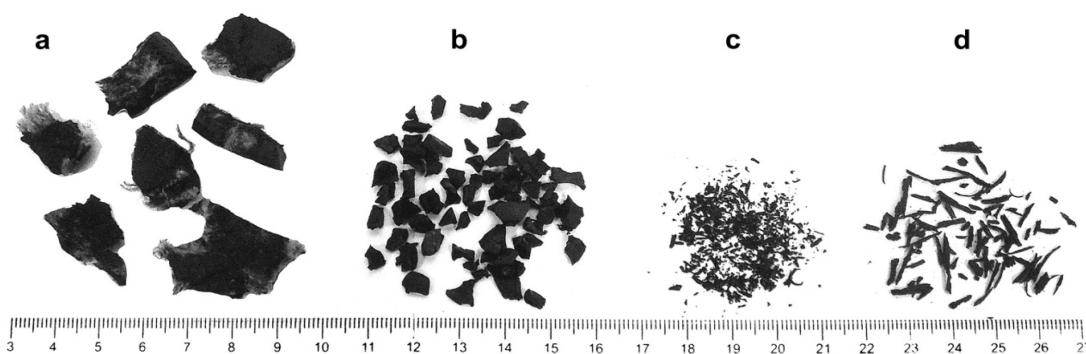
یکی از ساده‌ترین روش‌های استفاده مستقیم از GTR، تف‌جوشی (Sintering) فعال است. این روش، امکان تولید موادی را فراهم می‌کند که کاملاً از GTR تهیه شده‌اند. به‌کارگیری فشار و دمای بالا، ذرات GTR را به اشکال ساده تبدیل می‌کند. طرح‌واره‌ای از سازوکار اصلی در تف‌جوشی فعال در شکل ۹ نشان داده شده است. معمولاً دما و فشار بالا منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد در ساختار GTR می‌شود که ممکن است دو فرایند متضاد واولکانش/تخریب GTR و اتصال عرضی ثانویه آن را سبب شود. واولکانش و تخریب GTR، قابلیت جریان‌پذیری آن را بهبود می‌دهد، درحالی‌که اتصالات عرضی ثانویه بر خواص کششی GTR تف‌جوشی شده اثرگذار



شکل ۶ آسیاب کردن دو مرحله‌ای تایرهای فرسوده و استفاده‌های محتمل از اندازه ذرات متفاوت ایجاد شده [۵].

[۹]. شکل ۷، تصاویر نمونه‌ای از ذرات لاستیکی خرد شده و الیاف جدا شده در طول فرایند آسیاب کردن را نشان می‌دهد. لاستیک خرد شده را می‌توان بر اساس اندازه ذرات تقسیم‌بندی کرد، برای مثال به تراشه (۳۰۰-۵۰۰ mm)، دانه (mm) (granulate) (۵-۱۵) و پودر ریز (کمتر از ۵۰۰ میکرون) [۱]. در صنعت ساختمان، لاستیک تایر فرسوده نیز به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شود، شکل ۸ [۱۳]:

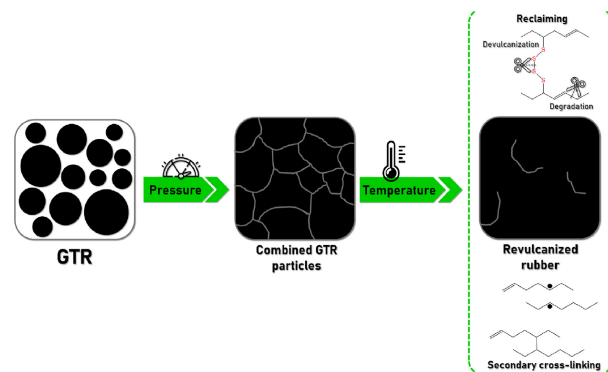
• تجمعات تراشه لاستیک (Shredded or Chipped Rubber Aggregate) که تجمعات درشت (Coarse Aggregate) نیز نام‌گذاری می‌شوند.



شکل ۸ تجمعات لاستیک: (A) تراشه (Shredded)، (B) خرد شده (Crumb)، (C) آسیاب شده (Granular یا Ground) و (D) لیف (Fiber).

باشد. آن‌ها هم‌چنین خواص عایق حرارتی و صوتی را بهبود داده، جذب رطوبت و عبورپذیری نسبت به یون‌های کلرید را کاهش می‌دهند. آلیاژ کردن تایرهای فرسوده با زمینه‌های پلیمری (گرماسخت‌ها، گرمانرم‌ها و لاستیک‌ها) منجر به آلیاژهای کامپوزیتی سبز و با هزینه پایین می‌شود که احتمال تجاری‌سازی آن‌ها به‌عنوان جانشینی برای محصولات معادل موجود وجود دارد. این کامپوزیت‌های پلیمری در کاربردهای مختلفی مانند کفپوش، سطوح زمین بازی، پیست‌های ورزشی و اجزای خودرو استفاده می‌شوند [۱،۵].

آلیاژ کردن زمینه پلیمری و GTR (اصلاح سطحی شده) با مقاومت ضربه و کشسانی ممکن است منجر به خواص بهبودیافته آلیاژ مانند استحکام کششی و ازدیاد طول در پارگی شود که به میزان برهم‌کنش سطحی میان GTR و زمینه بستگی دارد. جاسازی حتی ۱۰٪ وزنی از GTR درون زمینه‌های پلیمری (گرمانرم‌ها، گرماسخت‌ها و لاستیک‌ها) منجر به مصرف زیادی از تایرهای فرسوده به‌عنوان جایگزین جزئی از پلیمرهای استفاده نشده می‌شود. البته بارگذاری GTR در مواد کامپوزیتی به دلیل برهم‌کنش ضعیف میان GTR و پلیمر منجر به کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژها می‌شود. به همین دلیل مطالعات زیادی برای یافتن روش‌های مناسب جاسازی مقادیر بالاتر GTR (بالای ۵۰٪ وزنی) درون زمینه‌های پلیمری انجام شده است تا هزینه‌ها و استفاده از مواد دست‌نخورده کاهش یابد. رویکردهای مختلفی مانند سازگار کردن، اصلاح سطحی و احیا برای حل این چالش و بهبود چسبندگی بین سطحی میان اجزا معرفی شده است. کوپلیمرها با بخش‌های مشابه با اجزای آلیاژ می‌توانند برای سازگاری آلیاژهای پر شده با GTR با عمل کردن به‌عنوان پل‌های فیزیکی/شیمیایی در پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر استفاده شوند تا سازگاری را بهبود دهند. برای مثال، پلی‌اتیلن پیوندخورده با انیدریدمالئیک (PE-g-MA) به‌عنوان سازگارکننده‌ای شناخته شده، برای کاهش واکنش سطحی و پایداری مورفولوژی آلیاژهای پلی‌الفین پر شده با GTR استفاده می‌شوند. احیای لاستیک برای تخریب جزئی ساختار شبکه‌ای شده و القای سیالیت بیشتر زنجیر (آزادی مولکولی) برای اتصال بهتر GTR با زنجیرهای زمینه نیز استفاده می‌شود. هم‌چنین، اصلاح سطحی منجر به تولید گروه‌های کربونیل، هیدروکسیل، هیدروپروکسی و پروکسی روی سطح GTR می‌شود تا برهم‌کنش با پلیمرهای قطبی یا سازگارکننده‌های فعال را افزایش دهد. در این روش، عوامل اکسیدکننده مانند پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4)، اسیدنیتریک (HNO_3) و پرکسید هیدروژن (H_2O_2) و اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، هم‌چنین تابش انرژی (مانند

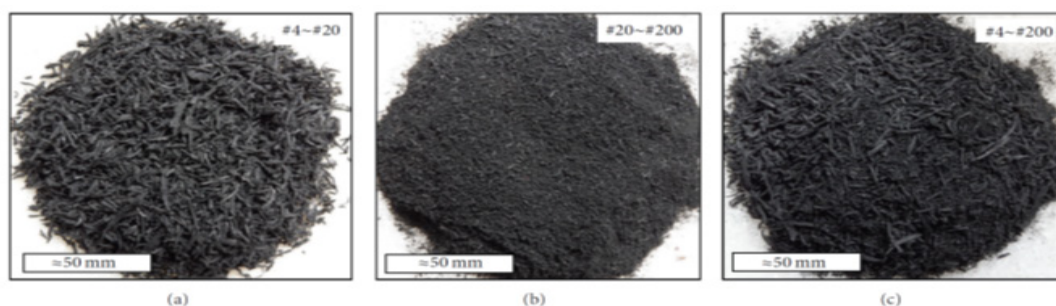


شکل ۹ طرح‌واره‌ای از سازوکار اصلی در تف‌جوشی فعال [۴].

است [۴].

تف‌جوشی فعال لاستیک‌های فرسوده، می‌تواند بدون افزودنی‌ها و با استفاده از سامانه‌های پخت یا اتصال‌دهنده‌های چسبندگی مانند لاتکس یا غالباً پلی‌یورتان‌ها استفاده شود. تف‌جوشی فعال GTR بدون افزودنی‌ها یا اصلاح‌کننده‌ها به ساخت محصولات لاستیکی با شکل ساده و ارزان با کیفیت نسبتاً کم محدود می‌شود. به‌کارگیری ذرات لاستیکی با اندازه کمتر یا سطوح بیشتر، راه‌حلی برای بهبود فرایند (کاهش دما و یا فشار) و خواص مکانیکی لاستیک‌های ولکانشی است. راه‌حل دیگر، استفاده از پرکننده‌هاست که می‌تواند خواص عملکردی مواد بر پایه لاستیک تاپر فرسوده را بهبود دهد [۴].

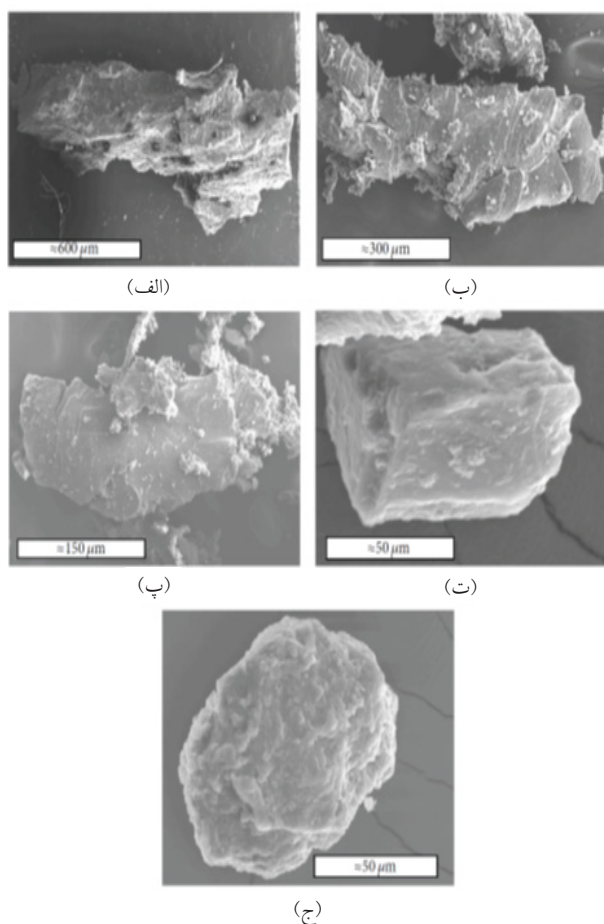
همان‌طور که قبلاً بیان شد، تایرهای فرسوده دارای لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی هستند که تقویت‌کننده‌های مناسبی برای تولید کامپوزیت هستند. تراشه‌کردن تایرهای فرسوده به GTR با اندازه ذرات کوچک و سطح ویژه بزرگ‌تر، توزیع پرکننده درون زمینه را بهبود داده، احتمال اتصال بهتر با زنجیرهای پلیمری را افزایش می‌دهد. آلیاژ کردن تایرهای فرسوده با مواد خام اولیه (Virgin)، نه‌تنها هزینه محصولات نهایی را کاهش می‌دهد، بلکه مقدار استفاده از موادخام را نیز کاهش می‌دهد. برای مثال، افزودن تاپر خردشده به‌عنوان پرکننده‌های سبک در آسفالت در بزرگراه‌ها استفاده می‌شود تا کیفیت سطح جاده (شیارشدهگی کمتر سطح)، پایداری گرمایی و مقاومت در برابر زمان‌دهی را بهبود دهد. تایرهای فرسوده هم‌چنین برای کاربردهای ساختمانی به‌عنوان پرکننده در ملات بتون برای تولید کامپوزیت‌های بتونی با مقاومت بیشتر در برابر خمش، بارگذاری دینامیکی و ترک استفاده می‌شوند. در واقع، لاستیک‌های خرد شده می‌توانند به‌عنوان ماده‌ای استفاده شوند که جایگزین همه یا جزئی از تجمعات معدنی شوند و مواد کامپوزیتی حاصل کنند که بیشتر دوست‌دار محیط‌زیست



شکل ۱۰ نمونه‌ای از ذرات لاستیک خرد شده با مش‌های مختلف [۱۴].

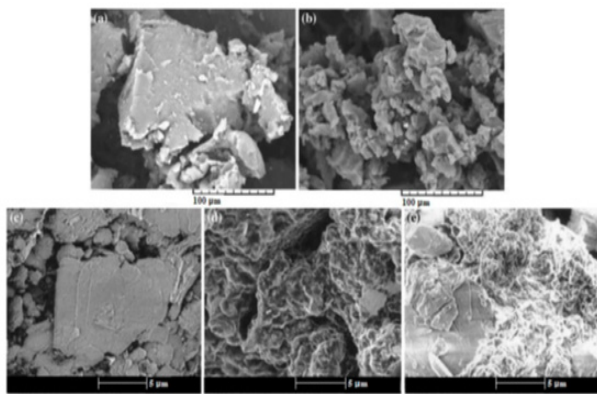
لاستیکی خرد شده با مش‌های مختلف در شکل ۱۰ و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با اندازه‌های مختلف در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

در آسیاب کردن محیطی، غالباً از آسیاب‌های متداول لاستیک با توان بالا (آسیاب دوغلتکی) استفاده می‌شود که شکاف (nip) آن‌ها در فاصله کمی تنظیم شده است. با این روش نسبتاً ارزان،



شکل ۱۱ تصاویر SEM ذرات لاستیک خرد شده با اندازه‌های مختلف [۱۴].

مایکروویو، گاما و پلاسما) و امواج فراصوت برای آمایش سطح GTR استفاده شده‌اند. آمایش GTR در حضور حلال‌ها یا اسیدها نیازمند شستن محصولات به دست آمده و همچنین آمایش (Treatment) ضایعات آب است که بر هزینه نهایی محصول GTR اصلاح شده اثرگذار است. بسیاری از روش‌های آمایش GTR معمولاً بازدهی کمی دارند و به صورت متوالی انجام می‌شوند. این نقایص، محدودیت اصلی برای پیاده‌سازی روش‌های آمایش از آزمایشگاه به مقیاس صنعتی است [۱-۲]. فرایندهای آسیاب کردن مختلفی مانند سرمایشی (Cryogenic Grinding)، محیطی (Ambient Grinding)، خیس یا محلولی، استفاده از امواج فراصوت و برش با آب تحت فشار (جت آب) وجود دارند، اما رایج‌ترین روش در مقیاس صنعتی، روش سرمایشی و محیطی است. سازوکارهای متفاوت شکستن در روش‌های مختلف، بر مشخصاتی مانند اندازه، سطح، شکل و توپوگرافی لاستیک حاصل اثرگذار است. این مشخصات بر خواص نهایی محصول نیز مؤثرند، برای مثال، این تفاوت‌ها باعث می‌شود فرآورش بعدی مانند اختلاط با زمینه دست‌نخورده و کاربرد محصولات بر پایه GTR که با روش خرد کردن محیط به دست آمده‌اند، نتایج بهتری را در مقایسه با محصولات به دست آمده با روش سرمایش ارائه دهند. معمولاً توزیع اندازه ذرات و اندازه متوسط ذرات، مشخصات اصلی هستند که کاربردهای بالقوه GTR را مشخص می‌کنند، درحالی‌که اثر منبع لاستیک فرسوده و میزان تخریب یا چگالی اتصالات عرضی معمولاً نادیده گرفته می‌شود. کاهش اندازه ذرات GTR، منجر به افزایش هزینه نهایی مواد می‌شود که به مصرف انرژی در طول خرد کردن مربوط می‌شود. گزارش شده است که هزینه آسیاب کردن ذرات لاستیک به اندازه ۱-۳ mm تقریباً ۱۲۰ یورو به ازای هر تن، برای ذرات ۰/۸-۲/۵ mm تقریباً ۱۳۰ یورو برای هر تن و برای ذرات کمتر از ۰/۸ mm تقریباً ۳۰۰ یورو برای هر تن است [۱۰-۱۲]. نمونه‌ای از ذرات



شکل ۱۲ نمونه‌ای از حالت سطح ذرات لاستیک تایر آسیاب شده که با فرایندهای آسیاب کردن مختلف تولید شده‌اند: (a) مکانیکی-محیط، (b) جت آب، (c) آسیاب خاری (Pin Mill) - سرمایه‌ی، (d) آسیاب چرخشی-محیط و (e) آسیاب چرخشی - سرمایه‌ی [۱۵]

کنترل می‌شود. هر چه اندازه ذرات کمتری مورد نیاز باشد، هزینه فرایند نیز افزایش می‌یابد. به دلیل قیمت بالای کاهش اندازه ذرات در سرما، این فرایند برای لاستیک‌های ارزان قیمت مانند لاستیک‌های تایر از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست و معمولاً کاهش اندازه ذرات آن‌ها به روش مکانیکی انجام می‌شود. البته برای لاستیک‌های گران قیمت مانند لاستیک‌های فلوئوروکربنی ممکن است اقتصادی باشد [۱۰-۱۵، ۲].

آسیاب کردن خیس بر اساس صفحات آسیاب کننده چرخشی است که با هم حرکت کرده و با آب روغنکاری می‌شوند. آب هم چنین برای کنترل دما به کار می‌رود. در این روش، به جت آب با فشار بالای ۲۰۰ psi نیاز است. مشخصات مختلفی مانند نرخ جریان آب و مساحتی که آب پرفشار اعمال می‌شود،

جدول ۳ مقایسه روش‌های آسیاب کردن تایرهای فرسوده: محیطی و سرمایه‌ی [۲].

محیطی		سرمایشی	
وزن مخصوص	یکسان	وزن مخصوص	یکسان
شکل ذره	بی‌نظم	شکل ذره	منظم
مساحت سطح	اسفنجی/به خوبی توسعه یافته	مساحت سطح	صاف/به خوبی توسعه نیافته
میزان اکسایش	زیاد	میزان اکسایش	کم
خلوص محصول	کم	خلوص محصول	زیاد
هزینه‌های تولید	کم	هزینه‌های تولید	زیاد

معمولاً ذراتی با مش ۱۰ تا ۳۰ حاصل می‌شود. البته با چند مرحله انجام دادن آسیاب، می‌توان اندازه ذرات را تا مش ۴۰ کاهش داد، اما هزینه فرایند افزایش می‌یابد. شکل ذراتی که با این روش تولید می‌شود، بی‌نظم است. این روش گرمای زیادی تولید می‌کند و دما ممکن است تا 130°C افزایش یابد. این امر خطر احتراق کنترل نشده لاستیک در طول آسیاب کردن را افزایش می‌دهد و می‌تواند لاستیک را تخریب کند. هم چنین، اگر لاستیک به درستی سرد نشود، ممکن است به هنگام انبارداری اشتعال ایجاد شود [۱۰-۲۱، ۲].

آسیاب کردن سرمایه‌ی از گازهای مایع شده استفاده می‌کند تا قطعات (Chips) لاستیکی لاستیک را به ذرات شکننده تغییر دهد و تخریب لاستیک را در اثر حرارت به وجود آمده ناشی از برش خوردن در شرایط محیطی از بین ببرد. برای ایجاد سرمایه‌ی، معمولاً از نیتروژن مایع یا دی‌اکسید کربن فوق بحرانی استفاده می‌شود. نیتروژن مایع به دلیل امکان تماس فیزیکی کافی و حفظ محیطی خنثی در طول آسیاب کردن برای جلوگیری از اکسایش ترجیح داده می‌شود. در این فرایند، خرده‌های لاستیک در اثر کاهش دما به زیر دمای انتقال شیشه‌ای، به ذرات شکننده تبدیل می‌شوند. عملیات مکانیکی در طول آسیاب کردن سرمایه‌ی می‌تواند با ضربه (آسیاب چکشی)، سایش یا فشار انجام شود. آسیاب کردن سرمایه‌ی در مقایسه با فرایندهای آسیاب کردن محیطی و محلولی، از نرخ تولید بالاتری برخوردار است و انرژی کمتری برای آسیاب کردن استفاده می‌کند. هم چنین در این فرایند، گرمای کمی تولید شده یا اصلاً گرمایی ایجاد نشده و نتیجتاً تخریب کمی در لاستیک حاصل می‌شود. علاوه بر این، تقریباً همه الیاف یا فولاد از لاستیک جدا شده که منجر به بازدهی بالایی از محصولات قابل استفاده و اتلاف کم در لاستیک می‌شود. خواص مختلف: وزن مخصوص، شکل ذره، مساحت سطح و میزان اکسایش، هم چنین خلوص محصول و هزینه‌های تولید GTR به دست آمده با دو روش محیطی و سرمایه‌ی در جدول ۳ مقایسه و حالت سطح ذرات لاستیک تایر آسیاب شده با فرایندهای مختلف در شکل ۱۲ مقایسه شده‌اند. آسیاب کردن سرمایه‌ی، در مقایسه با آسیاب کردن محیطی منجر به سطح ذرات لاستیکی نسبتاً صاف می‌شود. بنابراین، ذرات GTR به دست آمده از فرایندهای سرمایه‌ی، زبری سطح کمتر و مساحت سطح ویژه کمتر دارند که منجر به اتصال فیزیکی ضعیف با زمینه پلیمری به هنگام آلیاژ می‌شود. اندازه ذراتی که با این روش به دست می‌آیند، بسیار کم است (از مش ۳۰ تا ۱۰۰). به طور کلی در همه موارد، اندازه ذرات ریز به وسیله تعداد چرخه‌های آسیاب کردن و زمان اقامت در فرایند آسیاب کردن

۳-۶-۱ اولکانش

۳-۶-۱-۱ امواج ماکروویو

در این روش، از مقدار کنترل شده‌ای از امواج ماکروویو برای اولکانش لاستیک‌های پخت شده گوگردی استفاده می‌شود. این مواد باید به اندازه کافی قطبی باشند تا انرژی امواج را با نرخ مناسبی برای تولید گرمای لازم برای اولکانش بپذیرند. در این روش گرما بسیار سریع و به صورت یکنواخت در لاستیک تولید می‌شود. با توجه به انرژی پیوند نسبی پیوندهای کربن-کربن، کربن-گوگرد و گوگرد-گوگرد (جدول ۴)، فرض می‌شود که در واقع پارگی اتصالات عرضی کربن-گوگرد و گوگرد-گوگرد رخ می‌دهد. در نهایت لاستیک حاصل باید به حالتی برسد که بتواند با مواد دیگر ترکیب و مجدداً پخت شود تا محصول مفیدی مانند شیلنگ با خواص فیزیکی مورد نظر را حاصل کند. این روش به صورت ناپیوسته انجام شده و تجهیزات گران قیمتی دارد.

۳-۶-۲ امواج فراصوت

این فرایند بسیار سریع، ساده، مؤثر و بدون نیاز به مواد شیمیایی و حلال است و می‌تواند در چند ثانیه اتصالات عرضی را در شبکه‌های گوگردی و پرکسیدی از بین ببرد. البته اکثر مراجع بر ولکانش لاستیک به جای اولکانش به وسیله امواج فراصوت اشاره می‌کنند. این فرایند می‌تواند به صورت پیوسته به همراه اکسترودر برای انواع مختلفی از لاستیک‌ها و مواد گرماسخت استفاده شود. لاستیک حاصل نرم بوده که آن را برای فرایندپذیری، شکل دهی و پخت مجدد به روشی بسیار مشابه با لاستیک استفاده نشده (Virgin)، امکان پذیر می‌سازد. پس از پخت مجدد، نمونه‌های لاستیکی خواص مکانیکی خوبی را نشان می‌دهند که قابل مقایسه با لاستیک‌های استفاده نشده پخت شده است یا از آن‌ها بالاتر است. شکست اتصالات شیمیایی در اثر امواج فراصوت با تخریب جزئی زنجیرهای پلیمری همراه است [۱۰، ۵].

جدول ۴- انرژی پیوندها در لاستیک پخت شده گوگردی [۵].

نوع پیوند	انرژی پیوند (kJ/mol)
-C-S _x -C-	کمتر از ۲۷۰
-C-S-S-C-	۲۷۰
-C-S-C-	۲۸۶
-C-C-	۳۵۳

می‌توانند بازده این فرایند را مشخص کنند. آسیاب کردن محلولی به صورت گسترده در اثر متورم کردن قطعات (Chips) لاستیک، درون حلالی مانند هیدروکربن‌های کلرینه شده یا آروماتیک قبل از تغذیه درون شکاف صفحات آسیاب کننده انجام می‌شود تا پودرهای تاپر (کمتر از ۱ mm) به دست آید. ریزترین اندازه ذرات (از مش ۴۰۰ تا ۵۰۰) با فرایند آسیاب کردن محلولی ایجاد می‌شود. مزایای ذرات ریز، فرایندپذیری خوب و امکان تولید ورقه‌های کلندر شده و اکسترودر صاف است [۱۰، ۱]. در روش‌های گرسازی (Pulverization)، با استفاده از اکسترودر تک پیچچه یا دو پیچچه، برش فشاری در دمای مشخص به لاستیک وارد می‌شود. اصطکاک حاصل، مقدار قابل توجهی گرما تولید می‌کند که منجر به تخریب جزئی در لاستیک می‌شود. هم‌چنین ممکن است اکسایش سطح ذرات لاستیک و کلوخه‌ای شدن بخشی از ذرات رخ دهد. شکل ذرات بی‌نظم بوده و ساختار آن‌ها متخلخل است. چگالی اتصالات عرضی پودر حاصل در مقایسه با گرانول‌های لاستیک اولیه کمتر بوده که نشان دهنده رخ دادن جزئی اولکانش است [۱۰].

۳-۵ احیا کردن

قدیمی‌ترین و متداول‌ترین روش آمایش لاستیک تاپر آسیاب شده، احیا کردن است. این روش بر پایه اولکانش استوار است که در آن گسسته شدن پیوندهای بین مولکولی شبکه شیمیایی مانند پیوندهای کربن-گوگرد یا گوگرد-گوگرد همراه با کوتاه شدن زنجیر رخ می‌دهد. در واقع، اولکانش شکست بسیار انتخابی پیوندهای اتصال عرضی سولفیدی رخ می‌دهد، در حالی که در احیا کردن لاستیک، پارگی زنجیر اصلی نیز اتفاق می‌افتد. افزایش میزان پارگی زنجیر اصلی منجر به کاهش وزن مولکولی پلیمر و افزایش میزان پراکندگی می‌شود که معمولاً خواص مکانیکی لاستیک احیاشده ولکانشی که ولکانش مجدد نام گذاری می‌شود را تضعیف می‌کند. در این روش، لاستیک فرسوده با استفاده از انرژی گرمایی و مکانیکی و روش‌های شیمیایی به حالتی تبدیل می‌شود که می‌تواند مجدداً مخلوط شده، فرایند و پخت شود [۱۰، ۲].

مشخصه ساده‌ای وجود ندارد که بتوان تمایز شفاف میان احیا و اولکانش لاستیک را ایجاد کرد. با استفاده از نظریه هوریکس (Horikx) می‌توان تفاوت میان این دو مشخصه را تعیین کرد. البته بر اساس این نظریه، شرایط استخراج/تورم (مانند دما، زمان، وزن نمونه، نوع حلال استفاده شده و ...) بر مقادیر مشخصات استفاده شده برای تخمین پارگی زنجیر اصلی به صورت انتخابی اثر گذارند [۲].

۴ نتیجه گیری

بزرگ‌ترین بازار مصرف کالاهای لاستیکی، تایرهای خودروهای مسافری و کامیون‌ها، است. از منظر محیط‌زیست، بازیافت این تایرها با ساختار زیست‌تخریب‌ناپذیر و حجم بالایی از تولید، نیازمند رویکردهای مدیریتی است. با استفاده از روکش مجدد، سوزاندن، گرماکافت و آسیاب‌کردن، می‌توان تایرهای فرسوده را بازیافت کرد. در صورتی که به منجید تایر فرسوده آسیبی وارد نشده و بازرسی سایش و پارگی را گذرانده باشد، می‌توان زمان عمر یک آن را با روکش مجدد افزایش داد. در اثر سوزاندن تایر، می‌توان انرژی را بازیابی کرد. هم‌چنین، می‌توان به‌وسیله گرماکافت یا تجزیه گرمایی تایر، گاز، نفت و زغال به‌دست

آورد. آسیاب‌کردن، روش اصلی بازیافت لاستیک‌های فرسوده است. آلیاژکردن GTR با زمینه‌های پلیمری منجر به آلیاژهای کامپوزیتی سبز و با هزینه پایین می‌شود که احتمال تجاری‌سازی آن‌ها به‌عنوان جانشینی برای محصولات معادل موجود وجود دارد. این کامپوزیت‌های پلیمری در کاربردهای مختلفی مانند کفپوش، سطوح زمین بازی، پیست‌های ورزشی و اجزای خودرو استفاده می‌شوند. از GTR هم‌چنین به‌عنوان پرکننده در آسفالت و بتون استفاده می‌شود. نتایج پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد با بازیافت مؤثر تایرهای فرسوده، آینده روشنی برای استفاده از آن‌ها در بازارهای مختلف وجود دارد.

مراجع

1. Fazli A., Rodrigue D., Recycling Waste Tires into Ground Tire Rubber (Gtr)/Rubber Compounds: A Review, *Journal of Composite Science*, 4, 103, **2020**.
2. Formela K., Sustainable Development of Waste Tires Recycling Technologies – Recent Advances, Challenges and Future Trends, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 4, 209-222, **2021**.
3. Siddika A., Mamun M. A. A., Alyousef R., Amran Y. H. M., Aslani F., Alabduljabbar H., Properties and Utilizations of Waste Tire Rubber in Concrete: A Review, *Construction and Building Materials*, 224, 711–731, **2019**.
4. Formela K., Waste Tire Rubber-Based Materials: Processing, Performance Properties and Development Strategies, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5, 234-247, **2022**.
5. Lapkovskis V., Mironovs V., Kasperovich A., Myadelets V., Goljandin D., Crumb Rubber as a Secondary Raw Material from Waste Rubber: A Short Review of End-of-Life Mechanical Processing Methods, *Recycling*, 5, 1-20, **2020**.
6. Archibong F. N., Sanusi O. M., Médéric P., Hocine N. A., An Overview on the Recycling of Waste Ground Tyre Rubbers in Thermoplastic Matrices: Effect of Added Fillers, *Resources, Conservation & Recycling*, 175, 105894, **2021**.
7. Li J., Chen Z., Xiao F., Amirkhanian S. N., Surface Activation of Scrap Tire Crumb Rubber to Improve Compatibility of Rubberized Asphalt, *Resources, Conservation & Recycling*, 169, 105518, **2021**.
8. Liang H., Gagné J. D., Faye A., Rodrigue D., Brisson J., Ground Tire Rubber (Gtr) Surface Modification Using Thiol-Ene Click Reaction: Polystyrene Grafting to Modify a Gtr/Polystyrene (Ps) Blend, *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 36, 1-21, **2019**.
9. Bockstal L., Berchem T., Schmetz Q., Richel A., Devulcanisation and Reclaiming of Tires and Rubber by Physical and Chemical Processes: A Review, *Journal of Cleaner Production*, 236, 117574, **2019**.
10. The Science and Technology of Rubber, Fourth ed.; Academic Press, USA, **2013**.
11. Karger-Kocsis, Mészáros L., Bárány T., Ground Tyre Rubber (Gtr) in Thermoplastics, Thermosets and Rubbers, *Journal of Materials Science*, 48, 1-38, **2013**.
12. Fernández A., Barriocanal C., Alvarez R., Pyrolysis of a Waste from the Grinding of Scrap Tyres, *Journal of Hazardous materials*, 203, 236–243, **2012**.
13. Najim K. B., Hall M. R., A Review of the Fresh/Hardened Properties and Applications for Plain- (Prc) and Self-Compacting Rubberised Concrete (Scrc), *Construction and Building Materials*, 24, 2043–2051, **2010**.
14. Cetin A., Effects of Crumb Rubber Size and Concentration on Performance of Porous Asphalt Mixtures, *International Journal of Polymer Science*, 2013, 1-10, **2013**.
15. Zebala J., Ciepka P., Reza A., Janczur R., Influence of Rubber Compound and Tread Pattern of Retreaded Tyres on Vehicle Active Safety, *Forensic Science International*, 167, 173–180, **2007**.

مروری بر هیدروژل‌های حاوی الیاف در سامانه‌های دارورسانی

- محمدحسین کریمی^{۱*}، مجید عبدوس^{۲*}، محمدرضا کلایی^{۳*}، امید مرادی^۴، ماندانا کریمی^۵
 ۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی، پژوهشگر پسا دکتری
 ۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی
 ۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر
 ۴- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، گروه شیمی
 ۵- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، مرکز تحقیقات فن‌آوری نانو
 ۶- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

هیدروژل‌ها شبکه‌های سه‌بعدی از پلیمرهای آب‌دوست هستند که قادر به جذب و نگهداری مقادیر قابل توجهی از مایعات هستند. همچنین به‌طور گسترده در بهبود زخم، مهندسی بافت غضروف، مهندسی بافت استخوان، رهایش پروتئین‌ها، فاکتورهای رشد و آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده می‌شود. در دهه‌های گذشته، تحقیقات زیادی برای تسریع بهبود زخم و رهایش دارو انجام شده است. داربست‌های مبتنی بر هیدروژل در هر دو مورد یک راه‌حل تکراری بوده‌اند. با وجود این‌که پایداری مکانیکی آن‌ها همچنان چالش محسوب می‌شود، برخی از آن‌ها در حال حاضر به بازار رسیده‌اند. برای غلبه بر این محدودیت، تقویت هیدروژل‌ها با الیاف مورد بررسی قرار گرفته است. شباهت ساختاری کامپوزیت‌های هیدروژل حاوی الیاف به بافت‌های طبیعی نیروی محرکه‌ای برای بهینه‌سازی و کاربرد این سامانه‌ها در زیست‌پزشکی بوده است. ترکیب فنون تشکیل هیدروژل و روش‌های ریسندگی الیاف در توسعه سامانه‌های داربست با استحکام مکانیکی بهبودیافته و خواص دارویی بسیار مهم بوده است. هیدروژل توانایی جذب ترشحات و حفظ تعادل رطوبت در محل زخم را دارد و الیاف از ساختار ماتریس سلول خارجی پیروی می‌کند. انتظار می‌رود ترکیب این دو ساختار در داربست با ایجاد محیطی مناسب با شناسایی و اتصال سلولی با فضای مرطوب و تنفسی مورد نیاز برای تشکیل بافت سالم، بهبود را تسهیل کند. اصلاح سطح الیاف به روش فیزیکی و شیمیایی باعث بهبود عملکرد کامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی الیاف می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت‌های هیدروژلی
 حاوی الیاف،
 دارورسانی،
 زخم‌پوش،
 پلیمرهای زیست‌سازگار،
 داربست

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

phdabdouss44@aut.ac.ir

۱ مقدمه

مواد زیستی به عنوان موادی با دوام کم ولی قابلیت استفاده در دستگاه‌های پزشکی که دارای توانایی تعامل با سامانه‌های زیستی برای ارزیابی، درمان، جایگزینی یا بهبود عملکرد هر بافتی هستند، تعریف می‌شوند [۱]. مواد زیستی به روش‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند. متداول‌ترین آن‌ها به ماهیت شیمیایی آن‌ها اشاره دارد و به مواد فلزی (آهنی و غیرآهنی) و غیرفلزی (پلیمرها، مواد زیستی، سرامیک و شیشه) تقسیم می‌شود. کامپوزیت‌ها یکی دیگر از کلاس‌های بسیار مهم زیست‌مواد در نظر گرفته می‌شوند و از ترکیب دو دسته از مواد حاصل می‌شوند که با هم‌افزایی برای بهبود خواص محصول نهایی بالاتر از خواص اجزای جداگانه کار می‌کنند. ادامه تحقیقات در این زمینه سطح ویژگی مواد زیستی توسعه یافته را افزایش داده و بنابراین تأثیر آن را در بازار جهانی مراقبت‌های بهداشتی افزایش داده است. پلیمرها بخش بزرگی از تمام مواد زیستی مورد استفاده در زمینه زیست‌پزشکی (حدود ۴۵٪) را نشان می‌دهند و به نظر می‌رسد کاربرد آن‌ها پایانی ندارد [۲]. آن‌ها را می‌توان به شکل ذرات، فوم، فیلم، غشا، هیدروژل و الیاف و ترکیبی از این‌ها پردازش کرد. سپس می‌توان ساختارها را برای سامانه‌های زیست‌پزشکی به صورت تخصصی ایجاد کرد. زیست‌پزشکی برای درک فرایندهای زیستی خاص و مهندسی درمان‌های با کارایی بالا برای درمان انواع بیماری‌ها به این ساختارها متوسل شده است [۳]. نیاز به تطابق عملکردها و ویژگی‌های مورد نظر بافت یا سلول معین، ترکیب کلاس‌های مختلف مواد زیستی در ساختارهای پیچیده مانند هیدروژل کامپوزیت حاوی الیاف را هدایت کرده است تا بتواند به‌طور موثر به نیازهای محلی پاسخ دهد و ابزار لازم را برای رسیدن به اهداف مورد نظر فراهم کند [۳]. سال‌های اخیر، کامپوزیت‌های الیاف هیدروژل به عنوان یکی از آن سامانه‌هایی معرفی شده‌اند که ساختارهای مختلف را برای بهبود ویژگی‌های فردی و افزایش مزایای ذاتی برای دستیابی به نتایج موفق ترکیب می‌کنند. در مهندسی زیست‌پزشکی، اهمیت این سازه‌ها به ویژه در بهبود زخم و دارورسانی قابل توجه است. در هر دو زمینه، کامپوزیت‌های هیدروژل حاوی الیاف، می‌تواند جایگزین خوبی برای استفاده از آنتی‌بیوتیک‌ها یا تجویز کنترل شده آن‌ها باشد [۴]. در این پژوهش، با معرفی مفاهیم اساسی مرتبط با خواص پلیمر و پردازش در قالب الیاف و هیدروژل آغاز کرده و سپس به سمت ترکیب این دو در یک ساختار برای پاسخگویی موفقیت‌آمیز به نیازهای خاص حرکت می‌کنیم. جدیدترین مطالعاتی که کامپوزیت‌های الیاف هیدروژل را برجسته می‌کنند، در اینجا شناسایی شده‌اند و توجه ویژه‌ای به

مهندسی زخم‌پوش‌ها و سامانه‌های تحویل دارو می‌دهند.

۲ پلیمرهای طبیعی سنتز شده

واژه پلیمر از واژه یونانی Poly و Meros به ترتیب به معنای بسیار و اجزا گرفته شده است. پلیمرها درشت‌مولکول‌هایی هستند که از تکرار مولکول‌های کوچک‌تر به وجود می‌آیند. ماهیت مونومرها و پیوندهای خاص ایجادشده بین آن‌ها و بازآرایی زنجیره پلیمری آن‌ها خواص پلیمر ساخته‌شده را تعیین می‌کند. فرایندی که از طریق آن پلیمری تشکیل می‌شود پلیمری شدن نامیده می‌شود و می‌توان آن را به عنوان واکنشی شیمیایی توصیف کرد که در آن پلیمر با ترکیب یک یا چند مونومر تشکیل می‌شود. پلیمرها همچنین می‌توانند به صورت سنتز طبیعی یا مصنوعی تولید شوند [۵]. پلیمرهای طبیعی در طبیعت در طول چرخه زندگی سامانه‌های زیستی مانند گیاهان، ریزاندام‌واره‌ها و حیوانات ایجاد می‌شوند. این پلیمرها به دلیل سازگاری زیستی، غیرسمی بودن، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌فعالیت، به‌ویژه خواص ذاتی ضدالتهابی و ضدباکتریایی، به‌طورگسترده در مهندسی بافت، پوشش‌های زخم و سامانه‌های دارورسانی استفاده می‌شوند [۶]. این پلیمرها شامل پلی‌ساکاریدها و پلی‌پپتیدها هستند. پلی‌ساکاریدها، فراوان‌ترین دسته‌ی زیست‌پلیمرها هستند. مولکول‌های کربوهیدرات پلیمری که توسط پیوندهای گلیکوزیدی با ساختارها و خواص متفاوت بسته به وزن مولکولی و ترکیب شیمیایی تشکیل می‌شوند. به‌طور خاص، پلی‌ساکاریدها، در مقایسه با پلی‌پپتیدها، عموماً پایدارتر هستند و معمولاً در هنگام گرم شدن ساختارهای مولکولی آن‌ها دچار تغییر نمی‌شوند [۷]. آن‌ها با توجه به خواص شیمیایی چند کارکرد دارند، واکنش شیمیایی بالا، دستوارگی، کی‌لیت‌سازی و ظرفیت جذب که به آن‌ها اجازه می‌دهد تا به راحتی از نظر شیمیایی و بیوشیمیایی اصلاح شوند. این تغییرات منجر به مشتقات مختلف پلی‌ساکارید می‌شود که دامنه کاربردها را افزایش می‌دهد. آلژینات، اسیدهیالورونیک (HA)، سلولز و کیتوسان (CS) در بین پلی‌ساکاریدها به دلیل بیشترین استفاده در زیست‌پزشکی در این تحقیق در جدول ۱ جمع‌آوری شده‌اند [۸]. پلی‌ساکاریدها و پلی‌پپتیدها توسط ریزاندام‌واره‌ها تولید می‌شوند. پلی‌پپتیدها درشت‌مولکول‌هایی هستند که از واحدهای مکرر اسیدهای آمینه که توسط پیوندهای پپتیدی به هم متصل شده‌اند، تشکیل شده‌اند. تطبیق‌پذیری، انعطاف‌پذیری، عملکرد خوب در انطباق متابولیک و تقلید از ماتریس خارج سلولی آن‌ها را به گزینه‌ی خوبی برای داربست بافتی و رهایش دارو از نوع دارو-ژن تبدیل کرده است [۹]. رایج‌ترین

جدول ۱ کاربرد پلیمرهای طبیعی و مصنوعی در زخم‌پوش، مهندسی بافت و کاربردهای دارورسانی [۱۰-۴].

کاربرد	نوع سنتز	
محلول در آب، محلول در الکل های پلی هیدریک، غیر آنتی ژنیک، مشابه کلاژن	مواد پانسمان زخم، مهندسی بافت، بازسازی استخوان	پوست و استخوان ماهی و موجودات دریایی، خوک و گاو
بسیار آبدوست، آنتی ژن کم، پاسخ سیتوتوکسیک کم، آنتی اکسیدان	حامل برای دارو و حامل برای آزادسازی پروتئین	حیوانات (تانلدون آشیل، پوست گاو)
محلول در آب؛ سمیت کم؛ قابل تجزیه زیستی	ایمپلنت های زیست پزشکی، انتشار دارو	پلیمر شدن حلقه باز اتیلن اکسید
نرخ تخریب تدریجی؛ غیر سمی؛ قابل تجزیه زیستی	بازسازی پوست؛ داربست های عروقی	پلیمر شدن حلقه باز
شکل پذیری ضعیف، استحکام کم، قابل جذب زیستی	ترمیم تاندون؛ استنت های عروقی؛ ترمیم استخوان	پلیمر شدن تراکمی
زیست تخریب پذیر، افزایش انعطاف پذیری، کوپلیمر آلیفاتیک خطی	آنتی بیوتیک، پروتئین، ترمیم زخم	حلقه لاکتیک با پلیمر شدن باز گلیکولیک اسید
آب دوست، غیر زیست تخریب پذیری	پانسمان زخم	پلیمر شدن رادیکال آزاد پلی وینیل پیرولیدون
پایداری شیمیایی عالی، پلیمر خطی، زیست تخریب ناپذیر	پروتئین، دارو	وینیل استات استری شده با اتانول

با پلیمرهای طبیعی ترکیب شوند. پلیمرهای هیبرید می‌توانند از ترکیب کلی یا جزئی پلیمرهای طبیعی و مصنوعی حاصل شوند. همان‌طور که در مورد ترکیب PLGA (پلیمر مصنوعی) و CS (پلیمر طبیعی) است که باعث تشکیل آنتی بیوتیک PL-GA-CS می‌شود که ترکیب هیبریدی است و در چندین زمینه یعنی در زمینه رهایش درمانی (Therapeutic Delivery)، مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳]. انتخاب پلیمرها برای تشکیل داربست‌ها، بر اساس ویژگی‌های آن‌ها، در خواص و کاربرد داربست‌ها بسیار مهم است. در حال حاضر، هم‌افزایی بین مواد زیستی مصنوعی و طبیعی در قالب داربست‌های سه‌بعدی، مانند هیدروژل‌ها و نمدهای نانوالیافی، تقاضای زیادی برای کاربردهای زیست‌پزشکی دارند و اغلب بر سازه‌های ساخته شده از پلیمرهای متعلق به تنها یکی از این دسته‌ها ترجیح داده می‌شوند [۱۴].

۳ هیدروژل

هیدروژل‌ها شبکه‌های سه‌بعدی از پلیمرهای آب‌دوست هستند که قادر به جذب و نگهداری مقادیر قابل توجهی از مایعات

پلی‌پتیدهای مورد استفاده در زیست‌پزشکی کلاژن و ژلاتین هستند. با این حال، محدودیت‌های شناخته شده پلیمرهای طبیعی شامل پایداری ابعادی بسیار کم، حساسیت به پاسخ‌های ایمنونژنیک و امکان انتقال پاتوژن و تنوع زیاد است. به همین دلیل، پلیمرهای مصنوعی زیست تخریب‌پذیر اغلب به‌عنوان جایگزین استفاده می‌شوند [۱۰]. در واقع، برخی از مزایای کلیدی پلیمرهای مصنوعی، تکرارپذیری در تولید آن‌هاست که امکان تولید انبوه و توانایی تنظیم آن‌ها بر اساس الزامات خاص را فراهم می‌کند و همچنین مشخصات تخریب آن‌ها را نیز می‌توان به راحتی از طریق گروه‌های هیدرولیتیک آن‌ها تغییر داد. علاوه بر این، پلیمرهای مصنوعی از نظر زیستی خنثی هستند؛ بنابراین بدون تأثیر درمانی، باعث التهاب مزمن می‌شوند [۱۱]. نمونه مواد به کاررفته در زیست‌پزشکی مانند، پلی‌اتیلن‌اکسید (PEO)، پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، پلی‌لاکتیک‌اسید (PLA)، پلی‌لاکتیک-کو-گلیکولیک‌اسید (PLGA)، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) و پلی‌وینیل‌الکل بیشترین پلیمرهای مورد مطالعه در این زمینه را تشکیل می‌دهند که در (جدول ۱) جمع‌آوری شده‌اند [۱۲]. آن‌ها همچنین ممکن است

جدول ۲ طبقه‌بندی هیدروژل‌ها با توجه به نوع خواص [۱۹].

نوع پلیمر	ساختار پلیمر
غیر یونی، یونی	سطح
نیمه شبکه‌ای شدن-شبکه‌ای شدن	کامپوزیت
نیمه کریستال-کریستال-آمورف	ساختار
زیست تخریب پذیر-غیر زیست تخریب پذیر	تخریب
زیست شیمیایی، شیمی فیزیکی	پاسخ
شیمیایی یا فیزیکی	انواع شبکه‌ای شدن

درهم نفوذ کرده، کلاس مهمی هستند که از دو جزء پلیمری مصنوعی یا طبیعی متصل به شبکه مستقل تشکیل شده است که در آن شبکه پلیمری هیدروژل جدید در داخل پلیمری می‌شود. در صورتی که فقط یک شبکه پلیمری از این دو به هم متصل باشد، هیدروژل‌ها به عنوان نیمه‌شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذ کرده (Semi-IPNs) تعیین می‌شوند [۱۹].

شبکه‌های هیدروژل، بسته به ترکیب فیزیکی و ترکیب شیمیایی، مخلوط نیمه‌بلوری از فازهای بلوری و همچنین آمورف هستند. این خصوصیات همچنین ممکن است بر سرعت تخریب هیدروژل که به ساختارهای تجزیه‌پذیر یا غیرقابل تجزیه تقسیم می‌شوند، تأثیر بگذارند. اکثر هیدروژل‌های مورد استفاده در مهندسی بافت و سامانه‌های دارورسانی زیست‌تخریب‌پذیر هستند و برای تجزیه به مولکول‌های قابل قبول زیستی (دو محصول تخریب غیرسمی) توسعه یافته‌اند [۲۰].

تنان و همکاران هیدروژل نیمه‌شبکه‌ای شده متشکل از مخلوطی از نشاسته کاساوا/پلی‌اکریلیک‌اسید/لاستیک طبیعی و پلی‌وینیل‌الکل آماده کردند. این هیدروژل ظرفیت نگهداری آب بسیار خوبی از خود نشان داد و ثابت کرد که به غلظت نمک و نوع کاتیون‌ها بسیار حساس است. pH و زمان تورم علاوه بر این تجزیه‌زیستی خوبی را با نرخ ۰/۶۲۶ درصد وزنی در روز نشان داد [۲۱]. از نظر خواص فیزیکی، هیدروژل‌ها را می‌توان در دو دسته‌ی معمولی یا هوشمند طبقه‌بندی کرد. هیدروژل‌های معمولی به‌طور کلی با نرخ پاسخ پایین مشخص می‌شوند. آن‌ها به دلیل اندازه ماتریس کوچکشان دارای نرخ تورم بسیار پایینی هستند. این محدودیت باعث علاقه بیشتر به هیدروژل‌های ماکروسکوپی شده است، جایی که اندازه منافذ امکان تورم بالاتری را فراهم می‌کند [۲۲]. هیدروژل‌های هوشمند هیدروژل‌هایی هستند که به تغییرات شرایط محیطی (محرک‌های خارجی) با تورم یا فروپاشی برگشت‌پذیر (Reversibly Collapsing) واکنش نشان می‌دهند. هیدروژل‌ها می‌توانند فیزیکی، شیمیایی یا شیمیایی/زیستی در رابطه با نوع پاسخ محرک باشند. محرک‌های فیزیکی مانند دما، میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی، نور و فشار و محرک‌های شیمیایی مانند pH، ترکیب حلال و قدرت یونی می‌توانند حالت تورم هیدروژل را تغییر دهند. هیدروژل‌ها با پاسخ‌های بیوشیمیایی/زیستی قادر به تعامل با محیط اطراف هستند [۲۳]. از نظر تولید، هیدروژل‌ها را می‌توان با اتصال عرضی فیزیکی یا شیمیایی پلیمرها تشکیل داد که در بخش‌های بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت. هیدروژل‌ها را همچنین می‌توان بر اساس بار آن‌ها به غیر یونی (خشتی)، یونی (آنیونی یا کاتیونی)،

هستند که همچنین به‌طور گسترده در بهبود زخم، مهندسی بافت غضروف، مهندسی بافت استخوان، رهایش پروتئین‌ها، فاکتورهای رشد و آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده می‌شود [۱۴]. هیدروژل‌ها را می‌توان بر اساس منبع آن‌ها، یعنی پلیمرهای سازنده، به صورت طبیعی یا مصنوعی طبقه‌بندی کرد (جدول ۲). بنابراین، هیدروژل‌های مشتق‌شده از طبیعت ممکن است از پلی‌ساکاریدها یا پلی‌پپتیدهای طبیعی تشکیل شده باشند که مکان‌های شناسایی مولکولی را قادر می‌سازند [۱۵]. از سوی دیگر، هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمرهای مصنوعی معمولاً از نظر مکانیکی انعطاف‌پذیر هستند و خاصیت ارتجاعی برتری را نشان می‌دهند. با این حال، بی‌اثری زیستی آن‌ها که مانع از هر گونه شانس تنظیم رفتار سلولی به سمت وضعیت سالم‌تر می‌شود، استفاده از آن‌ها را در زیست‌پزشکی محدود می‌کند. هیدروژل‌های ترکیبی، ترکیب پلیمرهای طبیعی و مصنوعی برای ایجاد هیدروژل‌های هوشمند به عنوان مثال آلژینات/پلی‌اتیلن‌اکسید پیوند داده شده با پلی‌پروپیلن‌اکسید، در مواد زیست‌پزشکی پلی‌وینیل‌الکل/کلاژن و در کاربردهای مهندسی بافت کیتوسان/پلی‌کاپرولاکتون می‌توان اشاره کرد [۱۶]. ترکیب پلیمری آن‌ها همچنین ممکن است هیدروژل‌ها را در هموپلیمرها، کوپلیمرها، چندپلیمرها یا شبکه‌های پلیمری متقابل تقسیم کند. هیدروژل‌های هموپلیمر از شبکه‌های پلیمری شبکه‌ای ساخته شده‌اند که از یک نوع واحد ساختاری پایه (مونومر) مشتق شده‌اند [۱۷]. هیدروژل‌های کوپلیمری شبکه‌های پلیمری متقاطع هستند که از دو واحد هم‌مونومری با حداقل یک جزء آب‌دوست (غیر محلول در آب) تشکیل شده‌اند. این شبکه‌ها می‌توانند سه نوع پیکربندی را در نظر بگیرند، دلخواه، مسدود یا ممکن است به‌طور متناوب بین هر دو در طول زنجیره هیدروژل‌های چندپلیمری نتیجه واکنش سه یا چند مونومر مشترک باشند [۱۸]. شبکه‌های پلیمری

را برای کنترل زمان رهایش دارو ایجاد می‌کند [۲۰]. وون و همکاران از طریق اتصال عرضی شیمیایی هیدروژل‌های حساس به pH مبتنی بر هیدروکسی‌اتیل سلولز و هیالورونیک‌اسید، رهایش پوستی داروی ایزولیکوئیریتیگنین (Isoliquiritigenin) را بررسی کردند. در pH برابر ۷، دافعه‌های الکترواستاتیکی بین گروه‌های کربوکسیلات هیالورونیک‌اسید منجر به رهایش بهتر داروی مورد نظر شد. محققان اثربخشی بیش از ۷۰ درصد رهایش دارو را به دلیل pH و خواص چسبندگی عالی هیدروژل اعلام کردند که آن را به گزینه‌ای خوب برای درمان ضایعات پوستی تبدیل می‌کند [۲۳].

۴ روش‌های آماده‌سازی هیدروژل

با توجه به اینکه بسیاری از هیدروژل‌ها در سامانه‌های زیستی یا در تماس با سیالات مبتنی بر آب بسیار آسان تجزیه می‌شوند، هدف از فرایند اتصال عرضی، بهبود نامحلول بودن، استحکام مکانیکی و سختی شبکه پلیمری است. هیدروژل‌ها می‌توانند از نظر فیزیکی یا شیمیایی به صورت متقاطع باشند (جدول ۳). هیدروژل‌های فیزیکی شبکه‌هایی با اتصالات گذرا (اتصالات برگشت‌پذیر) هستند که به‌طور سنتی بی‌نظم و شکننده هستند

آمفوتریک (گروه‌های اسیدی و بازی) یا زوئتریونی (گروه‌های آنیونی و کاتیونی در هر واحد ساختاری) طبقه‌بندی کرد [۱۹]. هیدروژل‌ها از درجه بالایی از انعطاف‌پذیری، گرانش‌کشسانی قابل تنظیم، زیست‌سازگاری، نفوذپذیری بالا در برابر اکسیژن و مواد مغذی ضروری، محتوای آب بالا و کشش سطحی کم با محیط آبی بهره می‌برند. زیست‌سازگاری هیدروژل، توانایی آن برای انجام عملکرد مورد نظر خود بدون ایجاد عوارض جانبی است. در مورد زخم‌ها، چسبندگی محدود آن‌ها ممکن است بدون ایجاد ضربه اضافی یا تخریب بافت‌های تازه تشکیل‌شده، از بستر زخم خارج شود [۱۸]. برخی از هیدروژل‌ها حتی ظرفیت تغییر حالت تورم خود را در پاسخ به تغییرات محیطی دارند. این‌ها به‌عنوان محرک‌هایی برای تغییر خواص فیزیکی یا شیمیایی هیدروژل عمل می‌کنند. به‌عنوان مثال، در مورد هیدروژل‌های حساس به pH، پلیمرهایی که هیدروژل را تشکیل می‌دهند حاوی بخش‌های آب‌گریز هستند که در آب با توجه به pH محیط خارجی متورم می‌شوند. بنابراین در غیاب این محرک هیدروژل حالت تورم اولیه خود را حفظ می‌کند. این ویژگی آن‌ها را گزینه خوبی برای سامانه‌های دارورسانی می‌کند. در این مورد، تغییر حالت تورم در پاسخ به تغییر pH فرصت‌هایی

جدول ۳ محدودیت‌های انواع مختلف اتصالات عرضی [۲۰-۱۵].

نوع هیدروژل	روش ساختن هیدروژل	معایب	مزایا
فیزیکی	برهم‌کنش الکترواستاتیکی، برهم‌کنش یونی	مقاومت مکانیکی محدود، پایداری کم در محیط‌های فیزیولوژیکی	خود درمانی، ساده
	پیوند هیدروژنی	بسیار منتشر و به سرعت در بدن ظرف چند ساعت رقیق می‌شود	عدم وجود حامل شیمیایی
	تعامل آب‌گریز	خواص مکانیکی پایین	بدون خاصیت خود درمانی، حافظه شکل
	تبلور	فرآیندهای ذوب، انجماد	روش ساده، خواص مکانیکی و پایداری را می‌توان با افزایش زمان انجماد بهبود بخشید.
شیمیایی	توسط نور به هم پیوند خورده است	تولید رادیکال‌های آزاد	هیچ عامل اتصال متقابل سمی مورد نیاز نیست. انتخاب مکان و زمان عالی؛ هزینه پردازش کم و نیاز به انرژی
	واکنش آنزیمی	بی‌ثباتی و دسترسی ضعیف آنزیم‌های خاص	زیست‌سازگاری خوب، بازده بالا، انتخاب‌پذیری غیرسمی
	مولکول‌های شبکه‌ای	قادر به انجام سمیت سلولی عامل اتصال متقابل	سهولت استفاده و رویکرد انطباق‌پذیر
	پلیمر-پلیمر	این نیاز به اصلاح زنجیره‌های پلیمری قبل از ترکیب دارد	از مولکول‌های شبکه‌ای شده استفاده نمی‌کند

است. در مطالعه دیگری، وانگ و همکاران (Wang et al)، هیدروژلی مبتنی بر ژلاتین متاکریلامین/پلی اتیلن گلیکول دی آکریلات (GelMA/PEGDA) از طریق شبکه‌ای شدن نوری ایجاد شد. نتایج نشان داد که هیدروژل مهندسی شده دارای خواص مکانیکی قوی‌تری نسبت به هیدروژل‌های متاکریلامین/پلی اتیلن گلیکول دی آکریلات خالص و سرعت تخریب به مدت ۴ هفته طول می‌کشد. در اینجا، استئوبلاست‌ها (Osteoblast) توانستند در امتداد سطح بچسبند و تکثیر شوند و زنده ماندن سلولی و زیست‌سازگاری زیادی را نشان دادند. چنین ویژگی‌هایی این هیدروژل را به گزینه‌ای مناسب برای التیام استخوان تبدیل می‌کند [۳۱]. در جدول ۴ و ۵، برخی از نمونه‌های اخیر هیدروژل‌های فیزیکی، شیمیایی و ترکیبی به‌کاررفته در زیست‌پزشکی و فنون تولید آن‌ها جمع‌آوری شده است.

۵ الیاف

استفاده و تولید الیاف بر پایه پلیمر توسط انسان از دوران ماقبل تاریخ گزارش شده است. اولین گزارش استفاده زیست‌پزشکی از الیاف در تزئینات غارهای تاسیلی، حکاکی شده بین ۵۰۰۰ تا ۲۵۰۰ قبل از میلاد پیشنهاد شده است [۳۱]. اسناد باستانی، آغاز استفاده از پنبه را به نیمه اول هزاره ششم قبل از میلاد و کشت کرم ابریشم برای تولید الیاف ابریشم را به هزاره چهارم قبل از میلاد می‌رساند [۳۴]. با انقلاب صنعتی، نیاز به ایجاد راهبردهای کارآمدتر تولید الیاف وجود داشت. در قرن چهاردهم، دوک برای تولید الیاف پشم و پنبه پدیدار شد. تکامل در این زمینه راکد نشد و تولید الیاف تا قرن ۱۹ ادامه یافت و به‌طور چشمگیری استفاده از الیاف طبیعی در دهه ۱۹۴۰ افزایش یافت [۳۰]. سال‌ها بعد، در اواسط قرن بیستم، تولید الیاف مصنوعی آغاز شد [۱۱]. امروزه، این منطقه به‌طور مداوم در حال تکامل است و چندین روش با دقت بالا برای تولید الیاف در دسترس است [۱۲]. کاربرد الیاف در زیست‌پزشکی در چندین زمینه رخ می‌دهد، از جمله در پانسمان زخم [۱۰]، مهندسی بافت استخوان [۱۳]، انتشار کنترل شده با دارو [۳۲] و موارد دیگر. الیاف را می‌توان به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم کرد. الیاف طبیعی را می‌توان از گیاهان، حیوانات یا مواد معدنی استخراج کرد. الیاف مصنوعی یا غیرطبیعی معمولاً از پردازش شیمیایی به وجود می‌آیند. به‌طور کلی، تمام الیاف مشتق‌شده از گیاه از سلولز تشکیل شده‌اند، در حالی که الیاف مشتق‌شده از حیوانات حاوی پروتئین هستند [۳۳]. الیاف طبیعی از میلیون‌ها لیفچه ساخته شده‌اند که به‌نوبه خود توسط نانوالیاف [۳۴]، تشکیل شده‌اند. آن‌ها عمدتاً از سلولز بلوری (۳۰ تا ۹۰

که از فعل‌وانفعالاتی مانند پیوند یونی، پیوند هیدروژنی [۲۴]، برهم‌کنش‌های آب‌گریز [۲۵] و تبلور حاصل می‌شوند. انحلال هیدروژل‌های مقاطع فیزیکی می‌تواند در پاسخ به تغییرات دما، اعمال تنش، قدرت یونی، pH و ترکیب حلال رخ دهد. به‌دلیل ویژگی برگشت‌پذیر آن‌ها، محلول پلیمری حاصل از فرایند انحلال ممکن است دوباره تحت ژل شدن قرار گیرد و ویژگی‌های هیدروژل اصلی را بازیابی کند. بر خلاف هیدروژل‌های فیزیکی، هیدروژل‌های شیمیایی شبکه‌های پلیمری با اتصالات دائمی هستند که از طریق پیوندهای کووالانسی تشکیل شده‌اند که قادر به حفظ یکپارچگی ساختار برای مدت طولانی‌تری (افزایش زمان تخریب) هستند [۲۶]. هیدروژل‌های متقابل شیمیایی از نظر مکانیکی قوی شناخته شده‌اند. با این حال، اگرچه آن‌ها شکل دائمی ثابتی دارند اما مقاومت در برابر شکستگی و قابلیت انبساط کمی دارند. علاوه بر این، برخی از عوامل شیمیایی اتصال عرضی سمی هستند و می‌توانند باعث واکنش‌های نامطلوب شوند. بنابراین آن‌ها باید قبل از استفاده از ژل‌ها استخراج شوند [۲۷]. پلیمری شدن نوری، اتصال عرضی آنزیمی، مولکول‌های اتصال عرضی و اتصال عرضی پلیمر-پلیمر، چهار روش اصلی اتصال عرضی شیمیایی هستند که می‌توانند برای تشکیل هیدروژل‌های شبکه‌ای مورد استفاده قرار گیرند [۲۸].

هیدروژل‌های هیبرید از ترکیب اتصالات عرضی فیزیکی و شیمیایی پلیمرها به‌وجود می‌آیند. این هیدروژل‌های مقاطع دوگانه، مزایای هر دو راهبرد یعنی کشش سطحی کم، پایداری ترمودینامیکی قابل توجه و ظرفیت انحلال‌پذیری بالا را ترکیب می‌کنند. هیدروژل‌های شیمیایی و فیزیکی مختلفی از پلیمرهای طبیعی و/یا مصنوعی برای اهداف مختلف زیست‌پزشکی تهیه شده‌اند [۲۹]. هیدروژل‌های کیتوسان تشکیل‌شده با عامل اتصال عرضی نمک تری‌سدیم ۶-فسفوگلوکونیک (+6-PG-Na) بارگذاری شده با داروی پیروکسیکام توسط مارتینز-مارتینز (Martinez-Martinez et al) و همکاران توسعه داده شد. برهم‌کنش بین گروه‌های کاتیونی پلیمری یونی و گروه‌های آنیونی اتصال‌دهنده +6-PG-Na منجر به تشکیل هیدروژل‌های یونی شد. نویسندگان مشاهده کردند که هیدروژل به‌عنوان وسیله نقلیه دارویی برای تجویز موضعی قابلیت دارد، زیرا در pH نزدیک به خنثی، تخریب کمتری نسبت به pH پایین‌تر، با آزادسازی ۹۰ درصد پیروکسیکام در طول ۷ ساعت (رهاش دارو توسط pH کنترل می‌شود) وجود دارد [۳۰]. این هیدروژل با توجه به خواص چسبندگی خوب، غیرسمی بودن و توانایی القای التیام و بازسازی، گزینه مناسبی به‌عنوان پانسمان زخم

جدول ۴ کاربرد سامانه‌های هیدروژلی شبکه‌ای شده در زخم‌پوش‌ها، مهندسی بافت و دارورسانی [۲۴-۱۸].

نوع هیدروژل	کاربرد	ترکیب هیدروژل	روش شبکه‌ای شدن
فیزیکی	سامانه‌های ترمیم زخم-دارورسانی	کیتوزان شبکه‌ای شده-یون سدیم-پلی پروپیلن گلیکول	برهم کنش یونی
	ترمیم زخم	آلژینات متقابل-کلرید کلسیم-پکتین	
	دارورسانی	شبکه سلولزی-آلومینیوم	پیوند هیدروژنی
	بخیه‌های جراحی	پلی وینیل الکل-پلی اکریلیک اسید	
	داروهای احیا کننده، آزادسازی داروی تزریقی و مهندسی بافت نرم	۱-۶، هگزامتیلن دیامین متقاطع با سیتوزین و گوانوزین اصلاح شده با اسید هیالورونیک	
	ترمیم زخم	پلی وینیل الکل-پلی اتیلن گلیکول	بلوری شدن
	سامانه‌های بارگیری و تحویل داروی ضد التهابی	کیتوسان-پلی وینیل الکل	
	مدل پوست دولایه	سلولز-پلی وینیل الکل	

جدول ۵ کاربرد سامانه‌های هیدروژلی شبکه‌ای شده در زخم‌پوش‌ها، مهندسی بافت و دارورسانی [۳۲-۲۷].

نوع هیدروژل	کاربرد	ترکیب هیدروژل	روش شبکه‌ای شدن
شیمیایی	مهندس بافت برای طراحی دریچه‌های قلب	پلی اتیلن گلیکول با گروه دیاکریلات	شبکه‌ای شدن نوری یا شبکه‌ای شدن
	داروهای احیا کننده، مهندسی بافت، سامانه‌های دارورسانی	ژلاتین با متاکریلات	
	پوش بافت استخوانی	ژلاتین متاکریلات-پلی اتیلن گلیکول دیاکریلات	
	مهندسی بافت	کیتوسان-ژلاتین متاکریلات	
	مهندسی بافت	پراکسید ترب با فیبروئین ابریشم و اسید هیالورونیک پیوند شبکه‌ای دارد	واکنش آنزیمی
	رهایش سل	پراکسید ترب با پیوند متقابل با اسید هیالورونیک و فیبروئین ابریشم - فیبروئین یا ژلاتین ابریشم به جای تیرامین ترانس گلو تامیناز با ژلاتین و لامینین پیوند شبکه‌ای دارد	شبکه‌های ملکولی
	مهندسی بافت عصبی عضلانی	جنیپین با ژلاتین شبکه‌ای شده	
	سامانه‌های رهایش دارو	گلو تار آل‌دئید شبکه‌ای شده با کیتوزان	
	سامانه‌های رهایش ارو	آلژینات-کیتوسان	
	مهندسی بافت		
	مهندسی بافت عصبی		پلیمر-پلیمر
هیبرید	سامانه‌های رهایش دارو یا دارو رسانی	اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر با سلولز ریزبلورها و پلی وینیل الکل متصل شده است	شبکه‌ای شدن شیمیایی به تبعیت از تبلور

مکانیکی را افزایش دهد [۱۹]. از طرف دیگر الیاف ابریشم عمدتاً از دو پروتئین ساختاری فیبروئین (استحکام مکانیکی) و سریسین (پوشش) ساخته شده‌اند، که سریسین می‌تواند سازماندهی شده در یک ساختار خطی باشد. ویژگی الیاف ابریشم زیست‌تخریب‌پذیر بودن و زیست‌سازگاری است. اگرچه در گذشته استفاده از آن‌ها محدود به لباس بود، اما امروزه از ابریشم در بافتنی‌های جراحی، بخیه‌ها و التیام زخم استفاده می‌شود. علاوه بر این، اکنون چندین تحقیق برای بررسی استفاده از آن‌ها در فیلم‌ها، داربست‌ها، مواد آبکاری شده و هیدروژل‌ها در حال انجام است [۲۵]. در واقع افزایش تحقیقات روی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف طبیعی در کنار الیاف مصنوعی در کامپوزیت‌های پلیمری پدید آمده است. الیاف مصنوعی را می‌توان به غیرآلی یا آلی طبقه‌بندی کرد. الیاف غیر آلی آن‌هایی هستند که از ترکیبات آلی ساخته نشده‌اند. به این ترتیب، الیاف آلی را می‌توان از پلیمرهای طبیعی یا مصنوعی تولید کرد. بیشتر الیاف مورد استفاده منشأ پلیمری دارند. بنابراین، وزن مولکولی لیف پلیمری نقش مهمی در تأثیرگذاری بر استحکام کششی و خواص فیزیکی سازه نهایی دارد. همان‌طور که در جدول ۶، نشان داده شده است، الیاف پلیمری مصنوعی را می‌توان از پلیمرهای مختلف تهیه کرد. با این حال در زیست‌پزشکی، مواردی که دارای ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیر هستند، توجه بیشتری را به خود جلب می‌کنند، به‌عنوان مثال پلی‌استرهای پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌کاپرولاکتون [۲۷].

تحقیقات متعددی ترکیب پلیمرهای مصنوعی و پلیمرهای طبیعی را به‌عنوان کلید تولید موفق الیاف توصیف می‌کنند [۲۹]. برای مثال، هو و همکاران (Hu et al)، تولید نانوالیاف کامپوزیت پلی‌کاپرو لاکتون و آلژینات را با استفاده از الکتروریسی برای سلول‌های سرطانی گزارش کردند. آن‌ها تأثیر الیاف پلی‌کاپرولاکتون و آلژینات را به‌صورت جداگانه و

درصد) تشکیل شده‌اند که بسته به قسمت گیاه مربوطه متفاوت است که توسط زمینه بی‌شکل از لیگنین و همی سلولز احاطه شده است. خواص الیاف با ترکیب، زاویه لیفچه‌ها، بلورینگی و ساختار داخلی آن‌ها مشخص می‌شود. سفتی الیاف اساساً به زاویه لیفچه‌ها سلولزی بستگی دارد، هر چه زاویه کوچک‌تر باشد سفتی بیشتر است. خواص دیگر مانند جذب آب، مقاومت در برابر رطوبت، تورم و یکپارچگی بسته الیاف توسط اجزای دیگر، مانند همی سلولز بستگی دارد. به‌طور کلی، الیاف گیاهی با طبیعت زیست‌تخریب‌پذیر، سبک وزن، ظرفیت تجدیدپذیر، فراوانی، بهبود یافته مشخص می‌شوند. به دلیل این ویژگی‌ها، الیاف طبیعی را می‌توان به اشکال مختلف، از جمله طناب، نخ و آنتی‌بیوتیک‌های تقویت‌کننده برای زیست‌کامپوزیت‌ها، استفاده کرد [۳۵]. با این حال، به‌عنوان تقویت‌کننده، کیفیت و کارایی محصول نهایی به شرایط محیطی بستگی دارد که ممکن است از دسته‌ای به دسته دیگر غیرقابل پیش‌بینی باشد و باعث ایجاد ناهمگونی بین الیاف با منشأ یکسان شود. نانوالیاف سلولزی در زمینه‌هایی مانند دارورسانی و مهندسی بافت استفاده شده است [۱۸].

دوئنچ و همکاران (Doench et al) توسعه تزریقی غیرسلولی را گزارش کردند. تعلیقی محلول‌های چسبناک کیتوسان، پرشده با نانوالیاف سلولز به‌عنوان راهبردی برای تکمیل ویسکوز بافت پالپوس هسته دیسک بین‌مهره‌ای به کار گرفته شد. الیاف طبیعی مشتق‌شده از منابع حیوانی را می‌توان به‌عنوان مثال از پشم، ابریشم و مو جمع‌آوری کرد [۱۵]. در مورد پشم، بسته به حیوانی که از آن جمع‌آوری می‌شود، گوسفند، لاما یا خرگوش، خواصی وجود دارد که متفاوت است، یعنی رنگ و وزن الیاف. کراتین جزء اصلی پشم و مو است [۱۸]. این پروتئین زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری بسیار خوبی دارد و قادر است با خودآرایی و پلیمری‌شدن، کشش داربست و انعطاف‌پذیری

جدول ۶ تقسیم‌بندی الیاف سنتز شده و طبیعی [۲۸-۳۰].

الیاف طبیعی و سنتز شده		
الیاف سنتز شده	آلی	الیاف کربن و گرافن، الیاف شیشه و سرامیک الیاف فلزی
	غیر آلی	نایلون، پلی‌آمید، پلی‌اتیلن تر فتالات، فنل، فرمالدئید، پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌کربنات، پلی‌وینیل‌کلراید، پلی‌اتیلن، کیتوزان، آلژینات
الیاف طبیعی	گیاهی	چوب نرم، چوب سخت، برنج، ذرت، گندم، باگاس، بامبو، پنبه، زغال سنگ، جوت و کتان، موز
	حیوانی	مو، ابریشم و پشم

الیاف مصنوعی دارای خواص مکانیکی بالا، حساسیت کم به رطوبت و حساسیت حرارتی پایین هستند. منابع محدود و قابلیت بازیافت متوسط برخی از معایب الیاف مصنوعی هستند. حتی اگر انعطاف مکانیکی آن‌ها بسیار جذاب باشد، انرژی لازم برای تولید الیاف مصنوعی بیشتر از انرژی طبیعی است [۱۵].

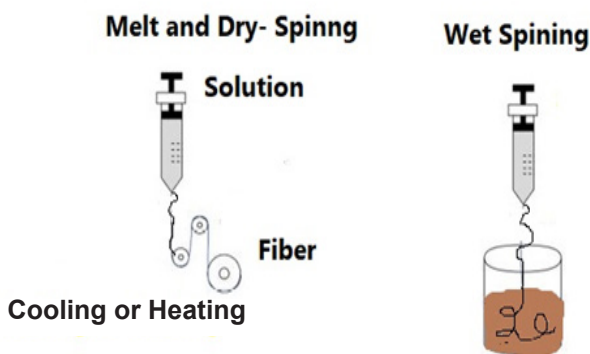
۵-۱ روش‌های تولید الیاف

همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، خواص نهایی الیاف به ترکیب پلیمر بستگی دارد. با این حال، آن‌ها به شرایط پردازش نیز وابسته هستند. سه روش پرکاربرد تولید الیاف عبارتند از مذاب‌ریسی، ریسندگی مرطوب و ریسندگی خشک (شکل ۱). الکتروریسی فنی است که امکان تولید الیاف پلیمری با قطرهای زیر میکرون یا نانومتری را فراهم می‌کند، در حالی که فنون مرسوم مانند ریسندگی مذاب، ریسندگی مرطوب و ریسندگی خشک می‌توانند الیاف پلیمری با قطرهایی تا محدوده میکرومتر تولید کنند [۱۸].

به‌عنوان مثال برای تولید کیتوسان به روش ترریسی چندین اقدام احتیاطی باید در نظر گرفته شود. الیاف کیتوسان دارای استحکام کششی بسیار پایینی هستند (به دلیل آب‌دوستی بالای آن‌ها) و بنابراین، شبکه‌های شیمیایی باید توسط اپی کلروهیدرین (ECH) القا شود تا مقاومت مرطوب آن بهبود یابد. با توجه به ویژگی‌های شیمیایی (به‌عنوان مثال، ترکیب و سرعت تخریب) و فیزیکی (به‌عنوان مثال، قطر، استحکام و تخلخل)، نانوالیاف الکتروریسی شده با بهبود زخم، بافت آسیب‌دیده را ترمیم می‌کند [۱۹].

۵-۲ هیدروژل کامپوزیت حاوی الیاف

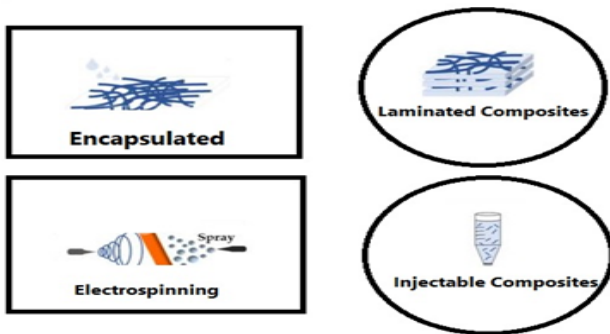
همان‌طور که در بخش‌های قبلی مشاهده شد، هم هیدروژل‌ها



شکل ۱ روش‌های تولید الیاف.

همچنین کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون و آلژینات را مطالعه کردند و نتایج نشان داد که کاربرد الیاف کامپوزیت در انتخاب سلول‌ها نسبت به الیاف خالص مؤثرتر است [۲۹]. لونگود و همکاران (Levengood et al) ساختارهای نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون و کیتوسان و خواص زیستی آن‌ها را در مهندسی بافت بررسی کردند. در طول مطالعه، مشخص شد که ساختار نانوالیاف در مقایسه با گروه شاهد، سرعت بهبود زخم، بسته شدن عمومی، اپیتلیال شدن مجدد، نئوپایدم و رسوب کالژن را افزایش می‌دهد. چنین واقعیت‌هایی پتانسیل ساختارهای نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون و کیتوسان را برای ترمیم پوست تقویت می‌کند. الیاف معدنی را می‌توان به سه گروه اصلی تقسیم کرد که عبارتند از فلزات و آلیاژها، ترکیبات فلزی یا نیمه‌فلزی و الیاف مبتنی بر کربن. بسیاری از الیاف معدنی به‌طور کلی دارای استحکام بالا، خواص حرارتی و شیمیایی بالا از جمله پایداری در برابر هر نوع حلال آلی هستند [۲۴]. در مورد الیاف شیشه که دارای هزینه نسبتاً کم، استحکام کششی بالا، مقاومت شیمیایی بالا و خوب هستند. الیاف کربن خواصی مانند سفتی و استحکام کششی بالا، مقاومت شیمیایی بالا، تحمل دمای بالا، هزینه کم و انبساط حرارتی کم دارد. به دلیل این ویژگی‌ها، هر دو شیشه الیاف و الیاف کربن اغلب به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند.

ناسکار و همکاران (Naskar et al) کامپوزیتی از فیبروئین پروتئین ابریشم شده تقویت‌شده با نانوالیاف کربن عامل‌دار را طراحی کردند. برای بازسازی بافت استخوان فاکتورهای رشد به این نانوکامپوزیت اضافه کردند [۱۴-۱۱]. ماتریس‌های تشکیل‌شده متخلخل، سازگار با سامانه ایمنی و زیست فعال بودند که در محیط بدن شبیه‌سازی‌شده و انکوبه شدند. مشاهده شد که تقویت نانوالیاف بر خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد و باعث افزایش مدول فشاری تا ۴۶/۵۴ مگاپاسکال می‌شود. الیاف را می‌توان بر اساس ساختار داخلی آن‌ها طبقه‌بندی کرد. ساختار داخلی (الیاف یکنواخت یا هسته پوسته) یا آرایش‌یافته (مرتب شده به صورت تصادفی). آن‌ها همچنین می‌توانند به‌صورت پیوسته تشکیل شوند [۱۴]. هر دو الیاف طبیعی و مصنوعی می‌توانند از نظر فیزیکی (قطر، طول، چگالی و افزایش رطوبت) و خواص مکانیکی (استحکام کششی، مدول یانگ ویژه) شناسایی شوند. الیاف طبیعی دارای خواص مکانیکی متوسط، حساسیت حرارتی بالا، چگالی کم، نسبت مدول به وزن قابل قبول، هزینه کم، قابل استخراج از منابع نامحدود هستند و قابلیت بازیافت و زیست‌تخریب‌پذیری خوبی دارند. اما حساسیت زیاد به رطوبت، تنوع بیشتر خواص فیزیکی و مکانیکی و دوام کم از معایب الیاف طبیعی است. به نوبه خود،



شکل ۲ رایج‌ترین آرایش ساختارهای کامپوزیت هیدروژل حاوی الیاف.

در زمینه هیدروژل، کامپوزیت‌های تزریقی [۱۹] و ترکیب ریسندگی الکتریکی و پاشش الکتریکی هستند. در تولید الیاف، پاشش الکتریکی به دلیل سادگی، کارایی هزینه، انعطاف‌پذیری، مقیاس‌پذیری و مزیت‌های استفاده از ماتریس خارج سلولی (ECM) یکی از پرکاربردترین فنون است، بنابراین ترکیب آن با روش‌های ساخت هیدروژل بسیار متداول است (شکل ۲).

لمینیت ساده‌ترین روش برای تولید داربست کامپوزیتی لیف هیدروژل است. کامپوزیت‌های چندلایه از محل اتصال هیدروژل‌های تولیدشده به صورت جداگانه و الیاف در لایه‌های مختلف تشکیل شده‌اند. تعداد لایه‌های الیاف بر خواص مکانیکی کامپوزیت تأثیر می‌گذارد. این کامپوزیت‌ها می‌توانند توسط یک لایه الیاف یا چند لایه با جهت‌گیری‌های مختلف (به عنوان مثال ۰، ۴۵ و ۹۰ درجه) تشکیل شوند. جهت‌گیری الیاف در داخل کامپوزیت امکان کنترل چقرمگی و استحکام ساختار نهایی را فراهم می‌کند. این سازه‌ها خواص کششی قابل‌توجهی را در مقایسه با هیدروژل‌ها به‌تنهایی بهبود بخشیده‌اند. با این حال، آن‌ها می‌توانند به راحتی پس از جذب آب به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین لایه‌ها، لایه‌لایه شوند [۲۳-۲۵]. علاوه بر این، برای کاربردهایی که در آن تبعیت از ماتریس خارج سلولی ضروری است، ساختار دو بعدی الیاف محدودیت‌هایی ایجاد می‌کند. زیرا این ساختار مهاجرت سلولی را بسیار چالش برانگیز می‌کند. کپسوله کردن الیاف در هیدروژل‌ها را می‌توان با اتصال عرضی هیدروژل مستقیماً به الیاف با معماری از پیش تعیین شده انجام داد یا به روش غوطه‌ور کردن الیاف در محلول پیش‌ساز هیدروژل انجام می‌شود. در این فرایند، شکاف بین الیاف توسط محلول پیش‌ساز هیدروژل اشغال می‌شود که بعداً به هم متصل می‌شود. مک ماهون و همکاران (McMahon et al) بر اساس الیاف کپسوله‌سازی در هیدروژل، فرضیه ترکیبی با ساختار لوله‌ای با خواص مکانیکی محیطی شبیه به عروق کرونر طراحی کردند. کامپوزیت‌های تزریقی جایگزینی برای تولید ساختارهای

و هم الیاف، قابلیت بالایی در پزشکی دارند، به‌ویژه در بهبود زخم و انتقال دارو. با وجود مزایای بسیاری که این سامانه‌های داربست را امیدوارکننده می‌کند، هنوز جنبه‌هایی وجود دارد که اغلب کاربرد آن‌ها را محدود می‌سازد. به عنوان مثال، پایداری مکانیکی کم هیدروژل‌های طبیعی و زیست‌سازگاری نه‌چندان زیاد هیدروژل‌های مصنوعی، کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند [۷-۱۲]. در مورد الیاف محدودیتی در ارتباط با فقدان تشکیلات شبکه سه‌بعدی وجود دارد که می‌تواند مهاجرت/نفوذ سلول را محدود کند. با توجه به این محدودیت‌ها، تعدادی از تحقیقات در حال حاضر به ترکیب مزایای الیاف و هیدروژل برای تولید سامانه ترکیبی بهینه و بسیار کاربردی اختصاص داده شده است. از این نظر، هدف این تحقیقات بهینه‌سازی عملکردهای مکانیکی/زیستی کامپوزیت‌ها با ارتقای ترکیبی از خواص مفید هر دو جزء (لیف/هیدروژل) و کاهش تأثیر ویژگی‌های نامطلوب آن‌ها در کاربرد نهایی است [۱۳-۱۵]. خواص مکانیکی هیدروژل‌ها، در این مورد لیف-هیدروژل کامپوزیت‌ها به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر افزودن الیاف قرار می‌گیرند [۱۶]، زیرا مثلاً به‌عنوان تکیه‌گاه ساختاری برای احاطه هیدروژل عمل می‌کنند. رگو و همکاران گزارش داد که ادغام الیاف آلبومین سرم گاوی در هیدروژل‌های دکستران/ژلاتین، مدول کشسانی هیدروژل را افزایش می‌دهد و زمان ژل شدن آن را کاهش می‌دهد. نانوالیاف ژلاتینی که در هیدروژل‌های آلژینات هم‌تراز شده‌اند، ممکن است مدول کششی و استحکام ساختار کلی هیدروژل را افزایش دهند. الیاف مورد استفاده در کامپوزیت الیاف-هیدروژل می‌تواند منشأ متفاوتی داشته باشد، طبیعی یا مصنوعی و در سطح مورفولوژیکی، بسته به کاربرد مورد نظر نیز می‌تواند متفاوت باشد [۱۷]. به‌طور کلی، الیاف به‌کاررفته در این کامپوزیت‌ها را می‌توان به بلند یا کوتاه طبقه‌بندی کرد و در داخل کامپوزیت می‌توانند ساختار پیوسته یا ناپیوسته از خود نشان دهند. به‌طور خاص، الیاف طولانی و پیوسته تولیدشده توسط الکتروریسی منافذ کوچکی دارند که باعث محدود کردن نفوذ و رشد سلولی می‌شود. بر اساس کاربرد بالقوه داربست، سازماندهی الیاف عامل مهمی برای انجام عملکرد مورد نظر است که می‌تواند به‌طور ساختار تصادفی یا آرایش‌یافته باشد. اگرچه ادبیات موجود هنوز محدود است، اما روش‌های متعددی برای ترکیب الیاف با هیدروژل‌ها برای ایجاد کامپوزیت‌هایی با ساختارهای مختلف گزارش شده است [۱۸].

رایج‌ترین آرایش ساختارهای کامپوزیت هیدروژل حاوی الیاف، به‌صورت انباشته، با هیدروژل‌ها و لایه‌های شکل‌دهنده الیاف (کامپوزیت‌های چند لایه)، کپسوله‌شده، با الیاف محصور

و معماری خاص هستند که به آن کمک می‌کند. بنابراین، با این کار، می‌توان الیاف زیستی را شبیه‌سازی کرد و داربست خارجی را به بافت زنده نزدیک کرد و در نتیجه رشد سلولی را افزایش داد. (به‌عنوان مثال، تمایز سلولی یا دگرگونی یاخته‌ای). در بخش‌های بعدی به بررسی این زمینه پرداخته و برخی از نمونه‌های اخیر کامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی الیاف را با جزئیات بیشتری که در ترمیم زخم‌ها و دارورسانی استفاده می‌شوند، بررسی می‌کنیم [۲۸].

۶-۱ زخم‌پوش

التیام زخم پاسخ فیزیولوژیکی پیچیده‌ای است که شامل آبشاری از سلول‌ها، اجزای ماتریس و سایر عوامل زیستی است. در افراد سالم، ترمیم زخم شامل چهار مرحله مهم است: هموستازی، التهاب، تکثیر و بازسازی. این فرایند پیچیده به عملکردهای پوست اجازه می‌دهد که ترمیم شوند. زخم‌هایی که در مدت زمان قابل‌پیش‌بینی روند طبیعی ترمیم را از دست می‌دهند، زخم‌های مزمن (Chronic Wounds) محسوب می‌شوند. در حال حاضر، مراقبت از زخم مبتنی بر استفاده از طیف گسترده‌ای از پانسمان زخم (آگارز، پنبه جاذب و بانداز)، بازدم، بسته‌شدن با کمک خلا و پیوند است. با وجود اینکه پانسمان زخم به‌عنوان درمان انتخابی در نظر گرفته می‌شوند، اما محدودیت‌هایی دارند. آن‌ها قادر به حفظ محیط مرطوب لازم برای ترمیم زخم نیستند و تمایل به چسبیدن به زخم دارند که ممکن است باعث ناراحتی بیمار در هنگام برداشتن پانسمان شود [۲۹-۲۷]. درمان‌های زخم‌های مزمن اغلب با هزینه‌های اقتصادی بالا، افزایش در روش‌های جراحی و حساسیت بیشتر بیمار به عفونت همراه است. ریزاندام‌واره‌هایی مانند اسیتوباکتر بومانی (Acinetobacter Baumannii)، انتروکوکوس فکالیس (Enterococcus Faecalis)، سودوموناس آئروژینوزا (Pseudomonas Aeruginosa) و استافیلوکوکوس اورئوس (Staphylococcus Aureus) توانایی کلونیزه کردن و عفونی کردن زخم‌ها را دارند که روند بهبود را پیچیده می‌کند [۲۹].

در شدیدترین موارد، بیماران مبتلا به زخم‌های عفونی مانند عفونت پای دیابتی، عمدتاً از آنتی‌بیوتیک‌ها برای درمان استفاده می‌کنند. تأثیر استفاده بیش از حد و نامناسب از آنتی‌بیوتیک‌ها در رابطه با اثرات نامطلوب مختلف، مانند مقاومت باکتریایی، که به‌عنوان نگرانی جدی جهانی برجسته شده است، مورد بررسی قرار گرفته است. چندین جایگزین برای بهبود کارآمدتر زخم ایجاد شده است تا از تکامل عفونت جلوگیری شود و در مورد زخم‌های مزمن، در تلاش هستند که دوره درمان کوتاه شود [۲۷].

الیاف هیدروژل، با کیفیت‌های همگن در نظر گرفته شده‌اند. در این نوع کامپوزیت، قطعات کوچک الیاف منفرد (اندازه‌های کوچک‌تر قابلیت تزریق را تسهیل می‌کند) به محلول پیش‌ساز هیدروژل اضافه می‌شود. متعاقباً، این الیاف در ماتریس هیدروژل متقابل (در محیط مورد نظر) ادغام می‌شوند و نقش تقویت‌کننده را ایفا می‌کنند. با این حال، عدم وجود اتصالات بین الیاف می‌تواند به محدودیتی برای کاربردهای خاص تبدیل شود [۱۳-۱۱]. در اینجا محلول هیدروژل به‌صورت قطرات ریز روی الیاف تولید شده توسط الکتروریسی افشانده می‌شود. این قطرات که بر روی الیاف رسوب می‌کنند می‌توانند اندازه‌های مختلفی از نانومتر تا چند میکرومتر داشته باشند. بنابراین الکتروریسی هزینه پائینی دارد و کار با آن آسان است. علاوه بر این، به‌دست‌آوردن هیدروژل الیاف مرکب با ساختارهای مختلف و با اندازه و مورفولوژی قابل‌تنظیم ممکن است [۱۶-۱۴]. باوجود فرایندهای بسیاری که برای تشکیل کامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی الیاف گزارش شده است، جنبه‌های مثبت کمتری را می‌توان برجسته کرد. اختلاف در آب‌دوستی الیاف و هیدروژل‌ها می‌تواند باعث ناسازگاری و در نهایت گسست ترکیب شود. از این نظر، اصلاح سطح الیاف راه‌حلی بالقوه برای بهبود این محدودیت در نظر گرفته می‌شود. چندین رویکرد وجود دارد که برای بهبود خواص الیاف استفاده شده است. مشاهده شد، این کامپوزیت‌ها همچنان با همان دستورالعمل‌های اعمال‌شده برای ساخت قطعات جداگانه مطابقت دارند، با ویژگی‌های مربوط به ساخت آن‌ها، همان‌طور که انتظار می‌رود، با انتخاب پلیمر و حلال و ترکیب روش‌های پردازش سازگار مرتبط است. به‌طورکلی کاربرد داربست‌ها به خواص مکانیکی و زیستی آن‌ها بستگی دارد و به همین دلیل در سال‌های اخیر احتمالات زیادی به وجود آمده است [۲۳-۱۷].

۶ کاربردهای کامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی الیاف

اخیراً تحقیقات بر روی کامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی الیاف به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. این سامانه‌های داربست برای طیف وسیعی از کاربردها، از جمله زخم‌پوش‌ها، مهندسی بافت، رهایش دارو و بافت دریچه قلب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. داربست‌هایی که از معماری ماتریس سلول خارجی پیروی می‌کند و اجازه نفوذ و تمایز سلولی را می‌دهد، به‌عنوان راه‌حل آینده‌نگر برای درمان عوارض مختلف سلامتی ظاهر شده است. به‌عنوان مثال، ساختار الیاف در کامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی الیاف برای کارایی بیشتر داربست از اهمیت زیادی برخوردار است. بافت‌ها دارای الیاف زیستی با ترکیب

همکاران (Franco et al) مورد مطالعه قرار گرفت. برای کاربرد احتمالی در بازسازی پوست این فرمول شامل لایه اول بر اساس غشای پلی کاپرو لاکتون و پلی لاکتیک کولیکولاسید تشکیل شد و لایه دوم حاوی هیدروژل کیتوسان و ژلاتین بود. لایه اول خواص مکانیکی عالی و زیست سازگاری خوبی نشان داد. در مورد لایه دوم، ساختار متخلخلی به دست آوردند که قادر بود بیش از ۵۰۰ درصد اندازه خشک خود را متورم کند (خواص جاذب عالی). همچنین غشاهای الیافی، خواص مکانیکی بهتری را ارائه می دهد و باعث پشتیبانی از داربست و در عین حال، سرعت تخریب لایه تشکیل شده توسط هیدروژل را کاهش می دهد [۱۶]. در همین راستا، ژائو و همکاران (Zhao et al) از طریق واکنش شیمیایی گروه های متاکریلامید با ژلاتین، پیش پلیمر برای تولید الیاف توسط الکتروریسی تشکیل شد. نانوالیاف متاکریلامید با ژلاتین الکتروریسی شده با اتصال متقاطع نوری با اشعه UV به هم متصل شدند. با اصلاح ژلاتین با گروه های متاکریلامید و زمان شبکه ای شدن نوری (Photocrosslinking)، امکان تنظیم خواص فیزیکی و بیولوژیکی ویژگی هایی مانند نفوذپذیری بخار آب، احتباس آب، مقاومت مکانیکی و تخریب جنبشی را می توان با تنظیم زمان تابش نور UV تطبیق داد. آزمایش های درون تنی کارایی این داربست را تقویت می کنند، زیرا قابل مشاهده بود که آن ها ترمیم زخم را تسریع می کنند [۱۸]. سان و همکاران (Sun et al)، یک قدم فراتر رفت و توانایی متاکریلامید با ژلاتین را گزارش کرد. نتایج این تحقیق نشان داد که باعث بهبود خواص مکانیکی زیست تخریب پذیر کشتان داربست و توانایی آن در بهبود چسبندگی، تکثیر و عروق سلولی شده است. به نوبه خود، لی و همکاران (Li et al) از ژلاتین برای توسعه الیاف هیدروژل استفاده کردند. در ابتدا الیاف هیدروژل ترکیبی مبتنی بر ژلاتین با چرخش ژل با پلی اتیلن گلیکول از نوع ۶۰۰۰ تهیه شد. پس از آن، عامل اتصال عرضی دی آلدئید کربوکسی متیل سلولز (DCMC) به منظور بهبود خواص حرارتی و مکانیکی الیاف هیدروژل متشکل از ژلاتین با پلی اتیلن گلیکول گنجانده شد. این داربست به دلیل ساختار سه بعدی و شبکه متخلخل، ظرفیت بالایی برای جذب آب آزاد از خود نشان داد. هر چه میزان دی آلدئید کربوکسی متیل سلولز در الیاف هیدروژل بیشتر باشد، کندتر تجزیه می شوند. علاوه بر این، دی آلدئید کربوکسی متیل سلولز سازگاری الیاف هیدروژل را با خون افزایش داد [۲۸].

در پژوهشی دیگر گزارش شده است که نانوالیاف هیالورونیک اسید باعث بهبود زخم می شود. به دلیل حلالیت بالای آن ها در آب، اتصال عرضی برای افزایش پایداری آب

در حالت ایده آل پانسمان زخم نوین باید دارای ظرفیت محافظت مکانیکی و سازگاری با شکل زخم، بدون چسبیدن به زخم باشد و همچنین هنگام برداشتن زخم پوش بافت، باعث درد برای بیمار نشود. ظرفیت جذب، سازگاری سلولی، انعطاف پذیری، توانایی تضمین محیط مرطوب متعادل، القای بهبود زخم، تسهیل بازسازی ماتریس سلول خارجی، محافظت از زخم در برابر آلاینده های خارجی نیز از ویژگی های مهم در توسعه پانسمان موثر زخم هستند [۶، ۱۲، ۱۵، ۳۳]. پانسمان های زخم را می توان بر اساس تمایل پانسمان با زخم به چهار گروه مجزا طبقه بندی کرد: پانسمان های غیرفعال، تعاملی، پیشرفته و هوشمند. پانسمان های نوین متنوع ترین شکل ها، مانند هیدروژل ها، فیلم ها، اسفنج ها، فوم ها، نمدهای نانوالیافی و اخیراً کامپوزیت های هیدروژلی حاوی الیاف را دارند. هیدروژل توانایی جذب ترشحات و حفظ تعادل رطوبت در محل زخم را دارد. به نوبه خود، الیاف از ساختار ماتریس سلول خارجی پیروی می کند. انتظار می رود ترکیب این دو ساختار در یک داربست با ایجاد محیطی مناسب با شناسایی و اتصال سلولی با فضای مرطوب و تنفسی مورد نیاز برای تشکیل بافت سالم، بهبودی را تسهیل کند [۷-۱۰].

از آنجایی که هر دو ساختار محدودیت هایی دارند، الیاف مهاجرت سلولی را تسهیل نمی کنند و هیدروژل ها پایداری مکانیکی پایینی دارند، داربست هایی که هر دو را ترکیب می کنند، هدف تحقیقات بسیاری از تحقیقات به منظور کشف جایگزین هایی برای درمان زخم ها بوده است [۱۳، ۲۶، ۳۵]. در انسان، کلاژن لیفی استحکام کششی را برای ماتریس خارج سلولی فراهم می کند، که انبساط بافت/اندام را مانند پوست محدود می کند [۲۲]. ماتریس سلول خارجی عمدتاً مسئول چسبندگی سلولی، مهاجرت، تکثیر و تنظیم عملکرد آن ها است که برای بازسازی کامل و موثر پوست، مهم است. برای بازسازی کامل و موثر پوست، مهم است که داربستی ایجاد شود که ساختار و شرایط طبیعی پوست را تقلید کند. مطالعات نشان داده اند که تقویت هیدروژل ها با الیاف باعث بهبود عملکرد سلولی، تمایز و تکثیر و همچنین ثبات ساختاری می شود [۲۷]. شولت و همکاران (Schulte et al) ساخت داربست ماتریس خارج سلولی مصنوعی متشکل از الیاف عامل دار شده در هیدروژل نیمه مصنوعی حاوی هیالورونیک اسید را توصیف کرد که امکان کنترل چسبندگی سلول را فراهم می کرد [۲۲]. پلیمرهای متعددی در کامپوزیت های هیدروژلی حاوی الیاف استفاده می شود، به نام ژلاتین [۲۵، ۲۷، ۲۹].

ترکیب دو داربست مجزا (داربست دولایه) توسط فرانکو و

سوخته کاهش سطح آنزیم‌هایی به‌طور مثبت توسط گونه‌های اکسیدشونده فعال در پوست سوخته تنظیم می‌شوند [۱۰]. با روش‌های ریسندگی الکتریکی/پاشش الکتریکی، آذرینا و همکاران (Azarniya et al)، تولید هیدروژل الیاف هیبریدی را با ترکیب نمدهای الیاف و ذرات هیدروژل گزارش کرد. از طریق الکتروریسی، الیاف سلولز باکتری و کراتین تولید شد و به‌طور همزمان با هیدروژل حساس به حرارت کونژوگه و با صمغ تراگاکانتو (Tragacanto Gum) افشانه شد. به‌دلیل قدرت الکتروریسی کم کراتین، پلی‌اکسیداتیلن به فرمول‌بندی اضافه شد و الیاف سلولز باکتری حاوی کراتین و پلی‌اکسیداتیلن را تشکیل داد. کاهش در قطر الیاف کراتین و پلی‌اکسیداتیلن از ۲۴۳ نانومتر به ۱۵۰ نانومتر و آب‌گریزی با افزودن ۱ درصد یا بیشتر الیاف سلولز باکتری مشاهده شد. با این حال، با وجود کاهش منافذ، نمدهای اصلاح‌شده صمغ تراگاکانتو و الیاف سلولز باکتری باعث تثبیت و تکثیر سلولی در ساختارهای الیافی شدند. مشاهده شد که ذرات هیدروژل به‌طور یکنواخت در محل اتصال شبکه الیاف گنجانده شده است. این اصلاح چندین ویژگی داربست از جمله آب‌دوستی، مدول کشسانی (۳۱ درصد)، استحکام کششی (۳۵ درصد) و شکل‌پذیری (۲۳ درصد) را بهبود بخشید [۱۴]. اخیراً، لو و همکاران (Loo et al)، هیدروژل‌های پپتیدی «هوشمند» را توسعه دادند که در آن پپتیدهای کوتاه آلیفاتیک تمایل داشتند تا به‌صورت خودآرایی به الیاف مارپیچ تبدیل شوند و هیدروژل‌های نانوالیافی را تشکیل دهند. مشخص شد که این هیدروژل‌های نانوالیافی دارای خواص بازسازی هستند و باعث تسریع بهبود زخم‌های سوختگی می‌شود [۱۶].

۶-۲ رهایش دارو

در درمان‌های مرسوم، تخریب و دفع سریع داروها در طی فرایند گردش خون در بدن اغلب مشاهده می‌شود. در نتیجه، تنها مقدار کمی از دارو، اثرات درمانی خواهد داشت [۲۷]. چندین گروه تحقیقاتی بر توسعه سامانه‌های جدیدتر رهایش داروی کنترل‌شده تمرکز کرده‌اند تا امکان توزیع مؤثر داروها در مکان‌های مورد نظر را با رهایش کنترل‌شده فراهم کنند [۱۹، ۲۲]. سامانه‌های رهایش دارورسانی برای انتقال موثرتر و ایمن‌تر مواد در درمان در بدن به کار می‌رود که توانایی کنترل مقدار، زمان و مکان مورد نظر برای انتشار دارو را دارد [۲۹]. چندین داربست برای کپسوله کردن و ارائه داروهای درمانی، یعنی الیاف و هیدروژل‌ها استفاده شده است [۳۳-۳۵]. سامانه‌های الکتروریسی به داروها اجازه می‌دهد تا در الیاف گنجانده شوند و به آن‌ها ظرفیت بارگیری بالای دارو، افزایش انفجاری اولیه، رهایش پایدار و

مورد نیاز است. چن و همکاران (Chen et al) مخلوطی از هیالورونات مالئیک‌شده/ پلی‌وینیل‌الکل متاکریلات ریسندگی الکتریکی را آماده کردند که باعث تشکیل نمدهای با ظرفیت متورم شدن و تشکیل هیدروژل‌های الیافی شد. نسبت وزنی اجزای نانوالیاف بر مورفولوژی و قطر نانوالیاف تأثیر گذاشت. این ساختار به سلول‌ها آسیب نمی‌رساند (-cytocompatibili ty) و منجر به تثبیت سلولی شده، ظرفیت جذب آب بالایی نشان می‌دهد [۱۸]. در تحقیق دیگری، پلی‌وینیل‌الکل همچنین با پلی‌کاپرولاکتون ترکیب شده است تا ساختارهای دولایه حاصل از ترکیب نانوالیاف آب‌گریز و هیدروژل آب‌دوست (پلی‌وینیل‌الکل) را تشکیل دهد. پس از قرار گرفتن در معرض آب، لایه الیاف پلی‌وینیل‌الکل به‌طور کامل حل شد و ساختار هیدروژل‌مانند تشکیل شد. با وجود این تغییر، شکل تعریف‌شده داربست به‌دلیل پایداری لایه پلی‌کاپرولاکتون در محیط‌های مبتنی بر آب حفظ شد. چندین جنبه در این داربست مورد آزمایش قرار گرفت، یعنی مورفولوژی، ترشوندگی و چسبندگی و تکثیر فیروبیلاست‌های موش. در اینجا، مشاهده شد که فیروبیلاست‌ها فعالیت تکثیری بیشتری را در سمت لایه پلی‌کاپرولاکتون نشان می‌دهند. در مورد لایه پلی‌وینیل‌الکل هم همین‌طور دیده نشد که ممکن است نتیجه آب‌دوستی بیشتر لایه باشد. بر اساس رفتار و ویژگی‌های داربست دولایه، پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که داربست قابلیت استفاده به‌عنوان پانسمان یا پیشگیری از چسبندگی شکمی (Abdominal Adhesions) را دارد [۲۸]. درمان چسبندگی‌های شکمی معمولاً ضروری نیست، زیرا اغلب آن‌ها مشکل ایجاد نمی‌کنند. در حال حاضر جراحی تنها راه شکستن چسبندگی‌هایی است که باعث درد، انسداد روده یا مشکلات باروری می‌شوند. با این حال جراحی بیشتر، خطر چسبندگی‌های اضافی را به همراه دارد و در صورت امکان از آن اجتناب می‌شود. انحلال سریع الیاف در یک محیط آبی به محدودیتی برای کاربرد آن‌ها در زخم‌پوش‌های فعال تبدیل می‌شود. در مورد الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون، حلالیت سریع آن‌ها با وجود خاصیت چسبندگی و توانایی آن‌ها در ترکیب مولکول‌ها همچنان مشکل باقی می‌ماند. اخیراً برای غلبه بر این محدودیت، کتاردی و همکاران (Contardi et al)، پیشنهاد برای توسعه هیدروژل‌های لیفی مبتنی بر پلی‌وینیل‌پیرولیدون حاوی مشتقات هیدروکسی سینامیک اسید (Hydroxycinnamic Acid) را دادند. رهایش کنترل‌شده اسیدهای p-کوماریک (P-cumaric) و فرولیک (Ferulic Acids) (مشتق شده از اسیدهای هیدروکسی سینامیک) از الیاف به‌دلیل اختلاط این اسیدها در هیدروژل مشاهده شد. نتایج نشان داد که در پوست

گردش طولانی مدت می‌دهد. همان‌طور که روش‌های مختلفی برای ترکیب داروها در الیاف وجود دارد، داروها نیز ممکن است از طریق سه سازوکار مجزا آزاد شوند: دفع سطح الیاف، انتشار در حالت جامد از طریق الیاف و تخریب الیاف [۱۸]. ریخت‌شناسی الیاف و ظرفیت بار درمانی بالای آن خواص مفیدی هستند که آن‌ها را گزینه‌ی بالقوه برای سامانه‌های دارورسانی می‌کند. الیاف الکتروریسی به دلیل مساحت سطح بزرگ و خاصیت جذب و آزاد شدن آن‌ها در بدن مزایای متعددی دارند [۳۴]. با این حال، رهایش دارو با انفجار زیاد، مدت زمان رهاسازی کنترل‌نشده دارو و رهاسازی ناقص دارو، مشکلات تکرار شونده هستند. تجمع احتمالی عوامل زیست‌فعال در سطح الیاف به نقطه‌ضعفی برای روش الکتروریسی تبدیل می‌شود؛ زیرا می‌تواند باعث آزاد شدن انفجار اولیه شود که ممکن است باعث سمیت محل انتشار شود [۱۸، ۲۲، ۳۵].

چنین محدودیت‌هایی ممکن است پیامدهایی در اهداف زیست‌پزشکی داربست داشته باشد. برای ترکیب داروها در هیدروژل‌ها، می‌توان آن‌ها را قبل از اتصال عرضی در محلول‌های پیش‌ساز بارگذاری کرد یا بعد از ژل شدن جذب شود [۳۲]. با توجه به آزادسازی دارو، تورم ویژگی مهمی در برخی از سامانه‌های دارورسانی حساس به محرک است. تغییرات خاصی در محیط ممکن است باعث تورم شود که به دلیل تغییر در اندازه مش شبکه پلیمری اجازه انتشار دارو را می‌دهد [۳۲]. ویژگی‌هایی مانند آب‌دوستی، زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی قابل تنظیم دلیلی است که چرا هیدروژل‌ها به‌طور گسترده برای آزادسازی کنترل‌شده داروها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۴]. اگرچه هیدروژل‌ها به‌طور گسترده‌ای در سامانه‌های رهاسازی کنترل‌شده استفاده می‌شوند، محدودیت‌هایی وجود دارد که باید بر آن‌ها غلبه کرد. این داربست‌ها مقاومت مکانیکی پایینی دارند که ممکن است باعث انتشار ناهمگن دارو شود [۳۶]. در اکثر هیدروژل‌ها توانایی جذب مقادیر زیادی آب وجود دارد. در آنتی‌بیوتیک‌ها، وجود اندازه منافذ بزرگ ممکن است باعث آزادسازی سریع دارو شود [۲۰]. داربست‌های هیدروژل حاوی نانوالیاف به‌عنوان سکوها عملکردی زیستی به‌عنوان جایگزین‌های جذاب برای درمان‌های ناکارآمد مرتبط با تجویز مستقیم دارو پیشنهاد شد. اختلالات عصبی مداوم معمولاً در اثر آسیب‌های نخاعی به دلیل شکست در بازسازی آکسون ایجاد می‌شود. نگوین و همکاران (Nguyen et al)، نمدهای سنتز شده حاوی پلی‌کاپرولاکتون کو اتیل اتیلن فسفات (PCLEEP)، به روش الکتروریسی تولید کردند و در ماتریس هیدروژل کلاژن توزیع کردند. نتایج نشان داد که با گذشت زمان، تخریب در هیدروژل کلاژن رخ داد، اما الیاف

در ترمیم زخم، توجه به مواد زیستی مورد استفاده برای تولید زخم‌پوش بسیار مهم است. برای دستیابی به اهداف مورد نظر، خواص هر زیست‌ماده به‌طور بهینه ترکیب می‌شود. مطالعات نشان داده است که تجویز موضعی عوامل درمانی از طریق زخم‌پوش می‌تواند روند بهبود زخم را بهبود بخشد [۲۵]. در واقع پانسمان زیست‌فعال از الیاف فیبروئین ابریشم (SF) تولید شده از طریق الکتروریسی ساخته شد و سپس با هیدروژل آلژینات (ALG) ترکیب شد که قادر به تأمین مایع آمنیوتیک (Amniotic Fluid) است. این پانسمان توانایی آزادسازی مایع آمنیوتیک، غنی‌شده با عوامل مختلف درمانی را در محل زخم داشت. پروفایل رهایش مایع آمنیوتیک مربوط به غلظت آلژینات بود. آزادسازی بیشتر آلژینات در مقادیر کمتر غلظت آلژینات اتفاق افتاد. افزایش تکثیر سلولی

۸ اصلاح سطح فیزیکی الیاف

علاوه بر اصلاح به روش شیمیایی بیان‌شده، بهبود سطح الیاف از طریق عملیات سطح فیزیکی نیز بسیار رایج است. برخی از این رویکردها برای عملکرد سطح الیاف طبیعی استفاده می‌شود و شامل استفاده از پلاسما، امواج فراصوت و نور UV است. اصلاح سطح فیزیکی به روش پلاسما یکی از رایج‌ترین روش‌های اصلاح سطح است. اصلاح سطح با پلاسما سرد برای حذف ناخالصی‌های سطحی مورد نیاز است که در نتیجه تغییراتی در خواص سطح ایجاد می‌کند. مانند ترشوندگی، مقاومت در برابر شعله، قابلیت چاپ و غیره. اصلاح سطح با پلاسما سرد همچنین زبری سطح را افزایش می‌دهد که منجر به اتصال مکانیکی بهتر و چسبندگی سطحی بین لیف و پلیمر می‌شود [۲۷]. ویژگی سطح آب‌دوست و آب‌گریز نیز می‌تواند با ادغام رادیکال‌های آزاد در سطح الیاف تغییر کند. پلاسما با اعمال میدان الکتریکی بین دو الکترود تولید می‌شود که انرژی را انتقال می‌دهند و الکترون‌های گازی را که با مولکول‌ها یا اتم‌های گاز خنثی تحت فشار اتمسفر یا در خلأ برخورد می‌کنند، شتاب می‌دهند. اصلاح سطح به روش کرونا فرایندی مبتنی بر تخلیه‌های بسامد پایین است که در دو الکترود مخالف و غلتک فلزی زمین‌شده اعمال می‌شود. این ترشحات باعث یونیزه شدن اتمسفر مجاور تولید پلاسما می‌شود. لیف در شکاف بین الکترودها قرار می‌گیرد و با الکترون‌های پرسرعت بمباران می‌شود که باعث اکسایش سطحی و افزایش میزان رادیکال‌های آزاد واکنش‌پذیر می‌شود [۲۸]. این روش فرایندی کم‌هزینه با مصرف انرژی کم است و در مقایسه با سایر روش‌های اصلاح فیزیکی دارای مزایای متعددی است [۲۹]. روش اصلاح سطح فیزیکی به روش فراصوت، اگرچه به اندازه اصلاح سطح پلاسما رایج نیست، در اصلاحات سطح نیز موثر است. این روش با تابش فراصوت باعث ایجاد اثر حفره‌زایی، کاواک سازی (Cavitation) می‌شود. حباب‌های کوچک در حال فروپاشی که امواج ضربه‌ای قدرتمند تولید می‌کنند. برخورد امواج ضربه‌ای بر سطح لیف منجر به لایه‌برداری سطحی، فرسایش و تجزیه ذرات می‌شود. اثرات فیزیکی و شیمیایی فراصوت در سامانه‌های جامد، مایع و مایع، و مایع در سامانه‌های ناهمگن موثرتر از سامانه‌های همگن است. اصلاح سطح به روش فراصوت در بسامدهای پایین، حفره‌زایی شدید ایجاد می‌کند و پیامدها بسیار موضعی هستند [۳۰]. روش اصلاح سطح فیزیکی به روش اشعه فرابنفش، تابش الکترومغناطیسی با انرژی پتانسیل است. منبعی که قادر به ترویج واکنش‌های نوری شیمیایی در ساختار مولکولی سطح الیاف است [۳۱]. اصلاح سطح به روش اشعه فرابنفش فرایندی

و انتشار و ترشح کلاژن به دلیل مایع آمینوتیک در کشت‌های فیبروبلاست، پتانسیل کامپوزیت الیاف فیبروئین ابریشم حاوی آلژینات را برای تسریع بهبود در زخم‌های شدید تقویت می‌کند [۲۲].

چن و همکاران (Chen et al)، هیدروژل‌های کیتوسان و ژلاتین را با نانوسیلیکات پلی‌دوپامین توسعه دادند. این هیدروژل به شکل نانوالیاف پر شده با آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین هیدروکلرید الکترورسی شدند. نتایج این تحقیق نشان داد که ساختار این طراحی سمیت دارو را که مرتبط با رهایش سریع است کاهش می‌دهد. علاوه بر این، چسبندگی عالی و خواص ضد عفونی خوبی از خود نشان داد [۳۱].

۷ اصلاح سطح شیمیایی الیاف حیوانی

الیاف حیوانی عمدتاً از پروتئین‌های ساختاری تشکیل شده‌اند. از این رو، اصلاحات شیمیایی خاص باید در این الیاف به کار گرفته شود، از جمله واکنش‌های جفت‌شدن (فعال‌شده با کلریدسیانوریک، جفت شدن کربودی ایمید و گلو تار آل‌دئید)، اصلاح اسید آمینه (پوشاندن آرژنین، سولفات‌شدن تیروزین و آزو اصلاح شده تیروزین) و واکنش‌های پیوندی تیروزین آزویناز-کاتیزی و پیوند با پلی‌متاکریلات. ساختار اولیه فیبروئین ابریشم (SF)، پروتئین کرم ابریشم، حاوی توالی تکراری از اسیدهای آمینه گلیسین-آلانین-گلیسین-آلانین-گلیسین-سرین است که به خودی خود به ساختار ورقه‌ای غیرموازی تبدیل می‌شوند. اتصال عرضی بین صفحات در طول پروتئین با استفاده از پیوندهای هیدروژنی قوی و فعل‌وانفعالات و اندروالاس انجام می‌شود که به ابریشم خواص مکانیکی عالی می‌بخشد [۳۳]. اصلاحات شیمیایی نقش مهمی در عملکرد الیاف، بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی موجود یا ترکیب ویژگی‌های جدید دارند. زنجیره‌های جانبی باقی‌مانده اسید آمینه پروتئین الیاف ممکن است به راحتی با انواع گروه‌های شیمیایی متصل شوند. این روش‌های اصلاح را می‌توان به واکنش‌های جفت، اصلاح اسید آمینه و واکنش‌های پیوند طبقه‌بندی کرد. واکنش‌های جفت‌شدگی عمدتاً برای تثبیت پپتیدها، مولکول‌ها و پلیمرها در پروتئین‌های الیاف استفاده می‌شوند. واکنش‌های سیکلودافیونی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس، کلریدسیانوریک، کربودی ایمید و گلو تار آل‌دئید عوامل جفت‌کننده بسیار مؤثری هستند [۳۴]. تغییرات اسید آمینه از طریق پوشش آرژنین انجام می‌شود پروتئین لیف، منجر به مشتقات آب‌گریز و آب‌دوست می‌شود [۲۵]. واکنش‌های پیوند شامل پیوند کاتالیز شده با تیروزیناز و پیوند پلی‌متاکریلات) است.

جدول ۷ کاربرد کامپوزیت‌های زیست‌مولکولی حاوی الیاف [۳۵-۳۰].

انواع کامپوزیت حاوی الیاف	کاربرد
کامپوزیت اکسید گرافن/نخ احیا شده	ویژگی‌های خود تمیزشونده، فعالیت فوتوکاتالیستی
کامپوزیت نخ/پلی استر	خواص ضد میکروبی، فعالیت فوتوکاتالیستی
کامپوزیت کیتوزان/کتانی (از خانواده کتان)	خواص مغناطیسی و الکترونیکی، ذرات معدنی با کاتالیزور برجسته
پارچه‌های بر پایه ابریشم	عملکرد پاکسازی سطح پوست، کاربردهای ضد میکروبی
الیاف کناف غیر بافته/پلی استر غیراشباع کامپوزیت	نهایت مدول یانگ و مدول کششی
کامپوزیت لیگنوسلولزی جوت/پلی پروپیلن	رادیکال‌های واکنشی و کاهش اکسیژن مولکولی به آب در یک واکنش ردوکس
کامپوزیت علف شیر/پلی اتیلن/پلی پروپیلن	موتیف پپتید به خوبی مستندشده مسئول جذب سلولی است
پارچه‌های پنبه‌ای	اثر ضد التهابی بر روی مفاصل آرتروز و تاندونیت، ژل مستقیماً به داخل پوست نفوذ می‌کند.
الیاف پنبه‌ای و نبافته نانولوله‌های دی فنیل آلانین و پپتید	خواص ضد اکسیدکنندگی، ضد سرطان
زیست پلیمر پشم/ژلاتین و صمغ عربی	یک آفت‌کش زیستی به دلیل ماهیت زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط زیست
کامپوزیت باگاس نیشکر/فوم نشاسته	خواص ضد التهابی و ضد سرطانی، ضد اکسیدکننده
کامپوزیت الیاف پوست دورین/اسید پلی لاکتیک	ضددیابت، ضد قارچ، ضد اکسیدکننده
الیاف کناف/کامپوزیت پلی استر	پراکندگی خوب و می‌تواند به راحتی پیوندهای هیدروژنی ایجاد کند
الیاف بر پایه پلی کتون	ذرات غیرآلی با خواص ضد میکروبی
کامپوزیت لیف کتون موج دار/اسید پلی لاکتیک	گلودرد استرپتوکوک، عفونت‌های پوستی و ادراری و غیره.
کامپوزیت کراتین و نانوذرات هیدروتالسیست	یک داروی ضد التهابی غیر استروئیدی که برای درمان درد و التهاب مرتبط با آرتروز استفاده می‌شود
کامپوزیت باگاس نیشکر/گرانول نشاسته	معمولاً به عنوان دافع حشرات و کشنده انگل استفاده می‌شود
الیاف ابریشم/پارچه پلی هگزامتیلن بیگوانید (PHMB)	ذرات غیر آلی با فعالیت ضد میکروبی برتر

و راه‌حل‌های فعالی را برای مشکلات روزمره پیشنهاد می‌کند. در دهه‌های اخیر، ترکیبی از سامانه‌های داربست مختلف در یک محلول مورد بررسی قرار گرفته است که قابلیت زیادی در بهبود زخم و دارورسانی نشان می‌دهد. هیدروژل کامپوزیت‌های حاوی الیاف به عنوان روش درمان مؤثر مهندسی شده‌اند و بر بسیاری از محدودیت‌های مکانیکی، فیزیکی و زیستی الیاف و هیدروژل‌ها در صورت استفاده در سامانه‌های جداگانه غلبه می‌کنند. تحقیقات در این زمینه هنوز بسیار محدود است و اساساً در حال برداشتن گام‌های اولیه است و در سال‌های آینده انتظار می‌رود تحقیقات در مورد این کامپوزیت‌ها ادامه یابد، زیرا نیاز به ابزار زیست‌پزشکی سازگارتر با بدن انسان و تخصصی‌تر نیز افزایش می‌یابد.

تمیز و مقرون به صرفه است که می‌تواند در کاربردهای صنعتی استفاده شود [۳۲]. علاوه بر فرایندهایی که قبلاً توضیح داده شد، روش‌های فیزیکی دیگری نیز برای اصلاح سطح وجود دارد، مانند تصفیه ازن، پرتو گاما، لیزر و پرتو یونی [۳۳-۳۵]. در جدول ۷، کاربرد کامپوزیت‌های زیست‌مولکولی حاوی الیاف جمع‌آوری شده است. این اطلاعات در زمینه نانوذرات، آنتی‌بیوتیک داروها، آنزیم‌ها و روغن‌ها دسته‌بندی شده‌اند.

۹ نتیجه‌گیری

زیست پلیمرها، به‌طور قابل توجهی بر حوزه زیست‌پزشکی تأثیر می‌گذارد. تنوع پلیمرها و روش‌های مختلف استفاده از آن‌ها در داربست‌ها در سال‌های اخیر پیشرفت قابل توجهی داشته است

مراجع

1. Tang J.D., Mura C., Lampe K.J., Stimuli-Responsive, Pentapeptide, Nanofiber Hydrogel for Tissue Engineering, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 4886-99, **2019**.
2. Khorasani MT., Joorabloo A., Adeli H., Mansoori-Moghadam Z., Moghaddam A., Design and Optimization of Process Parameters of Polyvinyl (alcohol)/ Chitosan/Nano Zinc Oxide Hydrogels as Wound Healing Materials, *Carbohydrate Polymers*, 207, 542-54, **2019**.
3. Ali A., Ahmed S., A Review on Chitosan and its Nanocomposites in Drug Delivery, *International Journal of Biology Macromolecule*, 109, 273-86, **2018**.
4. Haraguchi K., Nanocomposite Hydrogels, *Current Opinion Solid State Material Science*, 11, 47-54, **2017**.
5. Satarkar NS., Biswal D., Hilt JZ., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, 6,2364,71, **2010**.
6. Gooneh-Farahani S., Naimi-Jamal MR., Naghib SM., Stimuli-responsive Grapheme Incorporated Multifunctional Chitosan for Drug Delivery Applications: A Review, *Expert Opinion Drug Delivery*, 16, 79-99, **2019**.
7. Kaur R., Kaur S., Roles of Polymers in Drug Delivery, *Journal of Drug Delivery*, 4, 32, **2014**.
8. LaftahWA., Hashim S., Ibrahim AN., Polymer Hydrogels: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 50, 1475-86, **2011**.
9. Zhao F., Yao D., Guo R., Deng L., Dong A., Zhang J., Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Nanomaterial*, 5, 2054-130, **2015**.
10. Sannino A., Demitri C., Madaghiele M., Biodegradable Cellulosebased Hydrogels: Design and Applications. *Material*, 2, 353- 73, **2019**.
11. Ma J., Li X., Bao Y., Advances in Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, *RSC Advances*, 5, 59745- 57, **2015**.
12. Gholamali I., Stimuli-Responsive Polysaccharide Hydrogels for Biomedical Applications: A Review, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 1- 24, **2019**.
13. He M., Zhao Y., Duan J., Wang Z., Chen Y., Zhang L., Fast Contact of Solid-Liquid Interface Created High Strength Multi-layered Cellulose Hydrogels with Controllable Size, *ACS Applied Material Interfaces*, 6, 1872-8, **2014**.
14. Qiu X., Hu S., Smart, Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties and Applications, *Material*, 6, 738- 81, **2013**.
15. Barkhordari S., Yadollahi M., Carboxymethyl Cellulose Capsulated Layered Double Hydroxides/Drug Nanohybrids for Cephalexin Oral Delivery, *Applied Clay Science*, 121, 77-85, **2016**.
16. Yadollahi M., Gholamali I., Namazi H., Aghazadeh M., Synthesis and Characterization of Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/ZnO Nanocomposite Hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 136-41, **2015**.
17. Yadollahi M., Namazi H., Aghazadeh M., Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/Ag Nanocomposite Hydrogels Crosslinked with Layered Double Hydroxides, *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 269-77, **2015**.
18. Yadollahi M., Gholamali I., Namazi H., Aghazadeh M., Synthesis and Characterization of Antibacterial Carboxymethylcellulose/CuO Bio-Nanocomposite Hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 73, 14-109, **2014**.
19. Gholamali I., Facile Preparation of Carboxymethyl Cellulose/Cu Bio-Nanocomposite Hydrogels for Controlled Release of Ibuprofen, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 6, 115,24, **2020**.
20. Foroutan R., Ahmadlouydarab M., Ramavandi B., Mohammadi R., Studying the Physicochemical Characteristics and Metals Adsorptive Behavior of CMC-g-HAp/Fe₃O₄ Nano-Biocomposite., *The Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6049, 58, **2018**.
21. Shen J., Song Z., Qian X., Yang F., Carboxymethyl Cellulose, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 511, 201-11, **2019**.
22. Che Nan NF., Zainuddin N., Ahmad M., Preparation and Swelling Study of CMC Hydrogel as Potential Superabsorbent, *Journal of Science & Technology*, 27, 489-98, **2019**.
23. Behzadi Nia S., Pooresmaeil M., Namazi H., Carboxymethyl Cellulose/Layered Double Hydroxides Bio-Nanocomposite Hydrogel: A Controlled Amoxicillin Nanocarrier for Colonic Bacterial Infections Treatment, *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 1401-9, **2020**.
24. Youssef A.M., El-Sayed S.M., Bionanocomposites Materials for Food Packaging Applications: Concepts and Future Outlook, *Carbohydrate Polymers*, 193, 19-27, **2018**.
25. Rakhshaei R., Namazi H.A., Potential Bioactive Wound Dressing Based on Carboxymethyl Cellulose/ ZnO Impregnated MCM-41 Nanocomposite Hydrogel, *Materials Science and Engineering: C*, 73,456-64, **2017**.

26. Javanbakht S., Shaabani A., Carboxymethyl Cellulose-Based Oral Delivery Systems, *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 9–21, **2019**.
27. Farhoudian S., Yadollahi M., Namazi H., Facile Synthesis of Antibacterial Chitosan/CuO Bio-Nanocomposite hydrogel Beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 837–843, **2016**.
28. Upadhyaya L., Singh J., Agarwal V., Tewari RP., The Implications of Recent Advances in Carboxymethyl Chitosan Based Targeted Drug Delivery and Tissue Engineering Applications, *Journal of Control Release*, 186, 54–87, **2014**.
29. Yamada M., Foote M., Prow T.W., Therapeutic Gold, Silver, and Platinum Nanoparticles, *Wires Nanomed Nanobiotechnology*, 7, 428–445, **2015**.
30. Karami M.H., Abdouss M., Kalae M.R., Moradi O., Investigating the Antibacterial Properties of Chitosan Nanocomposites Containing Metal Nanoparticles For Using in Wound Healings: A Review Study, *Basparesh*, In Press, **2023**.
31. Karami M.H., Abdouss M., Kalae M.R., Moradi O., Application of Hydrogel Nanocomposites in Biotechnology: A review study, *Iran polymer Technology, Research and Development*, 1, 33-41, **2023**.
32. Karami M.H., Abdouss M., Kalae M.R., Moradi O., Application of Chitosan-based Nanocarriers in Improving the Release of the Anticancer Drug Quercetin: A Review study, *Nano World*, 19, 21-11, **2023**.
33. Zhang Z., He Z., Liang R., Ma Y., Huang W., Jiang R., Fabrication of a Micellar Supramolecular Hydrogel for Ocular Drug Delivery, *Biomacromolecules*, 17, 798,807, **2016**.
34. Satarkar NS., Biswal D., Hilt JZ., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, 6, 2364–71, **2010**.
35. Sun X., Liu C., Omer A.M., Lu W., Zhang S., Jiang X., pH Sensitive ZnO/Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Bionanocomposite Beads for Colon-specific Release of 5-fluorouracil, *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 468–79, **2019**.

واژه‌های کلیدی:

الاستومر،
مواد شیمیایی و افزودنی‌ها،
آمیزه،
ولکانش،
صنعت لاستیک

مواد شیمیایی و افزودنی‌های مورد استفاده در صنعت لاستیک

مه‌ری ندیری نیری*

اردبیل، شهرک صنعتی شماره ۲، آزمایشگاه تحقیقاتی، شرکت طین پیک سبلان (تولیدکننده
توپ‌های بتا)، دکتری شیمی آلی

چکیده ...

وسعت دامنه کاربرد الاستومرها تا حدود زیادی به سبب قابلیت ترکیب آن‌ها با تعداد بسیار زیادی از مواد شیمیایی و افزودنی‌هایی نظیر مواد کمک نرم‌کننده (Mastication Aids)، مواد شیمیایی ولکانش‌کننده، مواد شیمیایی محافظت‌کننده در برابر فرسودگی، پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها، عامل‌های اسفنجی‌کننده و غیره است. اصولاً ماهیت الاستومر، تعیین‌کننده خواص اصلی محصولی است که از آن الاستومر تهیه می‌شود، اما این خواص را می‌توان به میزان قابل‌ملاحظه‌ای با استفاده از انواع مواد اشاره‌شده در فوق و مقادیر متفاوت آن‌ها در فرمول محصول تغییر داد. از سوی دیگر، مواد شیمیایی و پرکننده‌ها روی رفتار آمیزه‌های الاستومری حین اختلاط و فراورش اثر گذاشته و ولکانش آن‌ها را امکان‌پذیر می‌سازند، همچنین، این امکان را فراهم می‌سازند که خواص آمیزه‌های ولکانش‌شده را بتوان در مقیاس وسیعی تغییر داد و آن‌ها را در بسیاری از کاربردها استفاده کرد. آمیزه‌کار یا کارشناس آمیزه‌کاری غالباً از تمامی فرصت‌ها و امکاناتی که در دسترس اوست استفاده می‌کند تا راحت‌تر بتواند به ویژگی‌های موردنظر در آمیزه دست پیدا کند. رسیدن به این ویژگی‌ها، مستلزم داشتن دانش بالایی در رابطه با مواد شیمیایی و افزودنی‌های مورد استفاده در تهیه آمیزه است. با توجه به اهمیت مواد شیمیایی در صنعت لاستیک، در این مقاله در صدد برآمدیم که به توصیف جامعی از انواع مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت لاستیک از جمله کائوچوها، پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها، فعال‌کننده‌ها، محافظت‌کننده‌ها، عوامل پختی و کمک فرایندها بپردازیم.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mnadiriniri@yahoo.com

۱ مقدمه

طراحی، تولید و مصرف آن‌هاست. اما عملاً آمیزه‌کاری علم است و هنر. هر آمیزه، برای برآورد حداقل یک هدف، فرموله می‌شود. اجزای تشکیل دهنده آمیزه شامل مواد زیر است [۴]:

- کائوچوها
- پرکننده‌ها
- روغن‌ها و نرم‌کننده‌ها
- کمک فرایندها
- فعال‌کننده‌ها
- محافظت‌کننده‌ها
- عوامل پخت
- شتاب دهنده‌ها
- تأخیراندازها
- سایر مواد (رنگ‌ها، خوشبوکننده‌ها، عایق‌کننده‌ها، عوامل افزایش چسبندگی به سیم و نخ، آزادکننده‌های قطعه پخت‌شده از قالب و ...)

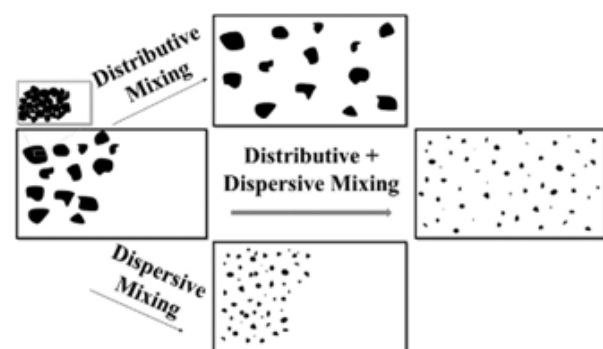
۲-۱ کائوچو و انواع آن

امروزه واژه کائوچو، محدوده وسیعی از ترکیب‌های خام ماکرومولکولی را در بر می‌گیرد که برای تشکیل ساختمان شبکه‌ای می‌توانند اتصال‌های عرضی با سامانه‌ها و مواد پخت مختلف ایجاد کنند. اما اولین ماده شناخته شده به‌عنوان کائوچو (مشتق شده از کلمه سرخپوستی کا، ئو، چو، به معنی درخت تراوش‌کننده یا گریه‌کننده (Weeping Tree)) پلی‌ایزوپرن بازیافت شده از شیره درخت هوآی برزیلی است. بسیاری از درخت‌ها، درختچه‌ها و حتی بوته‌ها هستند که شیره‌ای شبیه به شیر تولید می‌کنند که لاتکس نامیده می‌شود. لاتکس شامل محلول کلوئیدی کائوچوی پخش شده در واسطه مایع است. لاتکس در لوله‌های باریک موجود در تنه درخت جریان دارد. این لوله‌ها می‌توانند در سراسر درخت زنده یافت شوند و لاتکس موجود در این لوله‌ها می‌تواند در اثر برش از پوست درخت به بیرون تراوش کند؛ به این صورت که اگر لوله‌ها توسط برشی در پوست درخت بریده شوند، لاتکس در طول برش خیلی آهسته جریان پیدا می‌کند و اگر ظرفی در پایین باشد (Cup) در آن جمع شده و گرنه بر روی زمین می‌ریزد. از هر برش تا حدود ۳۰ گرم شیرابه به دست می‌آید. بعد از ۲ تا ۵ ساعت، شیرابه در نتیجه تبخیر منعقد می‌شود مگر اینکه به آن آمونیاک یا فرمالین زده شود. لوله‌ها را برای جلوگیری از جریان یافتن بیش از حد شیرابه مسدود می‌کنند. به این ترتیب، لوله‌ها مجدداً از لاتکس تازه پر می‌شود که می‌توانند آن را بعد از چند روز توسط ایجاد شکاف‌های جدید شیرابه‌گیری کنند (شکل ۲).

کریستف کلمب دریافت که بومیان آمریکا با توپ‌های لاستیکی بازی می‌کنند. اشیای لاستیکی نیز از چاه مقدس مایا در یوکاتان به دست آمده بود. لاستیک، تا جایی که می‌دانیم محصول سرزمین آمریکا است؛ ولی تنها از طریق انتقال آن به خاور دور و کشت در آن‌جا به این حد توسعه یافته است. نام Rubber به معنی پاک‌کن را پرستلی کاشف اکسیژن عنوان کرد. وی اولین کسی بود که قابلیت لاستیک در پاک کردن اثر مواد را مشاهده کرد. مواد لاستیکی تنها نتیجه تلاش و حفظ موادی چون بوتادی‌ان و ایزوپرن بودند که از تقطیر تخریبی لاستیک طبیعی به دست می‌آمدند، بدین ترتیب راه تولید لاستیک سنتزی گشوده شد. با آغاز جنگ جهانی اول، انواع نامرغوب لاستیک از دی‌متیل‌بوتادی‌ان در آلمان و روسیه تولید شد. چارلز گودیر (Charls Goodyear) با کشف پخت لاستیک توسط گوگرد در سال ۱۸۳۹ به شهرت رسید. این کشف مشکل چسبندگی طبیعی لاستیک را حل کرد و آن را به صورت تجاری درآورد. بیشترین تغییرات به لحاظ تاریخی نتیجه محدودیت واردات لاستیک طبیعی به آمریکا بر اثر تهاجم نیروهای ژاپنی در سال ۱۹۴۱ بوده است. این حرکت سبب پژوهش و ساخت لاستیک‌های سنتزی طی سال‌های بعد شد. در ادامه تشریح جامعی از مواد شیمیایی و افزودنی‌های مورد استفاده در صنعت لاستیک آورده شده است [۱-۳].

۲ گروه‌های اصلی مواد در تهیه لاستیک

به مجموعه‌ای از حدود ۱۰ تا ۲۰ ماده اولیه مختلف که به صورت فیزیکی یا شیمیایی با همدیگر مخلوط می‌شوند آمیزه گفته می‌شود. در تولید آمیزه، هدف رسیدن به مجموعه‌ای همگن، با قیمت مناسب و حتی الامکان با ریزترین اجزا است (شکل ۱). به‌علت ماهیت خاص آمیزه‌ها، تجربه عنصر کلیدی در



شکل ۱ تبدیل اجزای آمیزه به حالت همگن در اثر اختلاط.



شکل ۲ فرایند شیرابه‌گیری از درخت هوا.

دمای °C ۶۰) خشک شوند ورق‌های دودی آجدار Ribbed Smoked Sheets یا کائوچوی طبیعی RSS به وجود می‌آید. دود، لایه نازکی بر روی ورقه‌ها می‌نشانند که مانع اکسایش و کپک‌زدگی می‌شود. بسته‌بندی این نوع کائوچو به صورت ورقه‌های روی هم بوده و دور تا دور آن‌ها را پودر می‌زنند تا به هم نچسبند (شکل ۳). تقسیم‌بندی ورق‌های دودی آجدار یا RSS از روی ظاهر و میزان و مساحت نقاط ناخالصی است. RSS#۱: بدون کپک‌زدگی و نقص ظاهری در اثر ناخالصی‌هایی مثل زنگ، چوب و حباب RSS#۵: تا حدود ۳۰٪ دارای کپک‌زدگی و نقص ظاهری.

۲-۱-۱-۲ نحوه تولید کائوچوی استاندارد مالزی (SMR)

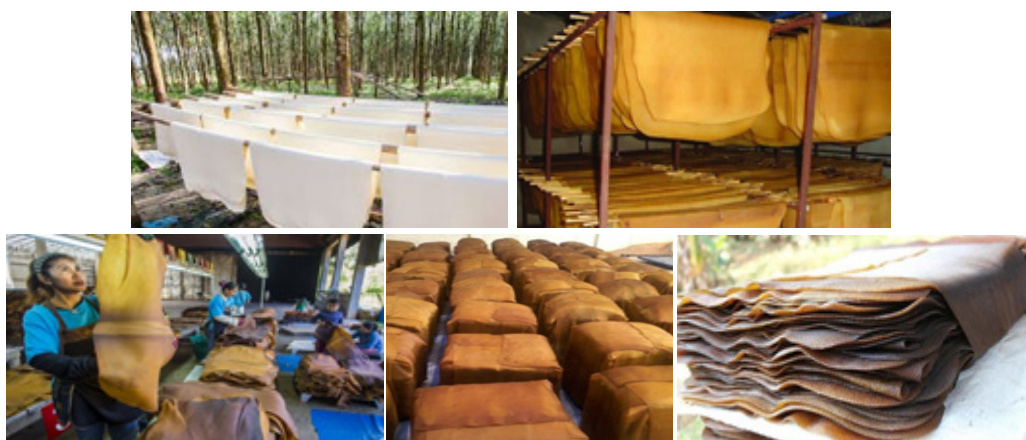
بعد از لخته‌شدن شیرابه در سطل‌ها در اثر فعالیت باکتری‌ها و تشکیل Cup-lump، توده‌های منعقدشده به کارگاه تولید کائوچو

حال بسته به اینکه از شیرابه مایع یا منعقدشده استفاده شود کائوچوی طبیعی تهیه شده از نوع RSS یا SMR خواهد بود.

۲-۱-۱-۲ کائوچوی طبیعی

۲-۱-۱-۲-۱ نحوه تولید کائوچوی طبیعی RSS

شیرابه پس از صاف شدن، با آب به رقت 15 ± 3 درصد جامد می‌رسد و کف‌های سطح جمع‌آوری می‌شود. سپس طی حدود ۱۲ تا ۱۶ ساعت با زدن اسیدهای رقیقی مثل اسیدفرمیک یا اسیداستیک pH را به ۵ رسانده و در نتیجه آن کائوچو منعقد می‌شود. برای ته‌نشین کردن توده‌های انعقادی، از تیغه‌های آلومینیم استفاده می‌شود. از توده‌های منعقدشده با غلظت کاری و تونل، آبگیری می‌شود. برای جلوگیری از تخریب توسط باکتری‌ها، بلافاصله ورقه‌ها را خشک می‌کنند. اگر توده‌های منعقدشده به صورت ورق درآمده و طی ۲ تا ۴ روز با دود (در



شکل ۳ فرایند تولید ورق‌های دودی آجدار.



شکل ۴ مراحل تولید و کارگاه کائوچوی SMR.

مواد قابل استخراج مانند استون، استرها، اسیدهای چرب و ... نیز است.

۲-۱-۱-۵ مزایا و معایب کائوچوی طبیعی

- ۱- کمترین پسماند حرارتی (میزان ایجاد حرارت در حین کار قطعه)
- ۲- چسبندگی عالی به فلز و نخ
- ۳- قابلیت انبارش و پایداری خام خوب
- ۴- مقاومت کششی خوب (حتی بدون پرکننده‌های تقویت کننده)
- ۵- مقاومت پارگی بالا
- ۶- حفظ خواص در دماهای بالا
- ۷- جهندگی زیاد
- ۸- خواص دینامیکی عالی
- ۹- خواص خستگی از ضعیف تا عالی
- ۱۰- مقاومت سایشی عالی
- ۱۱- پایداری ابعادی عالی بعد از پخت
- ۱۲- مقاومت کم در مقابل حرارت، اسیدها، بازها، روغن‌ها، حلال‌های آلی، نور خورشید و شرایط جوی
- ۱۳- فرایندپذیری سخت و با نوسان
- ۱۴- قیمت متغیر
- ۱۵- رفتار نامناسب بر روی سطوح خیس.

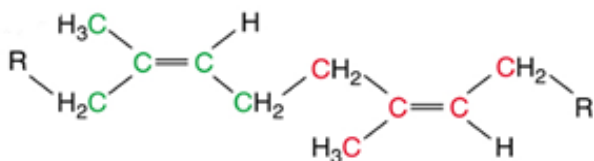
برده شده و خوب خرد می‌شوند (مثلاً با غلتک کاری). سپس مقدار کمی از روغنی ناسازگار (مثلاً ۰/۷٪ روغن کرچک) به قطعات خردشده اضافه می‌شود. غلتک کاری بعدی و ۳ تا ۴ ساعت قرار گرفتن در خشک کن ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، توده‌ها را خشک می‌کند و بعد هم نوبت فشردن توده‌ها، توزین و بسته‌بندی خواهد بود. همراه توده‌های منعقدشده در سطل از صمغ خشک شده بر روی درخت (Lace) و نیز توده‌های کف مزرعه نیز در این روش استفاده می‌شود. حدود ۶۰٪ تولید کائوچوی دنیا، از نوع SMR است (شکل ۴).

۲-۱-۱-۳ ویژگی‌های درخت هوآ

- درخت هوآ، از سال پنجم تا هفتم قابل شروع شیرابه‌گیری است.
- شیرابه تا سال دهم به حداکثر مقدار خود می‌رسد و تا سن ۲۰ یا ۲۵ سالگی درخت، به صورت اقتصادی قابل برداشت است.
- عمر درخت کائوچو تا ۱۰۰ سال هم می‌رسد.
- انواع اصلاح شده درخت، قد و قطر کوتاه‌تر دارند.
- میزان برداشت کائوچو اکنون حتی به ۳ تن در هکتار رسیده است.
- درخت کائوچو یک ریشه اصلی و عمیق دارد.
- روش تکثیر: قلمه‌زدن یا بذر.

۲-۱-۱-۴ محتوای شیمیایی کائوچوی طبیعی

- محتوای اصلی کائوچوی طبیعی شامل ۹۳٪ پلیمر سیس-۴،۱-پلی‌ایزوپرن با وزن مولکولی یکصد هزار تا یک میلیون دالتون با ساختار زیر است (شکل ۵):
- علاوه بر پلی‌ایزوپرن، کائوچو شامل ۰/۵ درصد رطوبت، ۳٪



شکل ۵ سیس-۴،۱-پلی‌ایزوپرن.

۲-۱-۱-۱-۶ خصوصیات مهم کائوچوی طبیعی در آمیزه کاری معمولی

- دمای کارکرد:

- حداقل تا ۵۱ °C -
- حداکثر تا ۸۰ °C +
- قدرت کششی: ۲۴ - ۳/۵ MPa
- حداکثر کشش تا پارگی: ۷۰۰٪
- سختی: Shore A ۱۰۰ - ۲۰

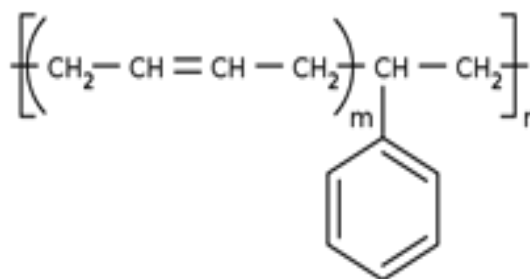
۲-۱-۱-۲ مشتقات مهم کائوچوی طبیعی

- ۱- مایع با وزن مولکولی کم (۴۰ تا ۵۰ هزار دالتون)
- ۲- با روغن Oil Extended یا OE
- ۳- با پروتئین‌های خنثی شده (برای کنترل مقدار ژل بعد از اکسید شدن بندهای دوگانه)
- ۴- اپوکسیدی (ENR) به صورت ۲۵ یا ۵۰٪ و پایدار شده با استئارات کلسیم
- ۵- گرمانرم الاستومر NR شامل کائوچوی طبیعی و پلی پروپیلن [۵-۷].

۲-۱-۲ کائوچوی مصنوعی (SBR (Styrene-Butadiene Rubber)**۱-۲-۱-۲ ساختار کائوچوی مصنوعی**

کائوچوی طبیعی به دلیل غیرقطبی بودن می‌تواند با تعداد زیادی از کائوچوهای غیرقطبی مخلوط شود. نزدیک‌ترین کائوچو به کائوچوی طبیعی، SBR است که به صورت مصنوعی و از مونومرهای استایرن و بوتادی‌ان سنتز می‌شود. ساختار شیمیایی SBR به صورت زیر است (شکل ۶):

در اثر اختلاط کائوچوی SBR با کائوچوی طبیعی (NR)، بعضی از خواص کائوچوهای مصنوعی به کائوچوی طبیعی (مقاومت سایشی و مقاومت حرارتی)، یا از کائوچوی طبیعی به کائوچوی مصنوعی (فرایندپذیری، چسبندگی، خواص دینامیکی، حرارت‌زایی و ...) منتقل می‌شود.



شکل ۶- ساختار شیمیایی SBR.

۲-۱-۲-۲ تقسیم‌بندی انواع SBR متداول

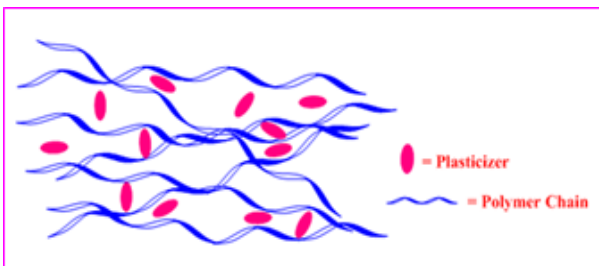
- ۱- SBR 1500: بدون روغن، برای قطعات تیره (معمولاً برای تایر)
- ۲- SBR 1502: بدون روغن، برای قطعات روشن (معمولاً برای قطعات لاستیکی)
- ۳- SBR 1712: با حدود ۲۷٪ روغن، برای قطعات تیره هر سه گرید فوق، به روش امولسیون تولید می‌شوند.

۲-۱-۲-۳ خواص عمومی SBR

- ۱- مقاومت سایشی و حرارتی بهتر از NR
- ۲- مقاومت شروع ترک بهتر از NR
- ۳- ESBR: قیمت پائین تر از کائوچوی طبیعی (ارزان‌ترین نوع کائوچوی مصنوعی)
- ۴- ثبات در فرایندپذیری نسبت به NR
- ۵- ضربه پذیری عالی
- ۶- جهندگی خوب
- ۷- قدرت کششی بالا (بالاترین بعد از NR در بین کائوچوهای GP)
- ۸- چسبندگی خام کمتر
- ۹- تولید حرارت بیشتر در حین کارکرد قطعه
- ۱۰- مقاومت کم در مقابل عوامل جوی و خیلی از مواد شیمیایی در کل، خیلی از خواص SBR شبیه کائوچوی طبیعی است [۸،۹].

۲-۲ پرکننده‌ها

پرکننده‌ها اصولاً به صورت دوده‌ها و پرکننده‌های رنگ روشن طبقه‌بندی می‌شوند. در گروه پرکننده‌های با رنگ روشن، ترکیب شیمیایی آن‌ها اصولاً مبنای طبقه‌بندی آن‌ها قرار می‌گیرد. برای مثال سیلیکای کلئیدی، سیلیکات آلومینیم و کلسیم، ژل آلومینیم، کائولین، سیلیکا، تالک، چالک (کربنات کلسیم)، اکسید فلزی مانند اکسید روی و کربنات‌های فلزی می‌توانند در یک فهرست باشند. در تقسیم‌بندی دیگر پرکننده‌ها بر اساس فعالیت‌شان نیز طبقه‌بندی می‌شوند. دوده در دسته پرکننده‌های با تقویت‌کنندگی کم قرار دارد. در دسته پرکننده‌های غیرتقویت‌کننده نیز کائولین، کربنات کلسیم، سولفات باریم، اکسیدروی و کربنات منیزیم جای می‌گیرند. پرکننده‌های تقویت‌کننده اغلب استحکام کششی کائوچوی طبیعی خام را بالا می‌برد و به‌طور ویژه مقاومت سایشی و پارگی را بهبود می‌بخشند. پرکننده‌های نیمه‌تقویتی و غیرفعال به دلیل‌های خاصی همچون بهبود در فرایندپذیری، آمیزه‌ها، به دست آوردن مشخصات ویژه همانند چگالی، رنگ، کاهش جهندگی یا حتی قیمت مورد استفاده قرار می‌گیرند. مقدار مصرف معمول پرکننده‌ها ۳۰ تا ۱۲۰ پارت (فرمول‌بندی

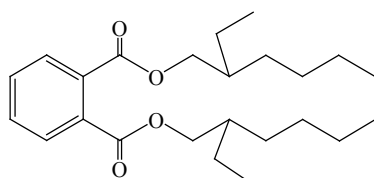


شکل ۷ برهم‌کنش نرم‌کننده و پلیمر.

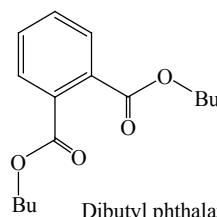
غیرقطبی، میدان‌های نیروهای بین‌مولکولی تشکیل می‌دهند. آن‌ها با نرم‌کننده‌های قطبی نظیر استرها یا اترها، برای تشکیل توده‌های مجتمع‌شده، ترکیب می‌شوند که این امر باعث کاهش میدان‌های نیرو می‌شود و بدین وسیله قابلیت حرکت بیشتر قطعه‌های زنجیرهای پلیمر را مهیا می‌کنند (شکل ۷).
نرم‌کننده‌های مصنوعی در بیشتر موارد به‌عنوان نرم‌کننده‌های اولیه و اصلی به کار برده می‌شوند. از این جمله می‌توان استرهای اسیدف탈یک را نام برد. در شکل زیر ساختار برخی از نرم‌کننده‌های استری آورده شده است (شکل ۸).
نرم‌کننده‌های خانواده فتالات برای کائوچوهایی که با روغن‌های معدنی سازگاری ندارند بیشتر مورد نیاز است. این موضوع به ویژه در کائوچوهای قطبی نظیر NBR و CR که امتزاج و سازگاری آن‌ها با روغن‌های معدنی غیرقطبی یا با قطبیت کم، همواره با اشکال روبه‌روست، دارای اهمیت بیشتری است.

۲-۳-۲ نرم‌کننده‌های ثانویه

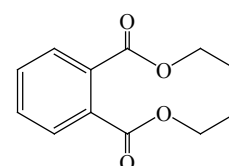
گروهی از نرم‌کننده‌ها که در کائوچو خیلی کم یا اصلاً حل نمی‌شوند نرم‌کننده‌های ثانویه نامیده می‌شوند. آن‌ها به‌عنوان روان‌کننده‌ها بین زنجیرهای مولکول‌های کائوچو عمل می‌کنند و بدون هیچ‌گونه اثر ظاهری روی گرانروی آمیزه‌ها، قابلیت شکل‌دهی آن‌ها را بهبود می‌بخشند. روغن‌های معدنی و پارافین‌ها متعلق به این گروه هستند. در شیمی، پارافین (Paraffin) نامی عمومی برای آلکان‌های سیرشده با فرمول شیمیایی C_nH_{2n+2}



Dioctyl phthalate



Dibutyl phthalate



Diethyl phthalate

شکل ۸ ساختار برخی از ترکیبات خانواده فتالات.

آمیزه‌ها بر مبنای ۱۰۰ پارت (Phr یا قسمت) از کائوچوهاست: Phr مخفف Parts per hundred of rubber یعنی میزان هر ماده به ازای ۱۰۰ قسمت از کائوچوهای یک فرمول است.

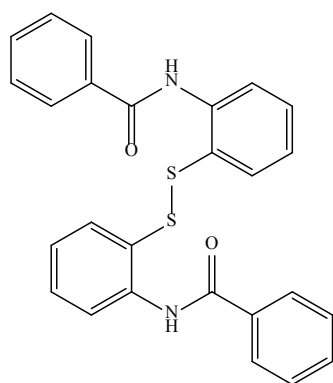
۲-۳ روغن‌ها و نرم‌کننده‌ها

نرم‌کننده‌ها عموماً به‌صورت روغن‌های معدنی، محصولات طبیعی و نرم‌کننده‌های مصنوعی طبقه‌بندی می‌شوند. در کنار پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها بزرگ‌ترین نقش کمی را در ساختمان آمیزه لاستیکی ایفا می‌کنند. دلایل مصرف نرم‌کننده‌ها متنوع هستند:

- کاهش مقدار مصرف الاستومر به واسطه مصرف بالای دوده و نرم‌کننده برای کمتر کردن قیمت آمیزه مخلوط، یعنی به‌عنوان گستراننده آمیزه
- بهبود در جریان‌یابی آمیزه لاستیکی و صرفه‌جویی در انرژی مصرفی در طی فرایند؛ به ویژه کاهش پیک‌های انرژی
- بهبود پخش پرکننده در آمیزه لاستیکی
- بهبود در فرایندپذیری و چسبندگی آمیزه‌ها
- تأثیر روی خواص فیزیکی کائوچوی ولکانش‌شده، به‌طور ویژه ازدیاد طول و الاستیسیته آن به ویژه در دماهای پایین، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای، افزایش حفاظت در مقابل شعله‌ور شدن و غیره.

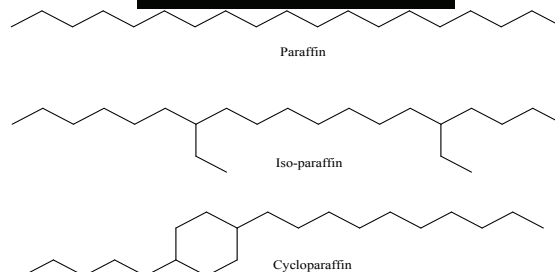
۲-۳-۱ نرم‌کننده‌های اولیه

گروهی از نرم‌کننده‌ها که در کائوچو حل می‌شوند نرم‌کننده‌های اولیه نامیده می‌شوند. این نرم‌کننده‌ها به حرکت ماکرو و میکرو براونی (Brownian) زنجیره‌های پلیمر و به موجب آن به جریان گرانروی کمک می‌کنند. از آن‌جا که نرم‌کننده‌ها، کائوچو را متورم می‌کنند، بنابراین گرانروی آمیزه لاستیکی ولکانش‌نشده را به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌دهند. برای کائوچوهای مختلف، نرم‌کننده‌های متفاوتی می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده اولیه ایفای وظیفه بکنند، برای مثال نرم‌کننده‌های قطبی در الاستومرهای قطبی و غیر قطبی‌ها در الاستومرهای غیرقطبی بهتر حل می‌شوند. مولکول‌های کائوچوی با وزن مولکولی بالا با ماهیت



2,2'- dibenzamido diphenyldisulfide

شکل ۱۰ ساختار شیمیایی ۲،۲-دی‌بنزآمیدودی‌فنیل‌دی‌سولفید (DBDD).



شکل ۹ ساختار شیمیایی چند نوع پارافین.

۲-۵ فعال کننده‌ها

بیشتر سامانه‌های شتاب‌دهنده‌ها به فعال‌کننده‌هایی مانند اکسیدروی، اسیدهای چرب یا نمک‌های اسیدهای چرب مانند استئاریک‌اسید، صابون‌های روی یا استئارات‌آمین‌ها نیاز دارند. علاوه بر این‌ها گلیکول‌ها یا تری‌اتانول‌آمین نیز به‌عنوان فعال‌کننده در آمیزه‌های حاوی پرکننده‌های تقویت‌کننده سیلیکاتی عمل می‌کنند. اسیدهای چرب فعالیت کمتری در گونه‌های کائوچوی طبیعی دارای نیتروژن کم دارند. ساختار شیمیایی برخی از فعال‌کننده‌ها در شکل زیر نشان داده شده است (شکل ۱۱).

۲-۶ محافظت‌کننده‌ها

فرسودگی (Aging) اصطلاح کلی برای تغییرهایی است که در خواص مواد در طی نگهداری‌های طولانی مدت و بدون تأثیر مواد شیمیایی رخ می‌دهد و سبب می‌شود مواد به‌طور جزئی یا به‌طور کامل تخریب شوند. این تغییرها می‌تواند به شکل‌های گوناگون که در زیر آورده شده است ایجاد شوند:

- اکسایش در دماهای بالاتر و پایین‌تر (فرسودگی به معنای واقعی)
 - اکسایش تسریع شده توسط ترکیب‌های فلزی سنگین (سم لاستیک)
 - تغییرهای ایجاد شده توسط حرارت در حضور رطوبت
 - تشکیل ترک‌های جهت‌دار توسط تنش دینامیکی (خستگی)
 - تشکیل ترک‌های جهت‌دار توسط عمل استاتیکی ازون
 - تشکیل ترک‌های تصادفی توسط انرژی بالای نور و اکسیژن
 - تغییرها در سطح بیرونی (پدیده سرمازدگی)
- حال هر کدام از این فرایندهای مربوط به تخریب در هر

است که در آن $n=20-40$ است. پارافین ماده‌ای نفتی است و در بازار به دو شکل مایع یا جامد یا ژله‌ای یافت می‌شود و از آن برای تولید انواع شمع و مصارف صنعتی استفاده می‌شود. شکل جامد و ساختار شیمیایی چند نوع پارافین در زیر آورده شده است (شکل ۹).

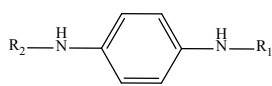
۲-۴ کمک فرایندها

کمک فرایندها افزودنی‌هایی هستند که با هدف برطرف ساختن مشکلات فرایندی به آمیزه افزوده می‌شوند. طیف عملکرد افزودنی‌های فرایند خیلی وسیع است و همه سطوح فرایند لاستیک را پوشش می‌دهد. انواع افزودنی‌های کمک فرایندی شامل روان‌کننده‌ها، پپتایزرها، همگن‌سازها، چسبناک‌کننده‌ها و پراکنده‌سازها است که در ادامه به توصیف پپتایزرها می‌پردازیم.

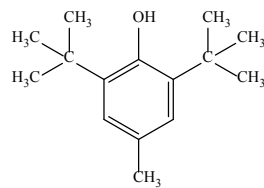
۲-۴-۱ پپتایزرها

زنجیره‌های مولکولی کائوچوی طبیعی بسیار بلند و بد فرایند هستند و اگر با برش مکانیکی یا اکسایشی، خرد شوند پس از مدت کوتاهی، قسمت‌های خرد شده مجدداً به هم وصل شده و فرایندپذیری مشکل می‌شود.

راه حل این مشکل، استفاده از کائوچوی گرمخانه‌رفته و نیز مصرف کمی پپتایزر است که در حین خرد شدن زنجیره‌های کائوچو، به آن‌ها می‌چسبند و آن‌ها را از اتصال به هم باز می‌دارند. پپتایزرهای شیمیایی فعلی شامل کمپلکس‌های آهن و همچنین 2,2'-dibenzamido diphenyldisulfide (DBDD) هستند. ساختار شیمیایی DBDD در زیر آورده شده است (شکل ۱۰).

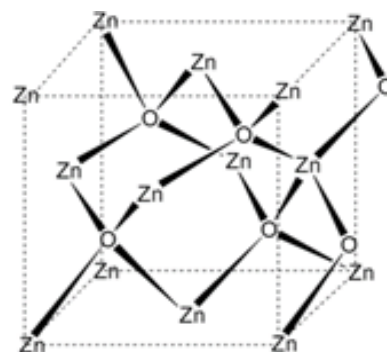


Paraphenylene diamine derivatives

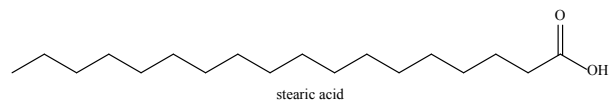


2,6-Di-Tert-Butyl-P-Cresol (BHT)

شکل ۱۲ ساختار شیمیایی برخی از محافظت کننده های فرسودگی.



Zinc oxide



stearic acid

شکل ۱۱ ساختار شیمیایی اکسیدروی و استئاریک اسید.

- پایداری حرارتی بهتر
- مقاومت بهتر در برابر بازگشت
- جلوگیری از خوردگی در فلزات به دلیل عدم حضور گوگرد در ولکانش گوگردی، برای فعال کردن گوگرد، وجود مواد اضافی دیگری نظیر شتاب دهنده های ولکانش و فعال کننده ها ضروری است و در برخی موارد، وجود مواد تأخیر دهنده پخت نیز لازم است. پلیمرهای اشباع را نمی توان با استفاده از گوگرد ولکانش کرد و لازم است برای ولکانش آن ها از مواد دیگری استفاده شود. متداول ترین موادی که برای ولکانش پلیمرهای اشباع به کار می روند، عبارتند از: پراکسیدها، کوئینون دی اکسیم ها، اکسیدهای فلزی، آمین ها، رزین های خاص و ایزوسیانات ها.

۲-۷-۱ گوگرد

ولکانش گوگردی: مهم ترین عامل ولکانش آمیزه های لاستیکی، ولکانش گوگردی است. برای تهیه قطعه های لاستیکی نرم و قابل انعطاف، میزان مصرف آن بین ۰٫۲۵ تا ۵ phr است و برای قطعه های لاستیکی سخت یا ابونیت، میزان گوگرد بین ۲۵ تا ۴۰ phr است.

۲-۷-۱-۱ گوگرد نامحلول

ولکانش گوگردی معمولی طی مدت زمان ذخیره سازی و نگه داری آمیزه الاستومری، روی سطح آن شکافته می شود و چسبندگی و اتصال های لایه های آن به یکدیگر در مرحله های بعدی فرایند بسیار دشوار می شود. با استفاده از گوگرد نامحلول (گوگرد با ۶۰ تا ۹۵ درصد وزنی نامحلول در CS₂) می توان از بروز مشکل شکفتن گوگرد روی سطح آمیزه جلوگیری کرد. برای آنکه این نوع گوگرد بتواند به صورت یکنواخت در آمیزه پخش شود، باید اندازه ذره های آن کوچک تر از ولکانش گوگردی معمولی باشد. به علاوه، گوگرد نامحلول بیشتر به صورت همراه با عامل پخش کننده در الاستومر یا به صورت خمیری به کار می رود.

آمیزه لاستیکی، می تواند با افزایش مواد شیمیایی که به طور کلی محافظ های فرسودگی یا ضد اکسایش نامیده می شوند، به تأخیر بیفتند. این ضد اکسایش ها به مقدار ۱-۳ phr و بعضی وقت ها بیشتر به آمیزه لاستیکی اضافه می شوند. به موجب آن، قسمت لاستیکی آمیزه در برابر تأثیر ناشی از شرایط فرسودگی کم و بیش محافظت می شود. ساختار برخی از این ترکیبات در زیر آورده شده است (شکل ۱۲).

۲-۷ عوامل پخت

آمیزه های لاستیکی را می توان با استفاده از تشعشع پرنرژی و بدون استفاده از هیچ نوع ماده شیمیایی ولکانش کننده به دست آورد. امروزه می دانیم که نوع ماده مورد نیاز برای ولکانش، عموماً به نوع الاستومر ولکانش شونده بستگی دارد. الاستومرهای دی انی که در واقع پلیمرهای حاوی پیوندهای دو گانه هستند، نظیر NBR، SBR، NR و ... می توانند با استفاده از گوگرد و معمولاً با استفاده از پراکسیدها ولکانش شوند. اما به چند دلیل زیر سامانه پخت گوگردی بر سایر سامانه های پخت ترجیح داده می شود:

- تنظیم راحت تر موازنه بین حالت شروع و خاتمه پخت
 - انعطاف پذیری بیشتر در آمیزه کاری
 - خواص مکانیکی بهتر
 - امکان کنترل طول اتصال های عرضی
 - دلایل اقتصادی
- اما به عنوان قاعده، اتصال های عرضی پراکسیدی به دلیل ایجاد مزیت های زیر اهمیت فناورانه قابل ملاحظه ای دارند:

۲-۷-۱-۲ گوگرد کلونیدی

به سبب آنکه اندازه ذره‌های این گوگرد بسیار ریز است، در وولکانش آمیزه‌های لاتکسی نقش مهمی را ایفا می‌کند، اما در وولکانش لاستیک‌های جامد اهمیت کمتری داشته و ما در اینجا به تشریح جزئیات آن نخواهیم پرداخت.

۲-۷-۲ سلنیوم و تلوریوم

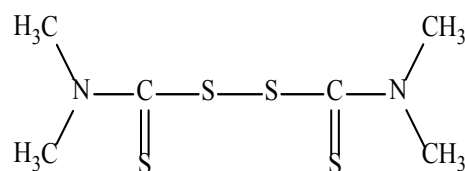
از سلنیوم و تلوریوم می‌توان به جای گوگرد برای وولکانش استفاده کرد، این مواد در مقایسه با گوگرد قدری ضعیف‌تر عمل می‌کنند. این مواد به جهت قیمت بالاتر و مسمومیت‌زایی‌شان اهمیت کاربردی ندارند.

۲-۷-۳ مواد گوگرددهنده

غیر از گوگرد عنصری، ترکیب‌های دارای گوگرد- با اتصال ناپایدار در برابر حرارت- نیز می‌توانند برای وولکانش به کار برده شوند. آن‌ها در درجه حرارت وولکانش، گوگرد آزاد می‌کنند. مواد گوگرددهنده به دو دسته تقسیم می‌شوند: یک دسته آن‌هایی که فعالیت شتاب‌دهندگی نیز از خود نشان می‌دهند و می‌توان آن‌ها را مستقیماً جایگزین گوگرد کرد، بدون آنکه تغییر شدیدی در ویژگی‌های اختصاصی وولکانش ایجاد شود، و دسته دیگر ترکیب‌هایی هستند که به‌طور هم‌زمان به‌عنوان شتاب‌دهنده وولکانش عمل می‌کنند. از جمله مواد گوگرددهنده می‌توان TMTD را نام برد که شتاب‌دهنده‌ای است که گوگرد هم آزاد می‌کند و در هنگام استفاده از آن گوگرد کمتری لازم است. ساختار این ترکیب در زیر آورده شده است (شکل ۱۳).

۲-۸-۱ شتاب‌دهنده‌ها

گوگرد به تنهایی عامل وولکانش‌کنی است. حتی با استفاده از مقدار بسیار زیادی گوگرد در درجه حرارت‌های بالا و صرف زمان گرمادهی طولانی، باز هم اتصال‌های عرضی تشکیل شده وضعیت مناسبی نداشته و آمیزه وولکانش‌شده حاصل، ویژگی‌های مقاومتی و فرسودگی نامطلوبی خواهد داشت. تنها



شکل ۱۳ تترامتیل تیورام دی‌سولفید.

با استفاده از شتاب‌دهنده‌های وولکانش است که می‌توان به کیفیتی متناسب با سطح فناوری عصر حاضر دست یافت. به عبارت دیگر، برای وولکانش از گوگرد تنها استفاده نمی‌شود و اگر از گوگرد تنها استفاده شود یا مقدار گوگرد زیاد باشد به جای تشکیل اتصالات عرضی، واکنش‌های جانبی مثل تشکیل حلقه صورت می‌گیرد. در حضور شتاب‌دهنده‌های وولکانش، بروز واکنش‌های جانبی متوقف شده و بسته به فعالیت و مقدار شتاب‌دهنده به کار رفته، تعداد متوسط اتم‌های گوگرد در هر اتصال عرضی کاهش می‌یابد. به همین سبب برای وولکانش از مقدار گوگرد کمتر و مقدار شتاب‌دهنده بیشتر استفاده می‌شود. برای شتاب‌دهنده‌های با فعالیت کمتر، مقدار گوگرد بیشتری مورد نیاز است، مثلاً برای گوانیدین‌ها نسبت به شتاب‌دهنده‌های بسیار فعال، مقدار گوگرد بیشتری لازم است. با ترکیب دو یا چند شتاب‌دهنده نیز در بسیاری از موارد اثر هم‌افزایی مثبت نشان می‌دهند. شتاب‌دهنده‌ها به دو دسته معدنی و آلی تقسیم‌بندی می‌شوند.

۲-۸-۱-۱ شتاب‌دهنده‌های معدنی

از جمله شتاب‌دهنده‌های معدنی می‌توان اکسیدروی، اکسیدسرب و اکسیدمنیزیم را نام برد. از زمانی که شتاب‌دهنده‌های آلی کشف شدند به ندرت از شتاب‌دهنده‌های معدنی به تنهایی استفاده می‌شود، یعنی علاوه بر شتاب‌دهنده‌های معدنی، از شتاب‌دهنده‌های آلی نیز استفاده می‌شود که در این حالت شتاب‌دهنده‌های معدنی در نقش فعال‌کننده خواهند بود.

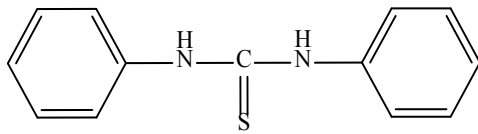
۲-۸-۱-۲ شتاب‌دهنده‌های آلی

شتاب‌دهنده‌های آلی تنوع زیادی دارند که در این جا به ذکر چند نوع بسنده می‌کنیم.

۲-۸-۱-۲-۱ شتاب‌دهنده‌های تiazولی

از این دسته می‌توان به ۲- مرکاپتو بنزو-تiazول (MBT) و دی بنزو تiazول دی سولفاید (MBTS) و بنزو تiazول سولفناמיד (CBS یا CZ) را نام برد. MBT شروع وولکانش سریعی داشته و MBTS شروع وولکانش متوسطی دارد. CBS نیز شروع وولکانش را به تأخیر می‌اندازد. ساختار این شتاب‌دهنده‌ها آورده شده است (شکل ۱۴).

این دسته از شتاب‌دهنده‌ها معمولاً به همراه شتاب‌دهنده‌هایی مثل DPG یا TMTD استفاده می‌شوند و در صورت ترکیب با این شتاب‌دهنده‌ها فعالیت‌شان افزایش می‌یابد.

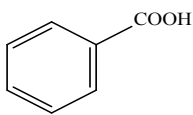


شکل ۱۶ ساختار شیمیایی دی فنیل گوانیدین (DPG).

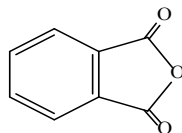
زمان‌های کوتاه پخت یا دمای بالای فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد بیشتر باید آغاز وولکانش (زمان برشتگی) را به تأخیر انداخت تا ایمنی کافی برای فرایندپذیری آمیزه ایجاد شود. برای مثال آمیزه قطعه‌هایی که به روش قالب گیری فشاری تولید می‌شوند بتوانند در حفره‌های قالب جریان پیدا کنند. ترکیب‌های شیمیایی که به مقدار زیاد شروع وولکانش را به تأخیر می‌اندازد عبارتند از: N-نیتروزو دی فنیل آمین (NDPA)، فتالیک انیدرید (PTA)، اسید بنزوئیک (BES) و N-سیکلو هگزیل - تیو فتالیماید (شکل ۱۷).

۲-۱۰ رنگدانه‌ها

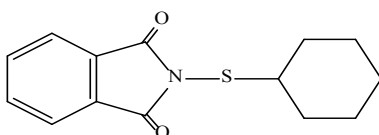
رنگدانه‌های آلی و غیر آلی برای آمیزه‌های لاستیکی رنگی استفاده می‌شوند. فقط آن دسته موادی بدین منظور می‌توانند استفاده شوند که در کائوچو و در حلال‌هایی که معمولاً در تماس با قطعه‌های لاستیکی قرار می‌گیرند مانند (آب، چربی‌ها، حلال‌های آلی) غیرقابل حل باشند، این رنگدانه‌ها نباید شامل گروه‌های حل‌شونده در آب مانند کربوکسیل یا گروه‌های سولفونیک اسید باشند و باید به آسانی در کائوچو قابل پخش باشند، همچنین به مقدار کافی پایداری حرارتی داشته باشند و نسبت به تمام شرایط وولکانش، عامل‌های وولکانش و سایر افزودنی‌ها حساس نباشند، آن‌ها باید زمینه رنگ‌های روشن



BES

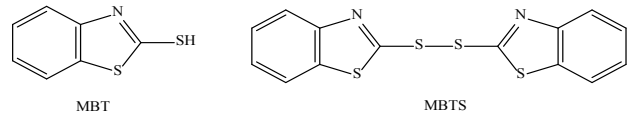


PTA



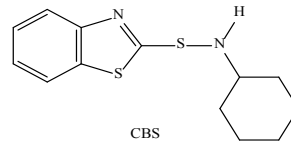
N- Cyclohexylthiophthalimide

شکل ۱۷ ساختار شیمیایی برخی از تأخیراندازها.



MBT

MBTS



CBS

شکل ۱۴ ساختار شیمیایی برخی از شتاب‌دهنده‌ها.

۲-۲-۸-۲ شتاب‌دهنده‌های تری‌آزین

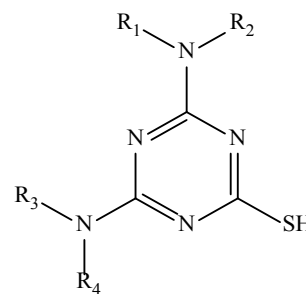
این دسته از شتاب‌دهنده‌ها بسیار مؤثرتر از شتاب‌دهنده‌های تiazولی بوده، بنابراین در مقایسه با تiazول‌ها می‌توان مقدار بسیار کمتری از آن‌ها را مورد مصرف قرار داد. ساختار کلی این ترکیبات در شکل زیر نشان داده شده است (شکل ۱۵).

۲-۲-۸-۳ شتاب‌دهنده‌های گوانیدین

هنگامی که گوانیدین‌ها به‌عنوان شتاب‌دهنده تنها استفاده می‌شوند، دارای زمان برشتگی (Scorch Time) طولانی و نیز زمان وولکانش طولانی هستند، پلاتوی پخت نامطلوبی دارند و کاربرد آن‌ها به جز در بعضی از موارد ویژه غیراقتصادی است اما این شتاب‌دهنده‌ها در ترکیب با سایر شتاب‌دهنده‌ها به ویژه با شتاب‌دهنده‌های مرکاپتو، تیورام‌ها و دی‌تیوکاربامات‌ها اثر هم‌افزایی مثبت نشان می‌دهند. از این دسته می‌توان دی‌فنیل گوانیدین را نام برد که ساختار آن آورده شده است (شکل ۱۶).

۲-۹ تأخیراندازها

ویژگی‌های آمیزه پخت‌شده بیشتر از سامانه‌های شتاب‌دهنده به کار گرفته شده در آن ناشی می‌شود که ممکن است ایمنی فرایند پذیری را تحت تأثیر قرار دهند. در چنین مواردی یا وقتی که



شکل ۱۵ ساختار کلی شتاب‌دهنده‌های تری‌آزین.

رفتار آمیزه‌های الاستومری در مراحل مختلف از جمله اختلاط و پخت تأثیر می‌گذارند. بنابراین با توجه به اهمیت مواد شیمیایی مورد استفاده در صنعت لاستیک، در این پژوهش به معرفی آنها پرداخته شده است.

قدردانی

بدین وسیله از جناب آقای صفا سراج مهدیزاده، مدیر عامل شرکت طنین پیک سبلان، بابت همکاری صمیمانه‌شان در به ثمر رسیدن این مقاله مروری کمال تقدیر و تشکر را دارم.

و تندی در آمیزه ایجاد کنند که مستقل از pH آمیزه باشد. از جمله رنگدانه‌ها می‌توان دی‌اکسیدتیتانیوم (رنگ سفید)، اکسید آهن (قهوه‌ای، کرم و زرد)، کادمیم (قرمز، زرد و نارنجی) و اکسید کروم (سبز روشن، سبز-زرد) را نام برد [۱۶-۱۰].

نتیجه‌گیری

خواص اصلی محصولی که از الاستومر تهیه می‌شود، به میزان زیادی با تغییر در نوع و مقدار مواد شیمیایی به کار رفته در آمیزه الاستومری قابل تغییر است. علاوه بر این، مواد شیمیایی روی

مراجع

1. Tobolsky A., Properties and Structure of Polymers, J. Wiley & Sons, New York, **1960**.
2. Preetom S., Anil K.B., Sustainable Rubbers and Rubber Additives, *Journal of Applied Polymer*, 135, 45701-45708, **2018**.
3. Mei J., Promoting Sustainable Materials Using Recycled Rubber in Concrete: A Review, *Journal of Cleaner Production*, 373, 133927-133933, **2022**.
4. هافمن ورنر، تکنولوژی جامع لاستیک، انتشارات فرازاندیش سبز، چاپ دوم، شرکت مهندسی و تحقیقات صنعت لاستیک و شرکت ایران یاسا تایر و رابر، تهران، **۱۳۸۷**.
5. Bekkedahi N., Tryon M., Review - Natural and Synthetic Rubbers, *Analytical Chemistry*, 27, 589-598, **1955**.
6. Aamer A., Biodegradation of Natural and Synthetic Rubbers: A Review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 145-157, **2013**.
7. Hernandez M., Routes to Make Natural Rubber Heal: A Review, *Polymer Reviews*, 58, 585-609, **2018**.
8. Wood L.A., Synthetic Rubbers: A Review of Their Compositions, Properties and Uses, *Rubber Chemistry and Technology*, 13, 861-885, **1940**.
9. Garner, T.L., Synthetic Rubber Development: A Review of the Different Materials Now Available for Various Uses, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 13, 215-216, **1941**.
10. جان اس. دیک، آمیزه کاری در صنایع پلیمری، دانشگاه صنعتی اصفهان، چاپ اول، اصفهان، **۱۳۷۴**.
11. هری لانگ، مبانی آمیزه کاری و فراورش لاستیک، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، تهران، **۱۳۷۵**.
12. امیدیان حسین، فرانتا ایوان، کسپارها و مواد آمیزه کاری لاستیک، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، تهران، **۱۳۸۳**.
13. جان اس. دیک، مریم مختاری مهر (مترجم)، علیرضا مختار (ویراستار)، بهبود آمیزه های لاستیکی: ۱۵۰۰ راه حل عملی برای مسایل آمیزه کاری، نوید شیراز، چاپ اول، شیراز، **۱۳۹۱**.
14. Ash M., Ash I., Handbook of Plastic and Rubber Additives, Synapse Information Resources, USA, **2020**.
15. Shahrapour H., The Effects of Sulfur Curing Systems (Insoluble-Rhombic) on Physical and Thermal Properties of the Matrix Polymeric of Styrene Butadiene Rubber, *Petroleum Chemistry*, 57, 700-704, **2017**.
16. Wreczycki J., Sulfur/Organic Copolymers as Curing Agents for Rubber, *Polymers*, 10, 870-890, **2018**.

واژه‌های کلیدی:

مهندسی بافت،
داربست،
سلول‌های بنیادی،
نانوفناوری

خواص و روش‌های ساخت داربست برای استفاده در مهندسی بافت

محمد رسولی^۱، سهیلا کاشانیان^{۲*}

۱- کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشجوی دکتری نانوزیست‌فناوری

۲- کرمانشاه، دانشگاه رازی، دکتری بیوشیمی، گروه نانوزیست‌فناوری

چکیده ...

مهندسی بافت علمی است که از ترکیب داربست، سلول و مولکول‌های زیستی فعال برای ساخت بافتی با هدف بازسازی یا حفظ عملکرد و بهبود بافت آسیب‌دیده یا حتی اندامی در آزمایشگاه استفاده می‌کند. پوست و غضروف مصنوعی از جمله بافت‌های مهندسی‌شده‌ای هستند که سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) آن‌ها را برای استفاده بالینی تأیید کرده است. دقت در طراحی و ساخت داربست با خواص ایده‌آل مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ویژگی‌های مکانیکی و سطحی برای کاربرد در مهندسی بافت بسیار مهم است. علاوه بر این، این روش‌ها باید بتوانند داربست‌های ساخته‌شده را از حالت بالقوه به کاربردهای بالفعل ترجمه کنند. فناوری‌های ساخت متعددی برای طراحی داربست‌های سه‌بعدی ایده‌آل با ساختارهای نانو و میکرو کنترل‌شده برای دستیابی به پاسخ زیستی نهایی استفاده شده‌اند. این بررسی برنامه‌های کاربردی و پارامترهای ایده‌آل (زیستی، مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری) داربست‌ها را برای مهندسی‌های مختلف زیست‌پزشکی و بافت برجسته می‌کند. این بررسی به‌طور مفصل در مورد روش‌های مختلف طراحی توسعه‌یافته و استفاده‌شده برای طراحی ساخت داربست‌ها بحث می‌کند در این روش‌ها شامل ریخته‌گری با حلال/حلال شویی (Leaching) ذرات، خشک کردن انجمادی، جداسازی فاز ناشی از حرارت (TIPS)، کف‌گازی (GF)، فوم‌پودری، سل-ژل، ریسندگی الکتریکی، سنگ‌نگاری فضایی (SLA)، مدل‌سازی رسوب ذوب‌شده (FDM)، تف‌جوشی لیزری انتخابی (SLS)، روش جت حامل، چاپ جوهرافشان، چاپ زیستی به کمک لیزر، نوشتن سلولی مستقیم و تولید افزودنی مبتنی بر فلز با تمرکز بر مزایا، محدودیت‌ها و کاربرد آن‌ها در مهندسی بافت مورد بررسی قرار می‌گیرد.

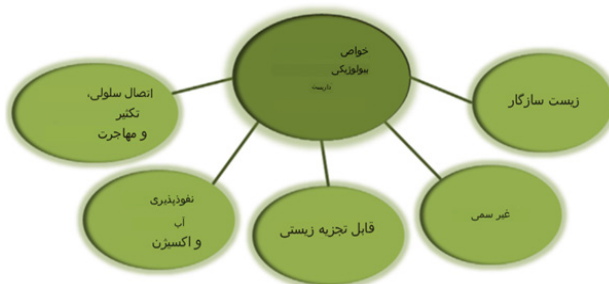
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

s.kashanian@razi.ac.ir

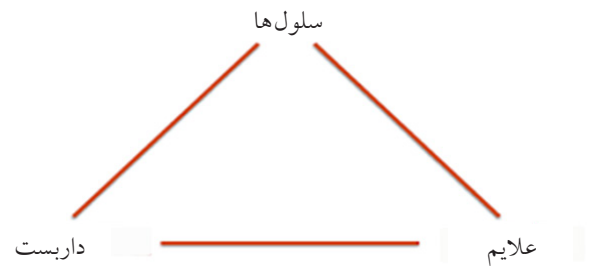
۱ مقدمه

اساس مهندسی بافت از ۳۰ سال پیش (دهه ۹۰ میلادی) تاکنون ثابت است [۱]. این فرایند با برقراری پیوند بین علم مواد و زیست‌شناسی به بازسازی بافت و عملکرد اندام‌ها کمک می‌کند. در مهندسی بافت، ماده‌ای زیست‌تخریب‌پذیر که در محیط بدن خودبه‌خود از بین می‌رود، ساختاری شبیه به یکی از بافت‌ها یا اندام‌های آسیب‌دیده می‌گیرد. به این ساختار داربست می‌گویند [۲]. سلول‌های مناسب برای تشکیل بافت مورد نظر روی این داربست قرار می‌گیرند. داربست در بدن جاندار کاشته می‌شود و با «تکثیر سلول‌ها» (Proliferation)، تشکیل اتصالات بین سلولی و در نهایت تشکیل بافت، داربست کم‌کم از بین می‌رود. بررسی راه‌حل‌های نوآورانه برای بهبود مراقبت‌های بهداشتی افراد سالخورده و بیماران همچنان چالشی جهانی است. در میان تعدادی از راهبردها برای رسیدن به این هدف، مهندسی بافت به تدریج به رویکردی امیدوارکننده برای رفع نیازهای آینده بیماران تبدیل شده است. در مهندسی بافت از داربست‌ها به‌عنوان پشتیبان کشت سلول استفاده می‌شود؛ هم‌چنین از موادی جهت چسبندگی و رشد سلول‌ها به داربست استفاده می‌شود. از پیشگامان مهندسی بافت می‌توان از دکتر گرین در سال ۱۹۷۰ یاد کرد [۳]. مطالعات بسیاری طی سال‌های بعد در این زمینه انجام گرفت. روش‌های مرسوم دارای ایراداتی مانند مقاومت مکانیکی پایین سلول‌های مهندسی‌شده و محدودیت مواد مغذی و ... بود. بنابراین با پیشرفت نانو فناوری و ابزارهای آن، مهندسی بافت نیز با پیشرفت‌هایی روبرو شد. که مواد با ابعاد نانو دارای ویژگی‌های متفاوتی هستند و نانو فناوری در زمینه‌های تولید داربست‌ها، مهندسی سلولی و دستکاری زیست‌مولکولی دارای کاربردهایی است که در ادامه بحث خواهد شد. موقعیت‌ها و بیماری‌های مختلف اثرات مخربی بر بدن دارند که می‌تواند منجر به از کار افتادن اندام‌ها و شرایط تهدیدکننده زندگی شود. پیوند خودکار و آلوگرافت برای جایگزینی و ترمیم بافت‌ها یا اندام‌های آسیب‌دیده استفاده می‌شود که دسترسی محدودی دارند [۴]. مهندسی بافت رویکردی را برای بازسازی و ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده با استفاده از داربست‌ها ارائه کرده است که انتظار می‌رود محدودیت‌های مواد و روش‌های موجود برطرف شود. داربست‌ها مواد زیستی‌ای هستند که جزء مهم مهندسی بافت را تشکیل می‌دهند و برای ترمیم، بهبود و نگهداری تشکیل بافت استفاده می‌شوند. داربست در مهندسی بافت نقش ماتریس خارج سلولی (ECM) را ایفا می‌کند که برای معماری و عملکرد سلول استفاده می‌شود. داربست‌ها باید حجم خالی مورد نیاز برای عروقی شدن و تشکیل بافت‌های جدید را در اختیار قرار

دهند، همچنین قابلیت بازسازی برای ادغام بافت میزبان پس از کاشت را داشته باشند. آن‌ها باید ثبات و تطبیق‌پذیری از نظر استحکام مکانیکی و شکل برای بازسازی بافت معیوب را فراهم کنند. بسته به طرح زیست‌ماده، داربست‌ها را می‌توان به انواع مختلفی از جمله داربست متخلخل، داربست هیدروژلی، داربست لیفی، داربست میکروکروی، داربست بدون سلول و داربست کامپوزیتی متمایز کرد [۵]. داربست‌های متخلخل به اشکال مختلفی مانند مش، فوم، اسفنج و الیاف زیست‌تخریب‌پذیر در مقیاس میکرو و نانو وجود دارند. ماهیت متخلخل آن‌ها اجازه کشت سلولی را می‌دهد و تبادل مواد مغذی مورد نیاز را از طریق منافذ به هم پیوسته تسهیل می‌کند. داربست متخلخل در حالت ایده‌آل باید دارای تخلخل بالا و نسبت سطح به حجم زیاد باشد که برای انتشار مواد مغذی ضروری است. داربست‌های لیفی از نانوالیاف تشکیل شده‌اند که تقلید از محیط بافت انسانی را ترویج می‌کنند. سنتز این الیاف را می‌توان از طریق الکتروریسی، خودگردایش، جداسازی فاز و سنتز قالب به‌دست آورد. داربست‌های بدون سلول [۶]، فاقد اجزای سلولی بافت هستند. ماتریس‌های غنی از کلاژن به‌دست آمده با حذف اجزای سلولی بافت‌ها برای ساخت داربست‌های بدون سلولی استفاده شده است. داربست‌های هیدروژلی را می‌توان با استفاده از هر دو حالت طبیعی درشت‌مولکول‌ها و پلیمرهای مصنوعی طراحی و ساخت. داربست‌های هیدروژلی تهیه‌شده با استفاده از پلیمرهای مصنوعی، تنظیم بهینه خواص ساختاری، عملکردی و مکانیکی را ممکن می‌سازد. داربست‌های کروی برای تحویل آنتی‌بیوتیک‌ها و سایر داروها مناسب هستند، زیرا از نظر مورفولوژی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و فرایند تولید دارای مزایای متعددی هستند. با توجه به این مزایا، آن‌ها به‌طور گسترده در طراحی دارویی مولکول‌های محصورشده استفاده می‌شوند. گزارش شده است که کره‌های کلاژن و کیتوزان به توسعه داربست‌هایی برای بازسازی پوست کمک می‌کنند [۷]. همچنین، استفاده از مواد کامپوزیت سرامیکی-پلیمری-زیستی در کنترل ویژگی‌های مواد برای تسهیل پاسخ‌های فیزیولوژیکی افزایش‌یافته از بافت میزبان مفید است [۸]. در مطالعه دیگری، داربست کامپوزیتی سرامیکی پلیمری از پلی‌لاکتیک-کو-گلیکولیک اسید/هیدروکسی‌آپاتیت (PLGA/HA) با تخلخل بالا و زیست‌سازگاری خوب و استحکام مکانیکی افزایش یافته در ساخت داربست را نشان داده است [۹]. ماریا و همکاران مطالعات رده سلولی آزمایشگاهی که از آن‌ها به‌عنوان الگویی برای رشد سلولی استفاده کرده است را گزارش داده‌اند [۱۰].



شکل ۲ ویژگی‌های زیستی داربست ایده‌آل [۱۵].



شکل ۱ سه ضلع اصلی مهندسی بافت [۱۱].

به‌عنوان مثال، سلول‌های بنیادی مزانشیمی در مواد سخت‌تر رشد می‌کنند؛ در حالی که سلول‌های بنیادی عصبی در مواد با مدول پایین تمایز یافته و شکوفا می‌شوند [۱۳]. داربست‌های مورد استفاده برای مهندسی دریچه قلب به دلیل تماس مستقیم با خون با سایر داربست‌ها متفاوت است. از لحظه کاشت سازه در قلب، باید بتواند جریان قلب و فشار هیدرودینامیک مشخص را تحمل کند. علاوه بر این، سازه همچنین باید در برابر ترومبوز و کلسیفیکاسیون مقاوم باشد. در مورد داربست‌هایی که برای مهندسی بافت استخوان استفاده می‌شود، پارامترهای خاصی مانند توانایی تحمل وزن در طول دوره ترمیم، اتصال سلولی، عدم واکنش التهابی و سمیت، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری باید در نظر گرفته شود.

۳-۱ ویژگی‌های ساختاری

داربست‌ها باید فضای کافی برای تشکیل بافت را در اختیار سلول‌ها قرار دهند. برای انتقال مواد مورد نیاز سلول این ساختارها باید تخلخل توأم با استحکام کافی داشته باشند. همچنین سرعت تخریب آن‌ها باید با سرعت تشکیل بافت جدید متناسب باشد [۱۴].

۳-۲ ویژگی‌های زیستی

داربست باید دارای تعدادی خاصیت زیستی باشد که در شکل ۲ نشان داده شده است، از جمله غیرسمی بودن و زیست‌سازگاری. این ویژگی‌ها به داربست‌ها اجازه می‌دهد تا به‌طور هم‌زمان تشکیل بافت‌های جدید را تقویت کنند؛ در حالی که تحت تخریب قرار می‌گیرد، بدون تداخل با سایر عملکردهای سلولی فعالیت می‌کند [۱۵].

۳-۳ ویژگی‌های زیستی

داربست‌ها باید با بدن موجود زنده تعامل داشته باشند و برای فرایندهای سلولی آسیبی ایجاد نکنند. سه ویژگی کمک

۲ مهندسی بافت (Tissue Engineering)

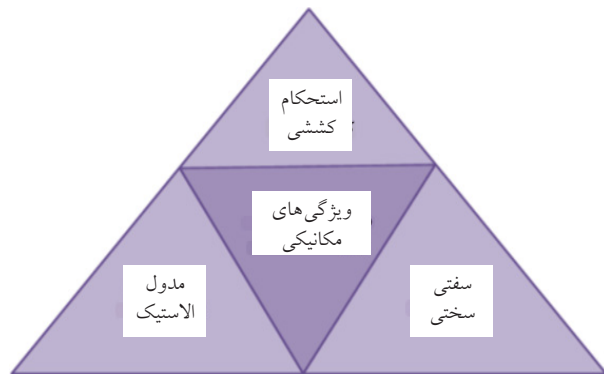
ترمیم یا بازسازی کامل بافت‌ها یا اندام‌های آسیب‌دیده و بازیابی عملکرد آن‌ها آرزوی انسان بوده است. به نظر می‌رسد ظهور مهندسی بافت و پزشکی بازساختی (TERM) (Tissue Engineering and Regenerative Medicine) امکان را فراهم می‌سازد. مهندسی بافت سلول‌ها، داربست‌ها و عوامل رشد را برای بازسازی بافت‌ها یا جایگزینی بافت‌های آسیب‌دیده یا بیمار ترکیب می‌کند. در حالی که پزشکی بازساختی، مهندسی بافت را با سایر راهبردها، از جمله درمان مبتنی بر سلول، ژن‌درمانی و تعدیل ایمنی ترکیب می‌کند تا بازسازی بافت/ارگان را در داخل بدن القا کند [۱۱]. مهندسی بافت و پزشکی بازساختی علمی چندرشته‌ای است و علوم پایه مانند علم مواد، زیست‌مکانیک، زیست‌شناسی سلولی و علوم پزشکی را برای تحقق بخشیدن به ترمیم یا بازسازی عملکردی بافت/ارگان ترکیب می‌کند. با تشدید روند پیری جمعیت جهان، تقاضای فزاینده‌ای برای جایگزینی اعضای بدن وجود دارد. پزشکی بازساختی پتانسیل پاسخگویی به نیازهای آینده بیماران را دارد و هدف آن ایجاد مجموعه سلول/مواد زیستی سه‌بعدی است که عملکردی مشابه بافت/اندام زنده دارد و ممکن است برای ترمیم یا بازسازی بافت/اندام آسیب‌دیده استفاده شود. نیاز اساسی این مجموعه این است که بتواند از رشد سلولی، انتقال مواد غذایی و مواد زائد و تبادل گاز پشتیبانی کند [۱۲].

۳ ویژگی‌های داربست ایده‌آل

ویژگی‌های هر داربست بر اساس نوع بافتی که قرار است در آن رشد کند، تعیین می‌شود. به‌عنوان مثال، داربست پلیمری سفت و سخت برای بافت‌های سخت مانند استخوان مورد نیاز است، در حالی که داربست پلیمری انعطاف‌پذیر برای بافت‌های نرم مانند اعصاب و داربست پلیمری انعطاف‌پذیر برای بافت‌های انعطاف‌پذیر مانند پوست یا عروق خونی مورد نیاز است. دیدن تأثیر این خواص مواد بر سلول‌ها جالب است.



شکل ۴ روش های استریل کردن داربست ها [۱۸].



شکل ۳ خواص مکانیکی داربست ایده آل [۱۷].

شکل و حمایت مکانیکی برای بافت آسیب دیده و حفظ استحکام بافت مهندسی شده. ج) برهم کنش فعال با سلول ها برای تسهیل فرایندهای مختلف از جمله تکثیر و تمایز. پ) منبع ذخیره و ناقلی برای فاکتورهای رشد و فراهم کردن حجم کافی برای تشکیل رگ های خونی و شکل گیری بافت [۱۹].

۴ مواد مورد استفاده در ساخت داربست

ویژگی های هر داربست توسط روش و مواد به کاررفته برای تولید آن تعیین می شود. پیش نیازهای انتخاب مواد برای ساخت داربست کاربردهای زیست پزشکی به طور خاص حول شکل و ساختار، وزن مولکولی، شیمی مواد، انرژی سطحی، حلالیت، روان بودن، آب گرایی، آب دوستی، فرسایش و تخریب متمرکز هستند. پلیمرها، سرامیک ها، شیشه ها، فلزات، آلیاژها و کامپوزیت های آن ها از جمله موادی هستند که اخیراً به دلیل ویژگی های متمایزشان توجه زیادی را به خود جلب کرده اند.

۴-۱ پلیمرها

یکی از پرکاربردترین مواد زیستی داربست، پلیمرها و کامپوزیت های آن ها هستند. این پلیمرها به داشتن پایداری عالی در تولید، زیست سازگاری، پاسخ ضد حساسیت، واکنش های آنزیمی مطلوب، نسبت سطح به حجم بالا، تخلخل بالا با اندازه منافذ بسیار کوچک برای اجازه رشد سلولی و انتقال مواد مغذی، نرخ های تجزیه زیستی کنترل شده و خواص مکانیکی مناسب برای ساخت داربست شناخته شده اند. انواع اولیه پلیمرها که به عنوان مواد زیستی مورد استفاده قرار می گیرند شامل پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای زیست تخریب پذیر مصنوعی و پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر مصنوعی هستند. این مواد می توانند ECM سلول ها را شبیه سازی کنند و رفتار زیستی آن ها را هم در شرایط *in vitro* و هم *in vivo* افزایش دهند. پلیمرهای طبیعی

می کنند داربست و بدن موجود زنده ارتباط بهتری برقرار کنند. «زیست سازگاری» (Biocompatibility)، «زیست فعالی» (Bioactivity)، «زیست تخریب پذیری» (Biodegradable) [۱۶].

۳-۴ ویژگی های مکانیکی داربست

داربست ها در بافت های آسیب دیده، حمایت مکانیکی فراهم و به پایداری شکل بافت کمک می کنند. حمایت مکانیکی از آسیب بیشتر بافت جلوگیری می کند. همچنین داربست با حفظ شکل بافت به حفظ عملکرد اندام کمک می کند [۱۷]. مقاومت در برابر فشار و ضربه، خاصیت کشسانی و استحکام داربست باید تا حد زیادی مشابه بافت طبیعی باشد (شکل ۳).

۳-۵ زیست تخریب پذیری و ضد عفونی کردن

زیست تخریب پذیری داربست برای جایگزینی ساختار کاشته شده با ماتریس خارج سلولی (ECM) بدن ضروری است. هدف این است که اجازه دهیم سلول ها با گذشت زمان رشد کنند و داربست یا سازه را جایگزین کنند. مواد داربست باید بتواند پارامترهای ضد عفونی کردن را تحمل کند و برای جلوگیری از عفونت باید به درستی ضد عفونی شوند [۱۸]. روش های مختلف مورد استفاده برای ضد عفونی کردن داربست ها در شکل ۴ نشان داده شده است.

۳-۶ وظایف داربست

«داربست ها» (Scaffolds) ساختارهایی هستند که شرایطی شبیه به ماتریس خارج سلولی داخل بدن را برای تکثیر، رشد و اتصالات سلول ها در محیط آزمایشگاهی فراهم می کنند. وظایف این ساختار به شرح زیر است:
الف) فراهم کردن محیطی برای اتصال، مهاجرت، رشد و «تمایز» (Differentiation) سلول ها در «شرایط آزمایشگاهی» (*in vitro*) و «محیط داخلی بدن» (*in vivo*). ب) فراهم کردن

این رو داربست‌های هیبریدی متشکل از کامپوزیت‌های معدنی-آلی برای استفاده در بازسازی بافت استخوان توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۴]. مهم‌ترین آن‌ها شامل کامپوزیت آهن-آهن، سرامیک-سرامیک، آهن-پلیمر، سرامیک-پلیمر و دیگر کامپوزیت‌ها هستند.

۵ روش‌های ساخت داربست

۵-۱ نمونه‌سازی سریع

نمونه‌سازی سریع، مجموعه‌ای از روش‌ها است که به وسیله پلیمرها و از روی الگوی رایانه‌ای، داربست سه‌بعدی را لایه‌لایه چاپ می‌کند. برخلاف روش‌های سنتی، ماده کمتری مصرف می‌شود و هدررفت کمتری هم داریم. اما ساختارهایی با صحت، دقت و تکرارپذیری طراحی می‌شود. جوهر در این نوع چاپ، پلیمرهای بی‌شکل یا بلوری شده از جمله پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، پلی‌لاکتیک کو-گلیکولیک اسید (PLGA) و پلی‌وینیل الکل (PVA) است [۲۵].

۵-۲ چرخش یا الکتروریسی

«الکتروریسی» (Electrospinning) یکی از پرطرفدارترین روش‌های ساخت داربست‌های مهندسی بافت است [۲۶]. در این روش به کمک محلول پلیمر (سنتزی یا طبیعی) و میدان الکتریکی داربست‌هایی با الیاف نانومتری یا میکرونی با طول چندمتری ساخته می‌شود که ساختاری «توری شکل» (Mesh-work) دارند. تخلخل و قطر الیاف در این روش با تغییر عوامل زیر کنترل می‌شود. غلظت پلیمر، ولتاژ میدان الکتریکی، فاصله بین افشانک و صفحه جمع‌کننده.

۵-۳ «خودگردایش» (Self-assembly)

به معنی قرار گرفتن اجزای سازنده ساختار بدون حضور الگوی آماده و به کمک نیروهای بین‌مولکولی فاصله‌کوتاه از جمله

مانند کلاژن، ژلاتین، پلی‌ساکاریدها، کیتین، پلی‌نوکلوتیدها (DNA, RNA) و پلیمرهای سنتزی مانند پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌گلیکواسید، (PLA, PGA, PGLA, PCL, PHB) و دیگر پلیمرها در ساخت داربست استفاده می‌شوند [۲۰].

۴-۲ سرامیک‌ها

سرامیک‌های مورد استفاده برای توسعه داربست را می‌توان بر اساس تعامل آن‌ها با بافت‌های محل کاشت به سرامیک زیست‌خنتی و زیست‌فعال طبقه‌بندی کرد. به عنوان مثال جدول ۱ نشان می‌دهد که داربست‌های مبتنی بر سرامیک زیست‌خنتی ماهیت خنتی دارند و به‌طور فعال با سلول‌ها و بافت‌ها تعامل ندارند، در حالی که داربست‌های مبتنی بر سرامیک زیست‌فعال توانایی ادغام با مولکول‌های زیستی، سلول‌ها و بافت‌ها را دارند. مانند هیدروکسی‌آپاتیت، زیست‌شیشه، تری‌کلسیم فسفات، کلسیم سیلیکات، آلومینا، زیرکونیا، شیشه [۲۱].

۴-۳ فلزات و آلیاژها

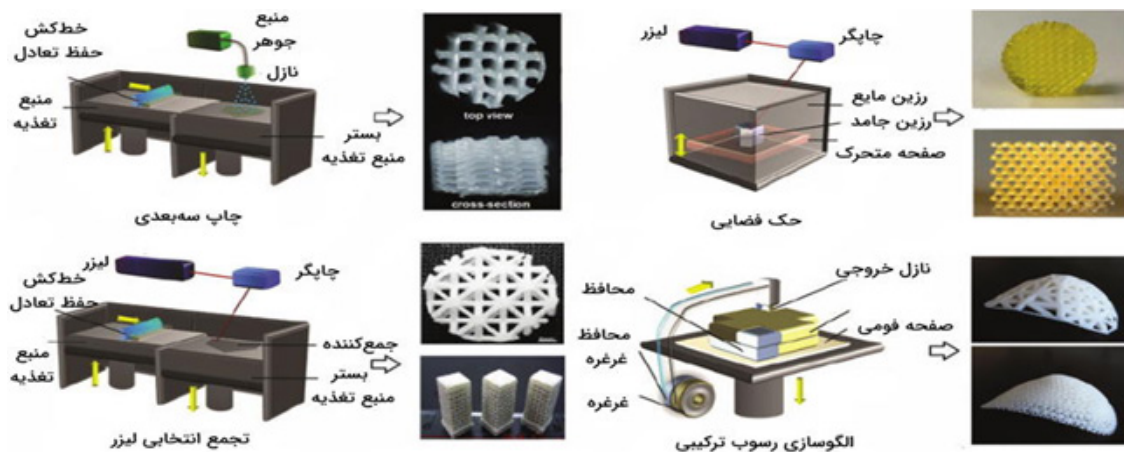
ویژگی‌های این دسته شامل جذب زیستی، زیست‌تخریب‌پذیری، کیفیت مکانیکی قابل قبول، واکنش‌های غیرالتهابی و پشتیبانی از فعال‌سازی سلول‌های استخوانی در فلزات و آلیاژها است. از آلیاژهای تیتانیوم نیز برای طراحی داربست‌هایی با تخلخل به هم پیوسته به عنوان پروتز استفاده می‌شود [۲۲]. در مطالعه دیگری، لیانگ و همکارانش داربست چاپ سه‌بعدی متشکل از تیتانیوم و نیوبیم با استفاده از ذوب لیزری انتخابی ساختند [۲۳]. از مهم‌ترین فلزات می‌توان به آهن، منیزیم، منگنز، کلسیم و آلیاژ تیتانیوم اشاره کرد.

۴-۴ کامپوزیت‌ها

محققان به مواد کامپوزیتی علاقه‌مند هستند، زیرا توانایی ایجاد مواد جدیدی را دارند که بهترین کیفیت‌های دو یا چند جزء را با هم ترکیب می‌کند. ترکیب دو یا چند ماده برای جبران معایب مواد تک‌جزئی است. استخوان طبیعی ترکیبی زیستی است، از

جدول ۱ انواع سرامیک در ساخت داربست [۲۱].

داربست سرامیکی زیست‌فعال	هیدروکسی‌آپاتیت	رد تسم فسفات	سایکات کلسیم	عکس‌های بیواکتیو مزبور	۱۳-۰۳ نشیننه بیواکتیو
داربست سرامیکی بیواتر	آلومینا	آلومینا / بیوروسلیکات	نشیننه	آلومینا/SiC	زیرکونیا
خواص	بهبود خواص مکانیکی	زیست فعالی خوب	زیست سازگاری	تنزل	افزایش



شکل ۵ چهار روش نمونه سازی سریع [۲۵].

در این روش یک دست نیست. ارتباط بین منافذ در این روش کم است. خواص مکانیکی لازم برای بافت های تحت فشار را ندارند.

۵-۵ خشک شدن انجمادی

در این روش به وسیله انجماد و تصعید، از محلول آبی یا آلی پلیمر، داربست هایی با تخلخل زیاد ساخته می شود. این روش برای استفاده از پلیمرهای حساس به دمای بالا و برای صفحات داربست سه بعدی مناسب است. ساختار داربست به وسیله تغییر در پارامترهایی مانند وزن مولکولی پلیمر، غلظت پلیمر، نوع حلال، گرانیوی محلول پلیمر و دیگر عوامل کنترل می شود [۲۹].

۵-۶ جدایی فاز

این فرایند شامل مراحل مختلف است. با کاهش دمای مواد معمولاً خام (ماده ای پلیمری که در حلال مناسب انحلال پیدا کرده است) ژل به وجود می آید. ژل تولید شده را در حلال دیگری غوطه ور می کنند که باعث جدایی ژل از حلال ابتدایی و جدایش بین دو فاز می شود. ژل از حلال استخراج شده، پس از انجماد و خشک کردن، نانوالیاف متخلخل به وجود می آید. منافذ داربست ها در این روش، در مسیرهای خروجی حلال به وجود می آیند. به همین دلیل ارتباط داخلی آنها حفظ می شود و آنها را به یکی از گزینه های مناسب برای مهندسی بافت تبدیل خواهد کرد [۳۰].

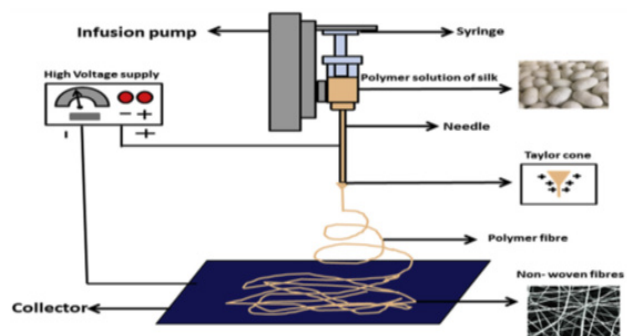
۵-۷ کفزایی گازی

کفزایی گازی بدون دخالت حلال و با استفاده از اثر گسترش گاز، داربست هایی با تخلخل زیاد می سازد. دی اکسید کربن گازی ایمن، قابل استفاده مجدد و از نظر هزینه به صرفه است

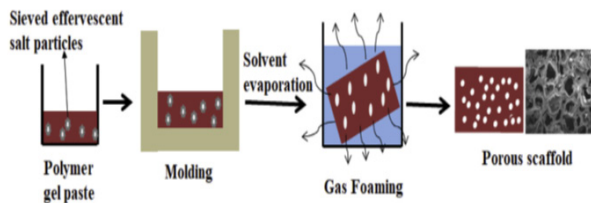
نیروهای غیرکوالانسی، واندروالسی و همچنین برهم کنش های یونی، آب گریز و مغناطیسی است. استفاده از این روش مزایای زیادی دارد. الف) خاصیت خودترمیمی، این داربست ها را برای استفاده در محیط های با فشار بالا مناسب می کند. ب) می توان مولکول ها را به صورت هیدروژل به بیمار تزریق کرد تا داربست در داخل بدن ساخته شود. ج) ساختار داربست را در سطح مولکولی کنترل کرد؛ به طوری که بیشترین شباهت را به ساختار بدن داشته باشد [۲۷].

۵-۴ قالب گیری حلال یا تصفیه مواد تخلخل ساز

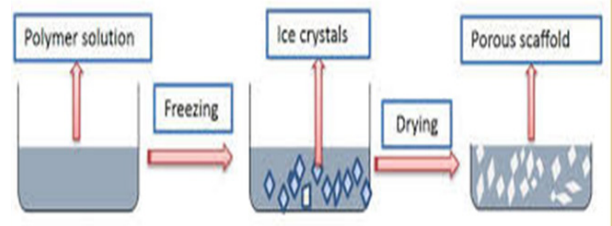
قالب گیری محلول (SCPL) یکی از روش های ساده و کم هزینه برای ساخت داربست های با تخلخل زیاد است. در این روش ماده ای جامد، مایع یا گاز در محلول پلیمری پخش می شود و با تصعید، تبخیر یا ذوب آن، منافذی در پلیمر شکل گرفته به جا می ماند. به کمک این روش می توان داربست هایی با تخلخل ۹۰٪ و منافذی با بیشترین قطر ۵۰۰ میکرومتر ساخت [۲۸]. از معایب این روش می توان به این موارد اشاره کرد: شکل و اندازه منافذ



شکل ۶ مراحل ریسندگی الکتریکی [۲۶].



شکل ۹ کف‌زایی گازی در ساخت داربست [۳۰].



شکل ۷ خشک‌شدن انجمادی [۲۹].

متوالی با استفاده از مواد قابل پخت با اشعه فرابنفش (UV) در لایه‌های نازک بالای یکدیگر است. سامانه (SLA) دارای چهار جزء اصلی است. الف) مخزن حاوی رزین مایع حساس به نور. ب) سامانه آینه پویا. ج) سکوی ساخت موبایل. د) لیزر UV برای تابش رزین [۳۲].

که در این مورد کاربرد دارد. پلیمر با گاز دی‌اکسید کربن (CO_2) فشار بالا، اشباع می‌شود. با کاهش کنترل‌شده فشار، مولکول‌های (CO_2) کنار هم قرار می‌گیرند و حباب تشکیل می‌دهند. حباب‌ها خارج می‌شوند و داربست متخلخل تشکیل می‌شود [۳۰].

۵-۸ ریخته‌گری حلال و شستشوی ذرات

ریخته‌گری حلال روشی است که شامل انحلال پلیمر در حلال مناسب است. به دنبال آن نمکی نامحلول اضافه می‌شود. سپس حلال با تبخیر حذف می‌شود و در نتیجه کامپوزیت پلیمر نمکی ایجاد می‌شود که در آب غوطه‌ور می‌شود تا پس از شستشوی نمک، ساختاری بسیار متخلخل به دست آید [۳۰].

۵-۱۱ مدل‌سازی رسوب ذوب‌شده

Fused deposition modeling (FDM)

مدلسازی رسوب جوش داده شده (FDM)، یا ساخت رشته های ذوب شده (FFF)، یک فرایند تولید افزودنی است که متعلق به خانواده اکستروژن مواد است. در FDM، یک شی با رسوب مواد انتخابی ذوب شده در یک مسیر از پیش تعیین شده لایه به لایه ساخته می‌شود. با استفاده از ساخت به کمک رایانه (CAM) و طراحی به کمک رایانه (CAD) این مراحل انجام می‌شوند. (computer-assisted manufacturing, CAM) (and computer-assisted design, CAD) [۳۲].

۵-۹ سل-ژل

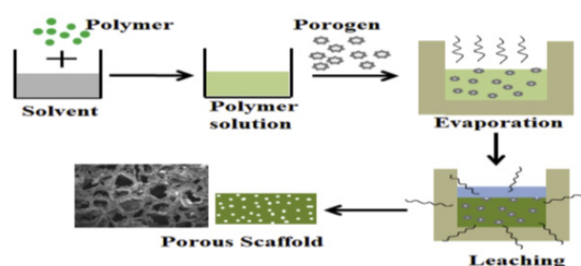
روش سل-ژل شامل پلیمری‌شدن آلکوکسیدهای فلزی است. این امر با تشکیل سل پس از افزودن ماده سطح‌فعال به دست می‌آید که به دنبال آن تراکم و ژل ایجاد می‌شود. این روش برای توسعه داربست‌های شیشه‌ای یا سرامیکی در طیف گسترده‌ای از پیکربندی‌ها مانند الیاف سرامیکی، پوشش لایه نازک، شیشه و ... مناسب است [۳۱].

۱۲-۵ تفجوشی لیزری انتخابی Selective laser sintering (SLS)

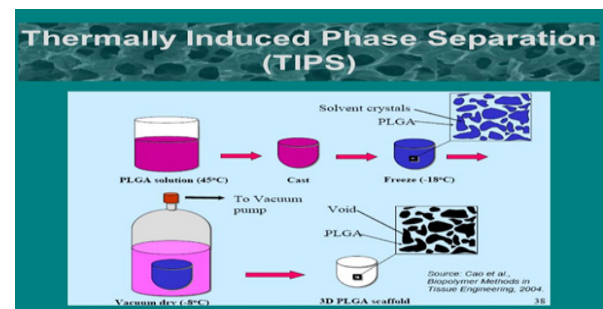
از لیزرهای پر قدرت استفاده می‌کنند تا ذرات پودر را به لایه‌های نازکی که توسط مدل سه‌بعدی تعریف شده‌اند تفجوشی کنند. این ترکیب با نیروهای تفجوشی و تراکم کم باعث

۵-۱۰ استریولیتوگرافی (SLA) (Stereolithography)

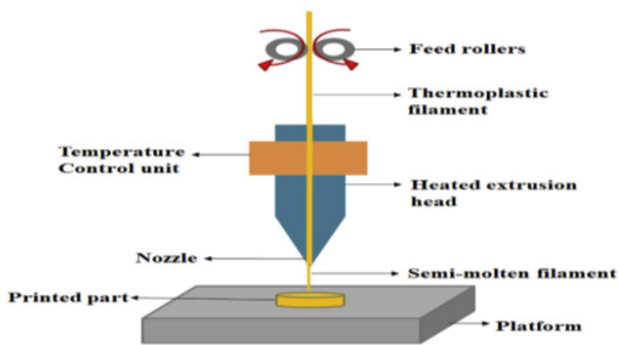
(SLA) روشی است که شامل ساخت جسم جامد با چاپ



شکل ۱۰ مراحل ریخته‌گری حلال در ساخت داربست [۳۰].



شکل ۸ مراحل جدایی فاز [۳۰].



شکل ۱۳ مراحل ساخت داربست [۳۲].

بر این مشکل، اتصال متقابل ساختارها پس از اتمام چاپ است [۳۳].

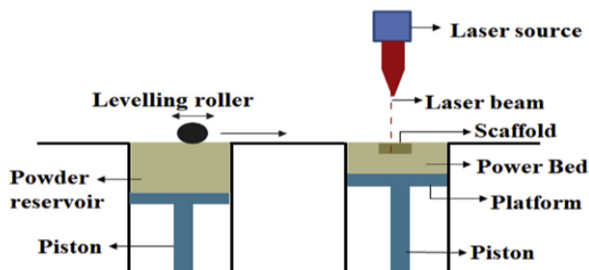
۵-۱۵ نوشتن سلولی مستقیم (Direct Cell Writing)

سامانه چاپ سه بعدی مبتنی بر اکستروژن، مواد رشته‌ای پیوسته شامل سلول‌ها، پلیمرها یا سایر مواد موجود در هیدروژل را با استفاده از افشانک میکرو برای ساخت ساختارهای دوبعدی یا سه بعدی توزیع می‌کند. هنگامی که الگوهای دوبعدی چاپ می‌شوند، هیدروژل‌ها به صورت شیمیایی یا فیزیکی جامد می‌شوند و سپس ساختار سه بعدی از انباشته شدن لایه به لایه الگوهای دوبعدی تولید می‌شود [۳۳].

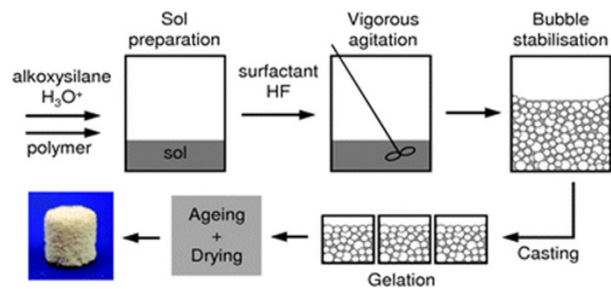
۵-۱۶ ذوب لیزری انتخابی

Selective Laser Melting

لیزر در (SLM) انرژی بالاتری دارد بنابراین پودر را کاملاً ذوب می‌کند و برای تهیه داربست‌های متشکل از آلیاژها و فلزات با نقطه ذوب بالا استفاده می‌شود. از آنجایی که دمای تف‌جوشی بالا است، برای جلوگیری از اکسید شدن فلز، فرایند باید در



شکل ۱۴ مراحل SLS در داربست مهندسی بافت [۳۲].



شکل ۱۱ مراحل سل-ژل [۳۱].

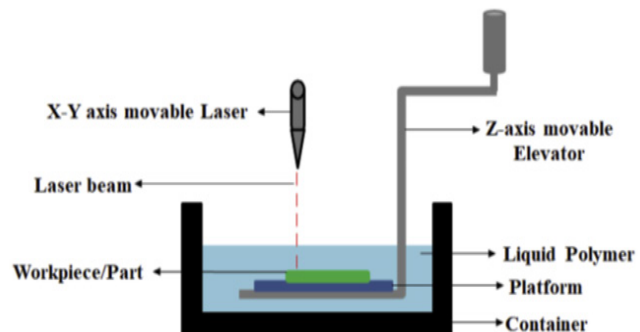
تولید ساختارهایی با تخلخل داخلی خوب می‌شود که برای استفاده به عنوان داربست استخوانی مناسب هستند. ساختارهای تولیدشده از پودر پس از تکمیل فرایند پخت از طریق نیروهای فشرده سازی کم حفظ می‌شوند [۳۲].

۵-۱۳ روش جت کردن حامل (Binder Jetting Technique)

فرایند با توزیع ماده پودری بر روی سکویی به شکل لایه شروع می‌شود. سپس با استفاده از هدای چاپ جوهرافشان، عوامل اتصال دهنده مانند قطرات مایع روی لایه پودری ریخته می‌شوند که منجر به اتصال ذرات پودر می‌شود. پس از پایین آمدن سکو، لایه بعدی پودر و سپس ماده اتصال دهنده رسوب می‌شود [۳۲].

۵-۱۴ چاپ جوهرافشان (Inkjet Printing)

چاپ جوهرافشان روشی غیرتماسی است که برای ساخت ساختارهای دوبعدی و سه بعدی با لایه بندی قطرات جوهر بر روی بستر استفاده می‌شود. رزولوشن این روش بر حسب میکرومتر برای رسوب سلول‌ها و جوهرهای مختلف است و با طیف وسیعی از جوهرها نیز سازگار است. این روش دارای اشکالی است که افشانک سر چاپگر مکرراً مسدود می‌شود و مواد قابل چاپ دسترسی محدودی پیدا می‌کنند. راه حل غلبه



شکل ۱۲ مراحل SLA در ساخت داربست [۳۲].

سکوی توزیع مواد با تیغه پوشش مجدد روی سکوی ساخت اعمال می‌شود و حرکت می‌کند. پرتو لیزر متمرکز تا حدی پودر فلز را ذوب می‌کند و سپس به قسمت جامد تبدیل می‌شود [۳۴].

۶ سلول‌ها و مهندسی بافت

داربست‌ها باید برای رشد، تکثیر و تمایز سلول‌های گرفته شده از بدن «خود فرد» (Autogenic)، «انسان دیگر» (Allogen-) یا سلول‌های گرفته‌شده از «گونه‌های دیگر» (Xenogenic) در محیط آزمایشگاهی و بدن انسان سازگار باشد. از دو دسته سلول در مهندسی بافت استفاده می‌شود: سلول‌های فرد بیمار: در این روش از سلول‌های بالغ استفاده می‌شود. سلول‌های بالغ فرد فقط رشد می‌کنند و تکثیر می‌شوند. این سلول‌ها، توانایی تمایز ندارند. سلول‌های بنیادی: سلول‌های بنیادی سلول‌های تمایز نیافته‌ای هستند که می‌توانند با توجه به نیاز بدن به سلول‌های تخصصی تبدیل شوند. سه دسته از سلول‌های بنیادی در مهندسی بافت استفاده می‌شود: سلول‌های بنیادی جنینی، سلول‌های بنیادی مزانشیمی در مغز استخوان و سلول‌های بنیادی مزانشیمی در نخاع.

۱-۶ سلول‌های بنیادی جنینی (Embryonic Stem Cells)

بلاستوسیست‌ها حاوی سلول‌های بنیادی هستند که پس از چند روز در رحم لانه‌گزینی می‌کنند و در واقع به دیواره رحم متصل می‌شوند. سلول‌های بنیادی جنینی از یک بلاستوسیست که سن آن ۴ تا ۵ روز است، به وجود می‌آیند [۳۵].

۲-۶ سلول‌های بنیادی مغز استخوان

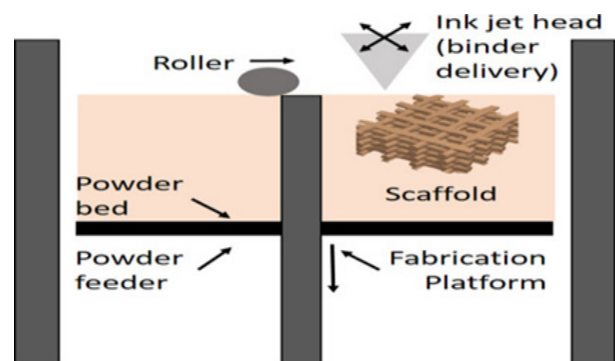
سلول‌های بنیادی مغز استخوان «چندتوان» (Multipotent) هستند و به رده‌های سلول‌های خونی و سلول‌های استخوانی و غضروفی تمایز پیدا می‌کنند [۳۵].

۳-۶ سلول‌های بنیادی نخاع

سلول‌های بنیادی نخاع مثل مغز استخوان سلول‌های چندتوان هستند. این سلول‌ها به سلول‌های چربی، استخوانی، کبدی و سلول‌های شبیه به نورون‌ها تمایز می‌یابند [۳۵].

۷- فاکتورهای رشد (Growth Factor)

فاکتورهای رشد مولکول‌های علائم قابل‌حلی هستند که پاسخ سلولی را طی چسبیدن به گیرنده‌های غشای سلول‌های هدف کنترل می‌کنند. این موارد در کنار سلول و داربست در مقایسه با داربست بدون فاکتورهای رشد، موجب بهبود بازسازی بافت



شکل ۱۵ روش بایندر جت در ساخت داربست [۳۲].

حضور گاز بی اثر انجام شود. (SLM) محدودیت‌های خاص خود را دارد، مانند قطعاتی که با استفاده از آن ساخته می‌شوند ممکن است گاهی اوقات به دلیل اتصال ناخواسته دارای نقطه ذوب فراتر از بالاترین دمای به‌کاررفته در این روش باشد که در نتیجه سطح ناهمواری ایجاد کنند [۳۳].

۵-۱۷ ذوب پرتو الکترونی (Electron Beam Melting (EBM))

منبع انرژی به‌عنوان (EBM) از پرتوهای الکترونی با سرعت بالا استفاده می‌کند. فرایند باید در خلأ انجام شود تا از اکسید شدن پودر فلز جلوگیری شود. (EBM) همچنین برای ایجاد داربست سه‌بعدی متشکل از تیتانیوم برای درمان نقص فک پایین موش استفاده شد. سنجش‌های درون بطنی روی موش‌ها میزان بهبودی خوبی نشان دادند [۳۴].

۵-۱۸ رسوب مستقیم انرژی

Direct Energy Deposition (DED)

با استفاده از دیدگاه انرژی، (DED) به دو دسته انرژی حرارتی و افشانه سرد دسته‌بندی می‌شود. این فناوری عمدتاً برای ساخت قطعات فلزی کاشتی‌ها استفاده می‌شود. فرایندهای مختلف (DED) عبارتند از: شکل‌دهی شبکه مهندسی‌شده با لیزر، تولید افزودنی پرتو الکترونی، روکش لیزری، تولید افزودنی سیم و قوس، سامانه‌های ترکیبی و چاپ ژول مبتنی بر سیم [۳۴].

۵-۱۹ نفجوشی مستقیم لیزری فلزات

Direct Metal Laser Sintering (DMLS)

(DMLS) با استفاده از دو روش بستر پودری و رسوب پودری اجرا می‌شود. در فرایند کاربرد، هر لایه پودری متفاوت است. در قسمت محفظه ساخت دستگاه، دو سکو وجود دارد، سکوی ساخت و سکوی توزیع مواد. لایه پودری جدید با استفاده از

شده و به رشد و تمایز سلول‌ها جهت می‌دهند.
فاکتورهای رشد پرکاربرد در مهندسی بافت:

فاکتور رشد PDGF: این مورد بر تکثیر سلول‌های اندوتلیال اثر می‌گذارد. قابلیت بارگذاری در داربست‌ها یا میکروکره‌ها و نانوذرات را داشته و برای رگ‌زایی و ترمیم زخم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۶].

فاکتور رشد FGF: بر تکثیر سلولی مؤثر است و در بازسازی استخوان و غضروف، رشد عصب، تکثیر سلول‌های اندوتلیال و رگ‌زایی در مهندسی بافت کاربرد دارد. از مثال‌های آن، کاربرد در هیدروژل‌ها، پلی‌لاکتیک گلابیکواسید (PLGA) و کلاژن اتصال عرضی شده است [۳۶].

فاکتور رشد VEGF: اثرگذاری آن روی تکثیر سلول‌های اندوتلیال است و وظیفه رگ‌زایی را به عهده دارد. به‌عنوان مثال در هیدروژل‌های آلژیناتی و میکروکره‌ها استفاده شده است [۳۷].

فاکتور رشد TGF- β : موجب تولید ماتریس خارج سلولی یا (ECM) می‌شود. کاربرد آن در مهندسی بافت استخوان و غضروف و تحریک سنتز (ECM) است. به‌عنوان مثال بارگذاری آن در پلی‌لاکتیک‌اسید (PLA) و کیتوسان انجام شده است [۳۷].

(فوق پارامغناطیس) ایجاد کند که در مقیاس میکرو یا ماکرو در دسترس نباشند [۳۹].
 از دیگر مزایای استفاده از فناوری نانو برای ساخت داربست می‌توان به افزایش سازگاری زیستی، بهبود هدایت تماس، کاهش اصطکاک و در نتیجه سایش برای کاربردهای مفصلی، کاهش نیاز به جراحی تجدید نظر، تغییر ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی داربست و ارتقای رشد بافت اطراف کاشتنه اشاره کرد [۴۰].

داربست‌های دقیق در مقیاس نانو را می‌توان به سه روش ساخت: ۱- اتم به اتم، مولکول به مولکول (این روش از بالا به پایین (Top-down) نامیده می‌شود. ۲- خودگردایش (Self-assembly) ۳- پایین به بالا (Bottom-up). بالا به پایین به معنای ساختن نانو دستگاه‌ها از سطح میکرو به سطح نانو است، به‌عنوان مثال، از بین بردن ذره ویروس برای تشکیل قفس ویروسی. در حالی که از پایین به بالا به معنای به‌دست آوردن نانو وسایلی است که در آن از اتم‌ها و مولکول‌های کوچک (در سطحی کوچکتر از سطح نانو) استفاده می‌شود، به‌عنوان مثال، ساختن معماری‌های ابر مولکولی از تک‌مولکول‌های کوچک، حتی تک‌اتم‌ها [۴۱].

۹ نتیجه‌گیری

الف) مهندسی بافت تلاش می‌کند با ترکیب زیست‌شناسی، مهندسی مواد و مدل‌سازی، داربست‌ها و بافت‌های مصنوعی بسازد. هدف مهندسی بافت کمک به بازسازی یا جایگزینی بافت آسیب‌دیده است. ساختارهای مهندسی بافت از سه جز سلول، داربست و مولکول‌های موردنیاز رشد سلول تشکیل می‌شود. دانشمندان تا به امروز نشان داده‌اند که از این روش می‌توان برای جایگزینی بخشی از بافت یا اندام کامل استفاده کرد و ممکن است این روش در آینده جایگزین پیوند عضو از انسان به انسان شود. مهندسی بافت و نانوپزشکی شاخه‌های جدیدی از فناوری هستند و ترکیبی از هر دو تأثیر مفیدی بر بخش سلامت دارند. نیاز شدیدی به سامانه‌های دارورسانی وجود دارد که بتوانند علایم‌های زیستی/عوامل رشد را از مواد زیستی و داربست‌های مهندسی بافت ارائه دهند. نانوفناوری در دارورسانی به چندین نانوحامل کمک کرده است که می‌توانند خواص بی‌نظیری در سامانه زیستی داشته باشند. سامانه‌های دارورسانی هوشمند (لیپوزوم‌ها، دندریمرها) که در ماتریس‌ها (داربست‌های پلیمری و هیدروژل‌ها) برای رویکردهای مهندسی بافت گنجانده شده‌اند، تحویل پایدار داروها از ماتریس‌های سه‌بعدی برای مهندسی بافت را نشان می‌دهند.
 ب) داربست‌ها به تقلید از ماتریس خارج سلولی (ECM) نیاز

۸ کاربرد فناوری نانو در مهندسی بافت

فناوری نانو می‌تواند طراحی و ساخت داربست‌های زیست‌سازگار در مقیاس نانو را کنترل کرده و آزادسازی مکانی-زمانی عوامل زیستی، شبیه ماتریس خارج سلولی را کنترل کند تا رفتارهای سلولی را هدایت کند و در نهایت منجر به ایجاد بافت‌های قابل کاشت شود. نانوپزشکی ممکن است به‌عنوان نظارت، تعمیر، ساخت و کنترل سامانه‌های زیستی انسان در سطح مولکولی با استفاده از نانودستگاه‌ها و نانوساختارهای مهندسی‌شده تعریف شود. نانوپزشکی، شاخه‌ای از فناوری نانو، با نانودستگاه‌های مهندسی‌شده، نانوساختارها و نفوذ در سامانه نانو تحویل در مقیاس نانو برای بهبود بیماری یا بازسازی بافت‌های آسیب‌دیده سروکار دارد.

با استفاده از فناوری نانو، داربست را می‌توان در سطوح مولکولی، اتمی و درشت‌مولکولی دستکاری کرد و ساختارهای توپولوژی و هندسی خاص در مقیاس ۱-۱۰۰ نانومتر ایجاد کرد [۳۸].

ایجاد داربست‌های مهندسی بافت در مقیاس نانو می‌تواند ویژگی‌های جدیدی مانند مکانیکی (قوی‌تر)، فیزیکی (سبک‌تر و متخلخل‌تر)، نوری (انتشار نوری قابل تنظیم)، رنگ، واکنش‌پذیری شیمیایی (فعال‌تر یا کمتر خورنده)، خواص الکترونیکی (رسانای الکتریکی بیشتر)، خواص مغناطیسی

داربست‌هایی با ویژگی‌های پیشرفته تولید شود. قوانین مربوط به کاربرد واقعی آن‌ها را می‌توان برای تسریع در افزایش مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی به بازار بهبود و تنظیم کرد. مطالعات آتی می‌تواند تنوع و کارکرد داربست‌ها را بهبود بخشد و کاربرد آن‌ها می‌تواند تحقیقات را در مهندسی بافت پیش ببرد.

دارند و زیست‌سازگاری خوبی دارند تا محیطی را فراهم کنند که به تثبیت بافت‌های آسیب‌دیده و تسهیل بازسازی سلول‌های جدید کمک کند. داشتن طیف وسیعی از خواص مکانیکی برای بازسازی بافت‌ها برای جلوگیری از محافظت از تنش مهم است. شناخت و درک بهتر از خواص آن‌ها باعث می‌شود تا

مراجع

1. Jayabalan M., Studies on Poly (Propylene Fumarate-Co-Caprolactone Diol), *International Journal of Biomaterials*, 12, 20-28, **2009**.
2. Rahmani Del Bakhshayesh A., Annabi N., Khalilov R., Akbarzadeh N., Samiei M., Recent Advances on Scaffold, *Cell Nanomed. Biotechnol*, 64, 691-705, **2018**.
3. Lange R., "D.A. Tirrell Designing Materials for Biology and Medicine, *Nature*, 24, 487-492, **2004**.
4. Knight R., Wilcox H., Korossis S., Fisher J., Ingham E., The Use of Acellular Matrices for the Tissue Engineering of Cardiac Valves, *Proc. IME H J. Med*, 222, 1, 129-143, **2008**.
5. Norouzi N., Soleimani M., Shabani I., Atyabi F., Ahvaz H., Rashidi A., Protein Encapsulated in Electrospun Nanofibrous Scaffolds for Tissue Engineering, *Polym. Int*, 62, 1250-1256, **2013**.
6. Wang F., Wang M., She Z., Fan K., Xu C., Chu B., Chen C., Shi S., Tan R., Collagen/Chitosan Based Two-Compartment and Bi-Functional Dermal Scaffolds for Skin, *Mater. Sci. Eng. C*, 52, 155-162, **2015**.
7. Zhong S.P., Zhang Y.Z., Lim C.T., Tissue Scaffolds for Skin Wound Healing and Dermal Reconstruction, *Wiley Interdiscipl. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol*, 2, 210-525, **2010**.
8. Nosrati H., Aramideh Kh., Nosrati R., Khodaei A., Banital-ebi-Dehkordi M., Nano Composite Scaffolds for Accelerating Chronic Wound Healing by Enhancing Angiogenesis, *J. Nanobiotechnol*, 19, 1-21, **2021**.
9. Negut I., Dorcioman G., Grumezescu V., Scaffolds for Wound Healing Applications, *Polymers*, 20, 9-12, 2020.
10. Jana S., Tefft B., Spoon J., Simari D.B., Scaffolds for Tissue Engineering of Cardiac Valves, *Acta Biomater*, 10, 2877-2893, **2014**.
11. Jana S., Tefft B.J., Spoon D.B., Simari R.D., "Scaffolds for Tissue Engineering of Cardiac Valves, *Acta Biomater*, 11, 2877-2893, **2018**.
12. Eltom A., Zhong G., Muhammad A., Scaffold Techniques and Designs in Tissue Engineering Functions and Purposes: A Review, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2, 25-36, **2020**.
13. Eltom A., Zhong G., Muhammad A., Scaffold Techniques and Designs in Tissue Engineering Functions and Purposes, *Advances in Materials Science and Engineering*, 25, 120-131, **2019**.
14. Sultana N., Mechanical and Biological Properties of Scaffold Materials, *In Functional 3D Tissue Eng. Scaffolds*, 12, 1-21, **2021**.
15. Sultana N., Mechanical and Biological Properties of Tissue Materials, *In Functional 3D Tissue Eng. Scaffolds*, Prairie View A&M University, USA, 1-21, **2018**.
16. Yang Y.L., Kaufman L. J., Motte S., Pore Size Variable Type I Collagen Gels and Their Interaction With Glioma Cells, *Biomaterials*, 21, 5676-5688, **2010**.
17. Brown B.N., Valentin J.E., Stewart-Akers A.M., McCabe G.P., Badylak S.F., Macrophage Phenotype and Remodeling Outcomes in Response to Biologic Scaffolds With and Without a Cellular Component, *Biomaterials*, 30, 1482-1491, **2017**.
18. Siritientong T., Srichana T., Aramwit P., The Effect of Sterilization Methods on the Physical Properties of Silk Sericin Scaffolds, *AAPS PharmSciTech*, 12, 771-781, **2017**.
19. Horakova J., Klicova M., Erben J., Klapstova A., Novotny V., Behalek L., Impact of Various Sterilization and Disinfection Techniques on Electrospun Poly-ε-Caprolactone, *ACS Omega*, 5, 8885-8892, **2020**.
20. Lopianiak I., Butruk-Raszeja B.A., Evaluation of Sterilization/Disinfection Methods of Fibrous Polyurethane Scaffolds Designed for Tissue Engineering Applications, *Int J. Mol. Sci*, 21, 80-92, **2020**.
21. Toth J.M., Anab H.S., Lim T.H., Ran Y., Weiss N.G., Lundberg W.R., Xu R.M., Lynch K.L., "Evaluation of Porous Biphasic Calcium Phosphate Ceramics for Anterior Cervical Interbody Fusion in a Caprine Model, *Spine*, 20, 2203-2210, **2013**.
22. Ribas R.G., Schatkoski V.M., Do Amaral Montanheiro T.L., De Menezes B.R., Stegemann C., Leite D.M., Thim G.P., Current Advances in Bone Tissue Engineering Concerning Ceramic and Bioglass Scaffolds: A Review, *Ceram. Int*, 17, 21051-21061, **2019**.
23. Nikolova M.P., Chavali M.S., Recent Advances in Biomaterials for 3D Scaffolds: A Review, *Bioact. Mater*, 4, 271-292, 2019.
24. Asadi N., Del Bakhshayesh A.R., Davaran S., Akbarzadeh A., Common Biocompatible Polymeric Materials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine, *Mater. Chem. Phys*, 24, 12-28, **2020**.
25. Yoon D.M., Fisher J.P., Natural and Synthetic Polymeric Scaffolds, *Biomedical Materials*, Springer Cham, Switzerland, 257-283, **2021**.
26. Ghassemi T., Shahroodi A., Ebrahimzadeh M.H., Mousavian A., Movaffagh J., Moradi A., "Current Concepts in Scaffolding for Bone Tissue Engineering, *Arch. Bone Joint Surg*,

- 2, 20-32, **2018**.
27. Soundarya S.P., Menon A.H., Chandran S.V., Selvamurugan N., Bone Tissue Engineering: Scaffold Preparation Using Chitosan and Other Biomaterials With Different Design and Fabrication Techniques, *J. Biol. Macromol*, 119, 1228-1239, **2018**.
28. Tonda-Turo C., Boffito M., Cassino C., Gentile P., Ciardelli G., Biomimetic Polyurethane-Based Fibrous Scaffolds, *Mater. Lett*, 16, 9-12, **2016**.
29. Asadi N., Alizadeh E., Salehi R., Khalandi B., Davaran S., Akbarzadeh A., Nano Composite Hydrogels for Cartilage Tissue Engineering: A Review, *Artif. Cell Nanomed. Biotechnol*, 46, 465-471, **2020**.
30. Matsuda S., Taniguchi N., Fujibayashi S., Takemoto M., Sasaki K., Otsuki B., Nakamura T., Matsushita T., Kokubo T., Effect of Pore Size on Bone Ingrowth Into Porous Titanium Implants Fabricated by Additive Manufacturing: An In-vivo Experiment., *Mater. Sci. Eng. C*, 59, 690-701, **2016**.
31. Raucci M.G., Guarino V., Ambrosio L., Hybrid Composite Scaffolds Prepared by Sol-Gel Method for Bone Regeneration, *Compos. Sci. Technol*, 70, 1861-1868, **2017**.
32. Yao H., Wang J., Mi S., Photo Processing for Biomedical Hydrogels Design and Functionality: A Review, *Polymers*, 10, 25-35, **2017**.
33. Akriti S., Jugal T., Punuri B., Babu J., Various Manufacturing Methods and Ideal Properties of Scaffolds for Tissue, *Smart Materials in Manufacturing*, 2, 22-32, **2023**.
34. Eldesouky I., Harrysson O., West H., Elhofy H., Electron Beam Melted Scaffolds for Orthopedic Applications, *Addit. Manuf*, 17, 169-175, **2019**.
35. Xie Y., Sutrisno L., Yoshitomi T., Kawazoe N., Yang Y., Chen G., Three Dimensional Culture and Chondrogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells in Interconnected Collagen Scaffolds, *Biomed. Mater*, 17, 34-43, **2022**.
36. Langer R., Tirrell D.A., Designing Materials for Biology and Medicine, *Nature*, 24, 487-492, **2015**.
37. Behraves E., Mikos A.G., Three-Dimensional Culture of Differentiating Marrow Stromal Osteoblasts in Biomimetic Poly (Propylene Fumarate-co-Ethylene Glycol), *J. Biomed. Mater*, 22, 698-706, **2018**.
38. Clements I.P., Kim Y.T., English A.W., Lu X., Chung A., Bellamkonda R.V., Thin Film Enhanced Nerve Guidance Channels for Peripheral Nerve Repair, *Biomaterials*, 23, 3834-3846, **2019**.
39. Mousa M., Evans N.D., Oreffo R.C., Dawson J., Clay Nanoparticles for Regenerative Medicine and Biomaterial Design: A Review of Clay Bioactivity, *Biomaterials*, 2, 25-36, **2017**.
40. Yadav V., Roy S., Singh P., Khan Z., Jaiswal A., 2D MoS₂ - Based Nano Materials for Therapeutic, Bioimaging, and Biosensing Applications, *Small*, 21, 27-40, **2019**.
41. Yang J., Yang YW., Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications, *Small*, 12, 21-36, **2020**.

واژه‌های کلیدی:

غشا،
نانوفاش،
فلزات سنگین،
حذف،
پساب

مروری بر پیشرفت‌های اخیر غشاهای مورد استفاده برای نانوفاش (NF) در حذف فلزات سنگین از پساب

فرزاد مهرجو*، امیر علم، محمدصابر باغخانی پور
تهران، دانشگاه علم و صنعت، مرکز پژوهش و فناوری علم و توسعه

چکیده ...

وجود یون‌های فلزات سنگین در پساب‌های آلوده تهدیدی جدی برای سلامت انسان بوده و دفع صحیح آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. استفاده از غشاهای نانوفاش (Nanofiltration) به دلیل عملکرد کارآمد، طراحی سازگار و مقرون به صرفه بودن، به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌های حذف یون فلزات سنگین از پساب مطرح شده است. غشاهای نانوفاش (NF) ایجادشده از مواد پیشرفته به دلیل توانایی آن‌ها در آلودگی پساب در شرایط مختلف به طور فزاینده‌ای محبوب شده‌اند. ثابت شده است که ویژگی‌های غشای نانوفاش (NF) برای حذف کارآمد یون‌های فلزات سنگین از پساب، روش‌های پلیمرشدن سطحی و پیوند، همراه با افزودن پرکننده‌های نانو، مؤثرترین روش‌های اصلاح هستند. این پژوهش مروری بر فرایندهای اصلاح و عملکرد غشای نانوفاش (NF) برای حذف فلزات سنگین از پساب و همچنین بررسی کاربرد این غشاها برای تصفیه پساب یون فلزات سنگین است. بازده تصفیه بسیار بالا، مانند ۹۹/۹۰٪، با استفاده از غشاهای متشکل از پلی‌وینیل‌آمین (Polyvinyl Amine) و گلووتارآلدئید (Glutaraldehyde) برای حذف کروم سه ظرفیتی از پساب به دست آمده است. با این حال، غشاهای نانوفاش (NF) دارای معایب خاصی از جمله رسوب غشا هستند که تمیز کردن مکرر غشا بر طول عمر آن تأثیر می‌گذارد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Elmotosee@iust.ac.ir

۱ مقدمه

ریزصافش (Microfiltration)، نانوصافش (NF)، فراصافش (Ultrafiltration) و اسمز معکوس (Reverse Osmosis) چهار طبقه‌بندی از غشاهای هستند که برای فناوری‌های مبتنی بر غشا استفاده می‌شوند [۱۶]. با این حال، اسمز معکوس (RO) و نانوصافش (NF) به مناسب‌ترین فناوری‌ها برای تصفیه آب و نمک‌زدایی تبدیل شده‌اند [۱۹-۱۷].

نانوصافش (NF) روش جداسازی مبتنی بر غشا است که از فشار هیدرواستاتیکی برای انتقال مولکول‌ها در میان غشاهای نیمه‌تراوا استفاده می‌کند (شکل ۱). این روش به املاح و حلال‌هایی با وزن مولکولی کم اجازه می‌دهد تا در غشا حرکت کنند، درحالی‌که مولکول‌های بزرگ‌تر به دام افتاده‌اند. غشاهای نانوصافش (NF) دارای آستانه وزن مولکولی در حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ دالتون، قطر منافذ بین ۰/۵ تا ۲ نانومتر و نیاز به فشار کاری در محدوده ۱۰ تا ۵۰ بار دارند. آن‌ها ظرفیت نگهداری گونه‌های خنثی با وزن مولکولی بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ گرم بر مول را دارند و یون‌های معدنی را از طریق ترکیبی از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین غشای باردار و یون‌ها دفع می‌کنند [۹]. نانوصافش (NF) چندین مزیت را نسبت به سایر فناوری‌های غشایی از جمله دفع قوی‌تر یون‌های شار و دو ظرفیتی بالاتر، کاهش مصرف انرژی و فشار کاری پایین‌تر را فراهم می‌کند. این امر آن را به فناوری امیدوارکننده‌ای برای حذف روغن و گریس، ذرات معلق، فلزات سنگین، رنگ‌ها و سایر مواد شیمیایی از پساب‌های صنعتی و آب آشامیدنی تبدیل کرده است [۱۰]. غشاهای نانوصافش (NF) را می‌توان با اصلاح

منابع آب سطحی و زیرزمینی به دلیل یون‌های فلزات سنگین موجود در تخلیه‌های صنایع مختلف در معرض تخریب و آلودگی قرار دارند. اثرات مضر یون‌های فلزات سنگین بر سلامت انسان مستلزم حذف کامل آن‌ها از پساب‌های مختلف با استفاده از فناوری‌های پیشرفته تصفیه است [۱]. فرایندهای تولید کالاهای مختلف مانند رنگ، باتری خودرو، رنگدانه‌ها و کودها عمدتاً منجر به آلودگی منابع آب می‌شوند [۲]. قرار گرفتن بیش از حد در معرض یون‌های فلزات سنگین می‌تواند باعث ایجاد بیماری‌های مزمن در انسان و حیوانات شود [۳]. جدول ۱ برخی از فلزات سنگین موجود در پساب، اثرات آن‌ها بر سلامت انسان [۴] و غلظت مجاز آن‌ها در پساب طبق NTPA 001/2002 [۳] را نشان می‌دهد. روش‌های مرسوم برای تصفیه پساب آلوده به یون‌های فلزات سنگین شامل تصفیه الکتروشیمیایی، شناورسازی، تبادل یونی و رسوب شیمیایی است [۶]. هر روش محدودیت‌های خاص خود را دارد؛ از جمله می‌توان به تشکیل مقدار زیادی لجن در رویکرد رسوب شیمیایی [۵]، بازده تصفیه پایین، هزینه رزین بالا و مشکلات در بازسازی رزین مصرف‌شده در فرایند تبادل یونی را اشاره کرد. در حال حاضر، فناوری مبتنی بر غشا به‌عنوان روشی مؤثر و مقیاس‌پذیر برای حذف یون‌های فلزات سنگین موجود در پساب در نظر گرفته شده است. متداول‌ترین مواد غشایی مورد استفاده، مواد پلیمری، سرامیکی و ترکیبی هستند. اما استفاده از غشاهای پلیمری به دلیل سهولت کار، نرخ گزینش‌پذیری عالی و اصلاح سطح، انتخاب ارجح است [۷].

جدول ۱ اندام‌ها و سامانه‌های اصلی انسان تحت تأثیر یون‌های فلزات سنگین موجود در پساب و مقادیر مجاز طبق NTPA 001/2002 [۵].

غلظت مجاز (mg/dm ³)	تأثیرات بر اندام‌ها و سامانه‌های اصلی	فلزات سنگین	ردیف
۰/۰۵	سامانه‌های تولیدمثل، قلبی عروقی و ایمنی، کلیه‌ها، کبد، مغز و ریه‌ها	جیوه (Hg ²⁺)	۱
۰/۱	دستگاه گوارش و تناسلی، چشایی، مغز، پانکراس، کلیه‌ها، کبد، پوست و ریه‌ها	کروم (Cr ⁶⁺ , Cr ³⁺)	۲
۰/۲	سامانه ایمنی و قلبی عروقی، مغز، کلیه‌ها، ریه‌ها، استخوان و کبد	کادمیم (Cd ²⁺)	۳
۰/۵	پوست و معده	روی (Zn ²⁺)	۴
۰/۱	سامانه ایمنی، غدد درون‌ریز، سامانه سوخت و ساز و قلبی عروقی، مغز، کلیه‌ها، پوست و ریه‌ها	آرسنیک (As ⁺)	۵
۰/۵	دستگاه گوارش، پوست، کلیه‌ها و ریه‌ها	نیکل (Ni ²⁺)	۶
۰/۱	سامانه ایمنی، خونی و دستگاه گوارش، ریه‌ها، کلیه‌ها، قریه، کبد و مغز	مس (Cu ²⁺)	۷
۱	دستگاه تنفسی و مغز	منگنز (Mn ²⁺)	۸
۰/۲	سامانه قلبی عروقی، ایمنی بدن، خون‌سازی، ریه‌ها، طحال، کلیه‌ها، مغز، استخوان و کبد	سرب (Pb ²⁺)	۹

نقص‌های ناخواسته بین ماتریس پلیمری و پرکننده‌ها، پراکندگی ضعیف نانومواد در سطح غشا یا در ساختار غشا و تراکم نانومواد می‌تواند جداسازی انتخابی آلاینده‌ها را تا حد زیادی کاهش دهد [۳۰]. این پژوهش بر روی غشاهای نانوصافش (NF) و استفاده از آن‌ها برای حذف فلزات سنگین از پساب تمرکز دارد. با این حال، بسیاری از غشاها برای حذف رنگ‌ها [۱۵]، فلورید [۱۶] و غیره سنتز و مطالعه شده‌اند. چند نمونه در بخش‌های بعدی و جدول ۲ آورده شده است.

مواد چارچوب فلزی آلی (Metal-Organic Framework Materials) که دارای سطح ویژه فوق‌العاده بالایی هستند برای تخریب رنگ قرمز کنگو از پساب مورد مطالعه قرار گرفته شدند. محققان کامپوزیت‌های چوب@ZIF-67 را با رشد ZIF-67 بر روی سطوح چوب توسعه دادند. علاوه بر این، کامپوزیت‌های مغناطیسی آب‌دوست WC-Co با کربن‌سازی چوب@ZIF-67 سنتز شدند. این کامپوزیت‌های WC-Co به‌طور مؤثر با محل‌های فعال نانوذرات Co/C هسته-پوسته مغناطیسی در ساختار متخلخل سلسله‌مراتبی چوب کربنی کردن - ترکیب شدند. در غلظت رنگ ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده حذف قابل توجه ۹۹/۹۸ درصد تحت گرانش را نشان داد. هنگامی که به پمپ پرستالتیک با شار $1 \times 10^4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ برای محلول قرمز کنگو (۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) متصل می‌شود، صافش، بازده حذف چشمگیر نزدیک به ۹۹/۲۸ درصد را نشان داد. علاوه بر این، صافش قابلیت استفاده مجدد بالایی را ارائه داد. رنگ‌های جذب شده را می‌توان به راحتی از طریق سوزاندن ساده از بین برد [۱۵]. محققان غشای درشت‌متخلخل جدیدی را بر اساس چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) برای استخراج اورانیوم بسیار کارآمد از آب دریا از طریق صافش مداوم بررسی کرده‌اند. برای رسیدن به این هدف، UiO-66 با پلی(آمیدوکسیم) (Poly (Amidoxime)) اصلاح شد تا پراکندگی آن در محلولی حاوی اکسیدگرافن و الیاف پنبه در N,N-دی‌متیل فرمامید (N,N-dimethylformamide) افزایش یابد. غشای درشت‌متخلخل مبتنی بر MOF که آب‌دوستی فوق‌العاده‌ای از خود نشان داد، به راحتی با صافش مکش ساده ساخته شد. این غشا ظرفیت استخراج اورانیوم ۵۷۹ میلی‌گرم بر



شکل ۱ اساس روش حذف آلاینده‌ها از پساب با استفاده از غشای نانوصافش (NF).

ترکیب، ریخت‌شناسی و ساختار آن‌ها می‌توان نفوذپذیری، گزینش‌پذیری و پایداری شیمیایی و مکانیکی را بهبود بخشید. غشاهای کامپوزیت فیلم نازک (Thin Film Composite) به دلیل سرعت حذف فلزات سنگین، نفوذپذیری آب بالا و پایداری مکانیکی و شیمیایی قوی به صورت تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱].

نمک‌زدایی غشایی روشی بسیار کارآمد برای تصفیه آب شور و پساب بوده، اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. چالش کلیدی در پژوهش‌های غشا، ساخت غشاهای بسیار نفوذپذیر و پایدار با گزینش‌پذیری عالی، خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب و خواص ضد رسوب است [۱۲]. برای دستیابی به این هدف، فناوری نانو به عنوان رویکردی امیدوارکننده برای توسعه غشاهای جدید برای کاربردهای صنعتی ظاهر شده است. سنتز نانوذرات با جذب قوی آلاینده‌ها، سازگاری بالا با ماتریس غشایی و سطح ویژه بالا از مهم‌ترین موارد است. علاوه بر این، اندازه ذرات، عاملی حیاتی است که بر عملکرد انتقال جرم و جداسازی غشا و همچنین امکان استفاده مجدد از آن‌ها تأثیر می‌گذارد [۱۳].

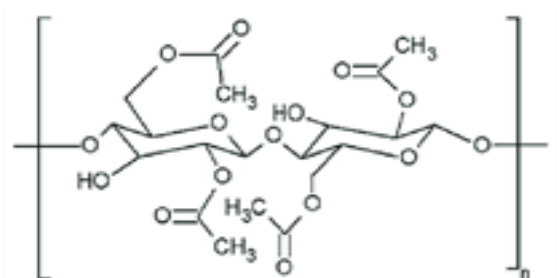
اگرچه نانومواد، به‌ویژه پرکننده‌های معدنی، می‌توانند مسیرهای نفوذ عالی را برای مکان‌های فعال برای جذب آلاینده فراهم کنند،

جدول ۲ غشاهای سنتز شده و مورد استفاده برای حذف آلاینده‌های مختلف.

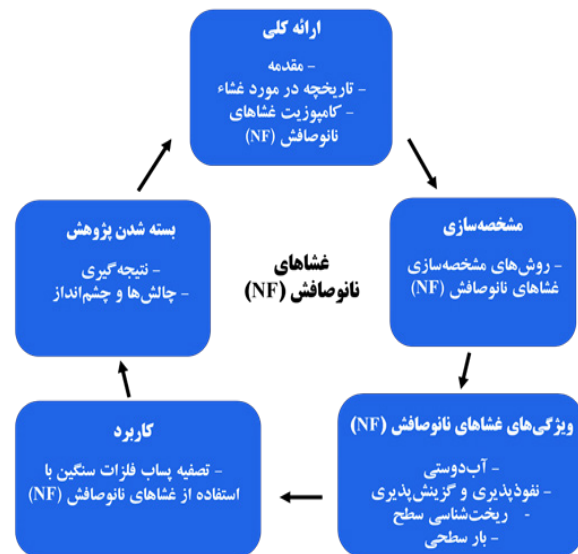
ردیف	غشا	آلاینده	کارایی تصفیه (%)	مرجع
۱	کامپوزیت چوب@ZIF-67	رنگ قرمز کنگو	۹۹/۲۸	[۳۴]
۲	غشای درشت‌متخلخل مبتنی بر MOF	اورانیوم	۸۰/۶۰	[۴۰]
۳	اکسید سه‌فلزی La-Mn-Fe	فلورید	۹۹/۳۳	[۳۹]

تنگ نامیده می‌شد. به دست آوردن غشاهای استات سلولز (Cellulose Acetate) نامتقارن یا ناهمسان‌گرد (Loeb-Sourirajan) در اواخر دهه ۱۹۵۰ برای نمک‌زدایی آب دریا، پایه و اساس توسعه غشاهای نانوصافش (NF) و همچنین غشاهای تحت فشار در بخش‌های اسمز معکوس (RO) و فراصافش (UF) را در اوایل دهه ۱۹۶۰ فراهم کرد [۱۸]. اخیراً، فراصافش (UF) نامتقارن ایجاد شده که توسط کامپوزیت‌های اسمز معکوس (RO) با پوشش زیرمیکرون روی لایه انتخابی پشتیبانی شد. پیشرفت‌ها در فناوری‌های اسمز معکوس (RO) و فراصافش (UF) منجر به ظهور میدان جدیدی به نام نانوصافش (NF) شد که برای تقریباً ۱۵ سال از سال ۱۹۶۰ مورد تحقیق و توسعه قرار گرفت. در دهه ۱۹۷۰، طیفی از غشاهای نامتقارن استات سلولز (CA)، کل طیف از اسمز معکوس (RO) تا فراصافش (UF) در دسترس بودند [۱۹]. محدودیت‌های استات سلولز (CA) به عنوان ماده غشایی مشاهده شد و بنابراین نانوصافش (NF) نمی‌تواند به طور گسترده مورد استفاده قرار گیرد [۴۳]. بنابراین، استات سلولز (CA) (شکل ۳) با مواد دیگری مانند پلی اتر سولفون (Polyether Sulfone) (شکل ۴)، پلی سولفون (Polysulfone) (شکل ۵)، پلی وینیل کلرید (Polyvinyl Chloride) (شکل ۶)، پلی آمید (Polyamide) (شکل ۷)، یا پلی وینیلیدین فلورید (Polyvinylidene Fluoride) (شکل ۸) جایگزین شده است. پلیمرها مانند پلی وینیل کلرید (PVC) را می‌توان به دلیل قرار گرفتن مداوم در معرض فشار بالا در آب تصفیه شده شست و شو داد. با این حال، غشاهای نانوصافش (NF) برای دستیابی به تعادل انتخابی/شار مورد نیاز به اندازه کافی خوب نبودند. سپس غشاهای کامپوزیتی بر اساس پلیمر شدن سطحی با پشتیبانی فراصافش (UF) با مانع انتخابی زیرمیکرونی توسعه یافتند [۲۱]. جایگزین دیگر توسعه غشاهای نانوصافش (NF) سرامیکی و معدنی بود [۲۱].

غشاهای نانوصافش (NF) که معمولاً از سه لایه کامپوزیت فیلم نازک (TFC) تشکیل شده و دارای لایه پشتیبانی در بالا



شکل ۳ ساختار شیمیایی استات سلولز (CA).

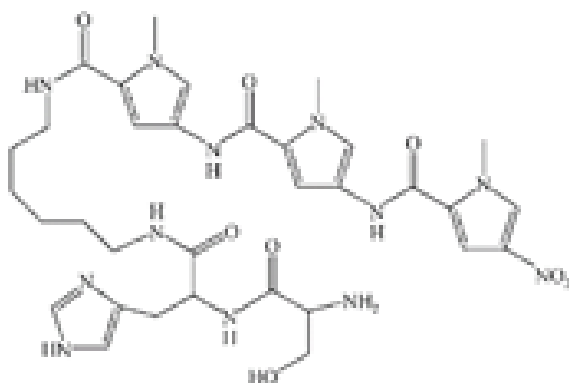


شکل ۲ اطلاعات مربوط به غشاهای نانوصافش (NF) ارائه شده در این پژوهش.

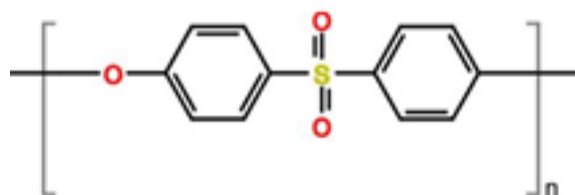
گرم را در آب دریا شبیه‌سازی شده حاوی 32 ppm U پس از تنها ۲۴ ساعت نشان داد. ۱۰۰ میلی گرم غشا UiO-66@PAO به طور مؤثر $80/60$ درصد از یون‌های اورانیل را از آب دریا حذف کرد [۱۷]. نانوالیاف الکتروریسی شده مغناطیسی متشکل از اکسید سه‌فلزی (LMF NFs) La-Mn-Fe برای حذف فلورید سنتز شدند. نانوصافش (NF) اکسید سه‌فلزی از طریق الکتروریسی و سپس عملیات حرارتی تهیه شدند. قابل ذکر است که نانوالیاف توزیع یکنواختی از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 را در امتداد محور خود نشان می‌دهند که به طور مؤثر از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند. ماهیت مغناطیسی نانوصافش (NF) اکسید سه‌فلزی لیفی جداسازی آسان آن‌ها از محلول را با اعمال یک آهنربای خارجی پس از جذب فلورید تسهیل می‌کند. بالاترین بازده برای اصلاح فلورید $99/33$ درصد بود [۱۶]. علاوه بر این، غشاهای نانوصافش (NF) و روش‌های مشخصه و ویژگی‌های غشاهای نانوصافش (NF) شرح داده شده است. در نهایت، این مطالعه کاربردهای غشاهای نانوصافش (NF) برای تصفیه پساب حاوی یون‌های فلزات سنگین را ارائه می‌کند. اطلاعات مربوط به غشاهای نانوصافش (NF) در این پژوهش در شکل ۲ ارائه شده است.

۲ غشاهای نانوصافش (NF)

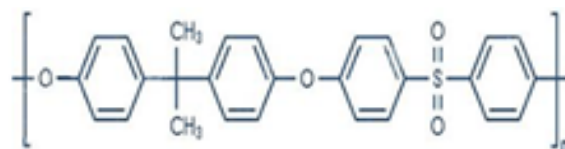
در ابتدا، نانوصافش (NF) به عنوان شاخه‌ای از اسمز معکوس (RO) و فراصافش (UF) توسعه یافت. از این رو، بسته به کاربرد آن، ابتدا اسمز معکوس (RO) باز یا فراصافش (UF)



شکل ۷ ساختار شیمیایی پلی آمید (PA).



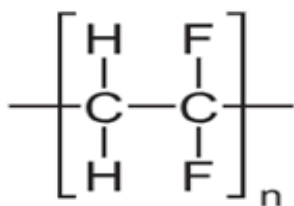
شکل ۴ ساختار شیمیایی پلی اترسولفون (PES).



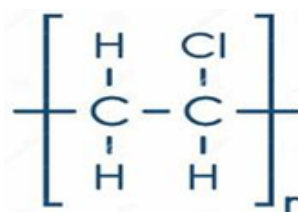
شکل ۵ ساختار شیمیایی پلی سولفون (PSF).

هیدروکسیل برای بهبود پایداری غشا، افزایش آب دوستی سطوح پلی آمید (PA) و کاهش برش مولکولی استفاده می شود [۲۳]. اخیراً توسعه غشاهای نانوصافش (NF) با بار مثبت برای حذف فلزات سنگین با استفاده از رویکرد پلیمرشدن سطحی توجه‌ها را به خود جلب کرده است. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که افزودن نانوذرات و ایجاد لایه‌های میانی و سطح فعال‌ها می‌تواند شار نفوذ غشاهای نانوصافش (NF) را افزایش دهد [۲۴]. جدول زمانی برای کشف و استفاده از غشاهای نانوصافش (NF) در شکل ۹ نشان داده شده است. غشاهای نانوصافش (NF) تجاری موجود به دلیل اندازه منافذ تقریباً ۱ نانومتری شناخته می‌شوند. وزن مولکولی آن‌ها بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ دالتون است. در حالی که غشاهای نانوصافش (NF) حذف نمک کم (۳۰-۱۰٪) را برای نمک‌های تک‌ظرفیتی (مانند NaCl) نشان دادند، آن‌ها همچنین حذف نمک بالای (۱۰۰-۸۰٪) را برای نمک‌های دو ظرفیتی (مانند Na₂SO₄) نشان دادند. این ویژگی‌های ذاتی غشاهای نانوصافش (NF) را از غشاهای اسمز معکوس (RO) متمایز می‌کند و به غشاهای نانوصافش (NF) انتخابی برتر برای کلاس‌های مختلف یون‌ها و مولکول‌های کوچک می‌دهد. در نتیجه، غشاهای نانوصافش (NF) در کاربردهای تخصصی در صنایع مختلف از جمله تصفیه آب و پساب، فناوری زیستی، مهندسی مواد غذایی و داروسازی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است [۲۵].

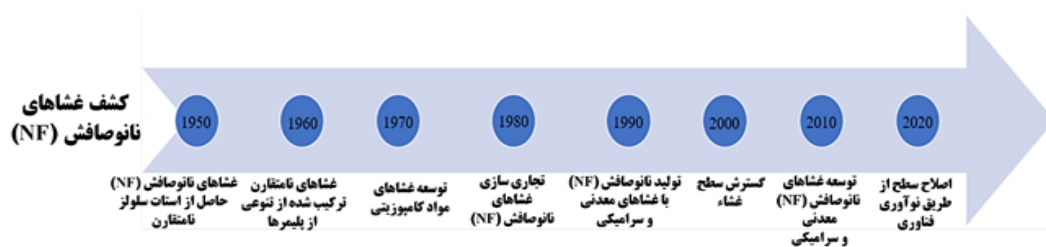
هستند که انتقال انبوه را تسهیل می‌کند. لایه دوم به‌عنوان غشای فراصافش (UF) یا ریزصافش (MF) عمل می‌کند و لایه اول را پشتیبانی می‌کند. با این عملکرد، سومین لایه پشتیبان لایه فعال، آب دوستی، بار غشا و ویژگی‌های سطح را کنترل می‌کند. سلولز احیا شده و پلی‌وینیل الکل (Polyvinyl Alcohol) دو ماده متداول آب دوست هستند که برای ساخت غشاهای نانوصافش (NF) استفاده می‌شوند [۲۲]، اما پلیمرهای مصنوعی دیگر نیز از سال ۲۰۱۰ به دلیل مناسب بودن برای کاربردهای خاص محبوبیت پیدا کردند [۲۳]. با این حال، فناوری غشا دارای معایبی است، مانند رسوب غشا و هزینه‌های سرمایه‌گذاری اولیه بالا که نیاز به روش‌های تصفیه دیگری دارد [۴]. مشکل اصلی همچنین رسوب زیستی غشاها با باکتری‌ها و محصولات میکروبی محلول است. رسوب زیستی می‌تواند مشکلات قابل توجهی از نظر بازده حذف در طول صافش و شار ایجاد کند. برای افزایش عملکرد غشاهای نانوصافش (NF)، روش‌های مختلفی مانند تصفیه پلازما و شیمیایی، پرتو فرابنفش، ترکیب افزودنی، پیوند متقابل و پوشش‌های جذب‌شده برای اصلاح سطح غشا استفاده می‌شود. برای مثال، اتصال متقابل با ترکیبات



شکل ۸ ساختار شیمیایی پلی وینیلیدین فلورید (PVDF).



شکل ۶ ساختار شیمیایی پلی وینیل کلرید (PVC).



شکل ۹ جدول زمانی استفاده از غشاهای نانوصافش از زمان کشف آن‌ها در سال ۱۹۵۰.

ادغام نانوذرات در سطح غشا مفید است [۲۸]. علاوه بر این، تشدید مغناطیسی هسته‌ای (Nuclear Magnetic Resonance) روشی مفید برای توصیف ساختار آلی مونومر تازه تهیه شده و هر گونه تغییر در ساختار اتصال عرضی سطح غشا است. ابزارها و روش‌های متعددی برای تخمین ویژگی‌های فیزیکی غشای نانوصافش (NF) در دسترس است که پژوهش‌های در این زمینه را جذاب می‌کند. فن جذب-واجذب گاز که به روش برونائر-امت-تلر (Brunauer-Emmett-Teller) نیز معروف است، یکی از روش‌هایی است که ارزیابی مستقیمی از توزیع اندازه منافذ را ارائه می‌دهد [۲۹]. تجزیه و تحلیل ریخت‌شناسی غشای مرکب از نانومتر تا صدها میکرومتر، می‌تواند با استفاده از روش‌های مختلف میکروسکوپ الکترونی انجام شود. سه نوع رایج میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده برای بررسی خواص ریخت‌شناسی غشاهای نانوصافش (NF) عبارتند از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscopy) [۲۶]، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy). این روش‌ها مزیت تولید داده‌های بصری در ریخت‌شناسی غشا را با وضوح مطلوب ارائه می‌دهند. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) می‌تواند به‌طور مستقیم اندازه و توزیع منافذ را با استفاده از جریان اشباع معکوس (Inverse Saturation Current) تعیین کند [۲۶]. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می‌تواند برای بررسی سطح غشا، سطح مقطع غشا، لایه‌های رسوبی و ضخامت مورد استفاده قرار گیرد [۲۸]. طیف‌سنجی نابودی پوزیترون (Positron Annihilation Spectroscopy) ابزار پیشرفته‌ای است که برای تحلیل منافذ مولکولی و جاهای خالی در مواد غشایی به روشی غیرمخرب و توصیفی-تحلیلی استفاده می‌شود [۳۰]. میکروسکوپ نیروی اتمی (Atomic Force Microscopy) می‌تواند مستقیماً زبری سطح، توپوگرافی، توزیع اندازه منافذ و برهم‌کنش نیرو بین غشا و کلئیدها را تعیین کند. آب دوستی،

۳ روش‌های مشخصه‌سازی غشاهای نانوصافش (NF)

پژوهش‌های اخیر بر روی توسعه غشاهایی متمرکز شده که می‌توانند به‌طور هم‌زمان میزان دفع و میزان نفوذ املاح را افزایش دهند. برای دستیابی به این هدف، درک کامل پارامترهای مختلف غشا ضروری و روش‌های مختلف توصیف می‌توانند در این فرایند کمک کنند. بنابراین، قبل از انجام آزمایش‌های نانوصافش (NF)، مشخص کردن غشاهای نانوصافش (NF) با استفاده از روش‌های مختلف برای تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی، پایداری و عملکرد جداسازی مفید است. ابزارهای تحلیلی مختلفی در دسترس هستند که می‌توانند برای توصیف غشاهای نانوصافش (NF) مورد استفاده قرار گیرند؛ از جمله چندین روش شیمیایی و فیزیکی که اندازه منافذ یا توزیع نانوحفره روی سطح، زبری سطح، ریخت‌شناسی سطح، سازگاری، توپوگرافی و برهم‌کنش‌های بین غشا و نانوذرات را تعیین می‌کنند. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) می‌تواند باند لایه پلی‌آمید (PA) و نوار بستر را شناسایی کند. همچنین ترکیب غشا، ریخت‌شناسی و ساختار را مشخص می‌کند. زیرا عمق پرتو فروسرخ از ضخامت لایه پلی‌آمید (PA) بیشتر است [۲۶]. پتانسیل زتا، روشی است که معمولاً برای تعیین ویژگی بار سطحی غشاهای نانوصافش (NF) در یک محیط آبی در سطوح مختلف pH استفاده می‌شود [۵۸]. تجزیه و تحلیل پتانسیل زتا برای درک خواص اسید-باز، بازده جداسازی و تمایل رسوب غشا نانوصافش (NF) تحت شرایط مختلف مهم است. از الکترواسمز می‌توان برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا منفذ غشا عمود بر سطح غشا استفاده کرد [۲۷]. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (X-ray Photoelectron Spectroscopy) روش طیف‌سنجی‌ای است که اطلاعاتی در مورد ترکیب اصلی غشاهای نانوصافش (NF) و ساختار پیوند متقابل لایه پلی‌آمید (PA) ارائه می‌کند که برای اهداف پژوهش‌ها مفید است. روش پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction) در تعیین خواص بلوری غشای نانوصافش (NF)، از جمله

دارای زبری طبیعی هستند، اما این زبری معمولاً برای حفظ حالت آب‌دوستی بسیار بالا در سطح ماده کافی نیست. از جنبه نظری هر ماده طبیعی یا مصنوعی را می‌توان برای ایجاد سطح فوق‌آب‌دوست به صورت شیمیایی پردازش یا به صورت مکانیکی زبر کرد؛ یا می‌توان آن را به ذرات ریز میکروسکوپی تجزیه کرد و برای ایجاد پوشش فوق‌العاده آب‌دوست ذخیره کرد. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسیدروی (ZnO) دو ماده معدنی هستند که معمولاً به دلیل ظرفیت‌های خود تمیزشوندگی ناشی از نور استفاده می‌شوند [۳۸]. دی‌اکسید سیلیکون (SiO_2) به دلیل هزینه کم و آب‌دوستی آن به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. فرایندهای مختلفی مانند پرتو الکترونی، تابش سطح اشعه ایکس یا یون، عملیات میکروویو و پلاسما را می‌توان برای اصلاح شیمی سطح پلیمر و افزایش آب‌دوستی آن استفاده کرد. برای اینکه پلیمری فوق‌آب‌دوست شود، تصفیه باید بر زبری سطح تأثیر بگذارد یا همزمان با زبری سطح اعمال شود. افزایش زبری سطح به دلیل نازک شدن لایه جداکننده خارجی و در عین حال غشا نانوصافش (NF)، استحکام غشا را کاهش می‌دهد. فن‌های پوشش‌دهی مختلفی برای اصلاح مرطوب‌شدن سطح از جمله پوشش غوطه‌وری، سل-ژل، حرارتی، مونتاژ لایه‌به‌لایه، الکتروریسی، رسوب الکترونی، تابش پرتو یونی، تابش لیزر فمتوثانیه، پوشش چرخشی، تابش پلاسما، رسوب بخار شیمیایی و پوشش اسپری به کار گرفته شده است. تولید سطوح فوق‌آب‌دوست معمولاً شامل استفاده از مواد کم انرژی سطح، زبری سطح یا ترکیبی از هر دو است. عملکرد غشا به خواصی مانند انرژی سطح، اندازه منافذ و ترشوندگی بستگی دارد [۳۹]. در سال‌های اخیر، علاقه به پوشش‌هایی که خاصیت مرطوب‌کنندگی قابل تغییر را از خود نشان می‌دهند، افزایش یافته است. برخی از پوشش‌ها ایجاد شده‌اند که می‌توانند بین حالت‌های فوق‌آب‌گریز و فوق‌آب‌دوست تغییر کنند، مانند پوشش‌هایی که با استفاده از فن سل-ژل تولید می‌شوند [۴۰]. پلیمرشدن پیوندی به عنوان جایگزین عملی برای بهبود آب‌دوستی غشاهای پلیمری و افزایش خواص ضد رسوبی آن‌ها ظاهر شده است. این فن شامل اتصال زنجیره‌های پلیمری آب‌دوست به سطح غشا است و مزایایی مانند نگهداری طولانی مدت آب‌دوستی و شار آب بالا را ارائه می‌دهد [۳۹].

۴-۲ نفوذپذیری و گزینش پذیری

مصرف انرژی و اثربخشی فرایندهای نانوصافش (NF) توسط گزینش پذیری غشاهای نانوصافش (NF) تعیین می‌شود که تا حد زیادی تحت تأثیر توزیع اندازه منافذ و اثرات دونان است.

آب‌گریزی یا ترشوندگی غشای نانوصافش (NF) را می‌توان با کمک تحلیل گر زاویه تماس تعیین کرد [۳۱].

گزینش پذیری دفع املاح-املاح جنبه‌ای حیاتی از عملکرد غشا است، زیرا توانایی غشا را برای عبور انتخابی املاح مختلف در آب تعیین می‌کند. این گزینش پذیری متکی به عملکردهای مختلف عبور، از جمله مانع فضایی، اثر دونان و اثر دی‌الکترونیک است [۳۲]. ویژگی کلیدی غشا که بر گزینش پذیری دفع املاح-املاح حاکم است با توزیع اندازه منافذ غشا نشان داده می‌شود [۳۳]. توزیع یکنواخت تر اندازه منافذ در نظر گرفته می‌شود که به گزینش پذیری بالاتر دفع املاح-املاح کمک می‌کند. معمولاً، توزیع اندازه منافذ غشا با برازش مدل با داده‌های رد تجربی به دست آمده برای طیفی از املاح کاوشگر با اندازه‌های مختلف تعیین می‌شود [۳۴]. به طور معمول، منافذ غشایی نانوصافش (NF) قرار است از توزیع لوگ-نرمال (Log-normal) پیروی کنند که با دو پارامتر قابل تنظیم که نشان‌دهنده عدم یکنواختی و اندازه منافذ میانه است، مشخص می‌شود. یک روش برای به دست آوردن توزیع اندازه منافذ غشا، معادل کردن تابع توزیع تجمعی با مشخصات دفع املاح به عنوان تابعی از اندازه است [۳۵]. مسائل مربوط به این رویکرد سنتی رایج از مفروضات اساسی و غیرمنطقی آن ناشی می‌شود. این مفروضات نشان می‌دهد که عبور از منافذ، تابع دوتایی ۰ یا ۱ است. که صرفاً بر اساس اندازه منافذ است و شار آبی که از منافذ عبور می‌کند تحت تأثیر اندازه منافذ قرار نمی‌گیرد. برای دستیابی به نمایش دقیق‌تری از توزیع اندازه منافذ غشا، لازم است اثرات پیچیده اندازه منافذ بر شار حلال و دفع املاح در نظر گرفته شود [۳۶]. چندین مدل ریاضی برای ایجاد ارتباط بین خواص غشا و عملکرد غشا ایجاد شده است. در این میان، یکی از موارد قابل توجه منافذ فضایی مدل دونان است. این مدل شار آب را در رابطه با اندازه منافذ با استفاده از معادله هاگن-پوازوی مشخص می‌کند در حالی که شار املاح را در رابطه با اندازه منافذ با در نظر گرفتن تأثیرات فضایی و الکترواستاتیکی بر تقسیم املاح در سطح مشترک و انتقال جرم متعاقب آن در منافذ ارزیابی می‌کند (معادله توسعه یافته نرنست-پلانک) [۳۷].

۴ ویژگی‌های غشاهای نانوصافش (NF)

۴-۱ آب‌دوستی

برای ارزیابی آب‌دوستی غشا، از روش زاویه تماس آب استفاده می‌شود. افزایش آب‌دوستی غشا می‌تواند نفوذپذیری و خواص ضد رسوب آن را افزایش دهد. اگرچه بیشتر جامدات

رسوب می‌کند و این اثر را به سطح زیرتر غشای کامپوزیت فیلم نازک (TFC) نسبت می‌دهند [۴۵]. همچنین نشان داده شد که برای برخی از غشاهای نانوصافش (NF)، رسوب با زبری سطح ارتباط نزدیکی دارد، زیرا ذرات کلئیدی تمایل به تجمع در دره‌های سطح غشا ناهموار به دلیل افزایش فعل و انفعالات بین آن‌ها دارند. این دره‌ها را مسدود می‌کند و منجر به افزایش رسوب در سطوح ناهموار می‌شود [۴۶]. بنابراین، تأثیر زبری سطح بر عملکرد غشا، مسئله‌ای پیچیده باقی می‌ماند. با این حال، نتایج متفاوتی برای ذرات آلی مشاهده شده است [۴۶]. نیروهای چسب، که به تعامل بین سطح غشا و ذرات آلی اشاره دارد، به عنوان عوامل مهم در رسوب‌گیری تصور می‌شود [۴۷]. در فرایند رسوب‌گیری، ذرات به طور مستقیم با سطح غشا تماس می‌گیرند و برهم‌کنش بین سطح غشا و ذرات آلی میزان رسوب را تعیین می‌کند. از طرفی پس از تشکیل لایه ژل، برهم‌کنش بین ذرات آلی اهمیت زیادی پیدا می‌کند. این احتمال وجود دارد که سطح صاف‌تر جذب کمتری برای مولکول‌های آلی داشته باشد، در حالی که سطح ناهمگن‌تر و ناهموارتر سطح بیشتری داشته و در جذب مؤثرتر باشد [۴۸]. اصلاح سطح شیمیایی فنی است که برای کاهش زبری سطح با اجازه دادن به مواد شیمیایی در فاز مایع به طور مؤثرتر وارد منافذ شده و سطح صاف‌تری را فراهم می‌کند. رسوب لایه اتمی روشی جایگزین است که برای مدیریت زبری استفاده می‌شود. این فرایند واکنش سطحی خودمحدودشونده است که پوشش‌های نازک یکنواخت دست‌نخورده، بی‌عیب و نقص با ضخامت قابل کنترل در مقیاس اتمی تولید می‌کند [۴۹]. با تنظیم تعداد کل چرخه‌های رسوب لایه اتمی، ضخامت فیلم نازک (TFC) را می‌توان دقیقاً در مقیاس اتمی در طول رسوب کنترل کرد. آب‌دوستی سطح را می‌توان با استفاده از رسوب لایه اتمی آلومینا به دست آورد. غشاهای TFC-PA (پلی‌آمید-کامپوزیت فیلم نازک) با رسوب لایه اتمی تصفیه شدند تا آب‌دوستی و توانایی ضد رسوب آن‌ها افزایش یابد. علاوه بر این، تخلیه‌های پلاسمایی در دمای پایین روشی قابل انعطاف و قابل کنترل را برای تصفیه‌های سطحی همگن ارائه می‌دهد که امکان طیف گسترده‌ای از عملکرد سطح قابل تصور را فراهم و آسیب را به حداقل می‌رساند [۵۰].

۴-۴ بار سطحی

غشاهای نانوصافش (NF) می‌توانند از طریق عملکردهای مختلف در تماس با محلول‌های الکترولیت آبی، بار الکتریکی به دست آیند. برای مثال، عملکردهای بالقوه شامل جذب یون‌ها از محلول‌ها، سطح فعال‌های یونی و درشت‌مولکول‌های باردار

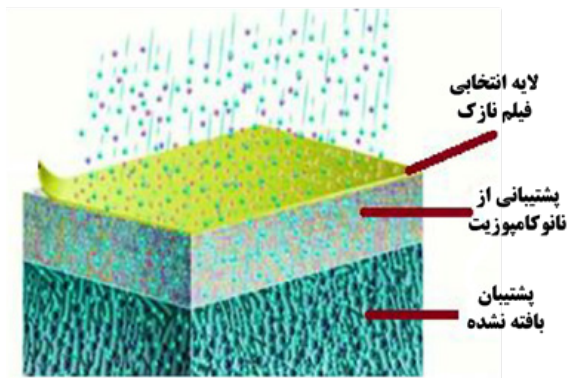
توزیعی با اندازه منافذ باریک می‌تواند نقش مهمی در به دست آوردن بازده بالای جداسازی انتخابی املاح ایفا کند، در حالی که مقاومت فضایی و برهم‌کنش‌های بار غشاهای نانوصافش (NF) خواص انتخابی آن‌ها را تعیین می‌کند. دست‌کاری بار سطحی غشا می‌تواند گزینش‌پذیری را به‌ویژه برای املاح باردار افزایش دهد. رسوب‌گذاری که باعث کوچک‌تر شدن قطر منافذ غشا می‌شود، می‌تواند جریان آب را از طریق غشاهای نانوصافش (NF) در حین کار کاهش دهد. فلزات سنگین با تغییر خواص لجن یا ایجاد رسوب معدنی می‌توانند تأثیر قابل توجهی بر رسوب غشا داشته باشند [۴۱]. رسوب غیرآلی توسط ترکیبات فلزات سنگین می‌تواند دائمی باشد و نیاز به تمیز کردن با اسیدهایی مانند اسیدسیتریک دارد. محققان با ایجاد غشاهای نانوصافش (NF) با قطر منافذ یکنواخت یا اصلاح بارهای روی/در لایه انتخابی یا آب‌دوستی، با موفقیت در کمینه‌کردن رسوب غشاها، تلاش‌های مختلفی برای بهبود گزینش‌پذیری غشا انجام داده‌اند [۴۲]. افزایش گزینش‌پذیری غشاهای نانوصافش (NF) می‌تواند منجر به بهبود نفوذ غشا و حفظ دفع بالای یون/مولکول‌ها شود. یکی از روش‌های افزایش گزینش‌پذیری غشای نانوصافش (NF)، ترکیب نانوپرکننده‌ها در ماتریس پلیمری است که حفره‌های انتقال مولکولی جدید ایجاد می‌کند. چارچوب‌های آلی فلزی و چارچوب‌های آلی کووالانسی مواد امیدوارکننده‌ای برای افزایش گزینش‌پذیری غشا به دلیل سطح بالا، ساختار منافذ قابل کنترل، پایداری حرارتی قوی و دیواره‌های منفذی کاربردی هستند. چارچوب‌های آلی فلزی و چارچوب‌های آلی کووالانسی می‌توانند شکل و اندازه حفره‌ها و تطبیق‌پذیری طراحی شیمیایی خود را از طریق پس‌عاملی‌سازی یا با ترکیب لیگاندهایشان تنظیم کنند. علاوه بر این، حفره‌های آن‌ها را می‌توان برای کاربردهای خاص سفارشی کرد و می‌تواند تعاملات مفید با پلیمرها را تسهیل کند [۴۳].

۴-۳ ریخت‌شناسی سطح

اثر بخشی صافش‌گذاری در حذف فلزات سنگین به شدت به پوشش سطح و ریخت‌شناسی غشا بستگی دارد، زیرا آن‌ها می‌توانند بر عملکرد رسوب‌زدگی و ضد رسوب تأثیر بگذارند. توپوگرافی سطح یک غشا که شامل زبری، لایه، موج و جریان آن می‌شود که می‌تواند تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند ارتعاشات، فرایندهای ساخت، انحرافات کار، تنش‌ها و ساختار داخلی مواد قرار گیرد [۴۴]. اثر زبری سطح بر عملکرد غشا چالشی مهم باقیمانده است. مشاهده شده است که غشای کامپوزیت فیلم نازک (TFC) تجاری سریع‌تر از غشای استات سلولز (CA)

مصرف انرژی پایین، مقرون به صرفه بودن و ظرفیت بالا برای حذف آلاینده‌ها در سراسر جهان شناخته شده و مورد تأیید قرار گرفته‌اند. انتخاب نانوصافش (NF) برای فرایندهای جداسازی غشا نه تنها مقرون به صرفه بودن را تضمین می‌کند، بلکه دوست‌دار محیط‌زیستی را نیز ترویج می‌دهد. غشاهای جدید کامپوزیت فیلم نازک (TFC) و نانوکامپوزیت فیلم نازک (TFN) با استفاده از فرایند پلیمرشدن سطحی فاز بخار توسعه یافته‌اند. این غشاها برای حذف یون‌های فلزات سنگین طراحی شده‌اند [۵۳]. برخی از محققان از تری اتانول آمین (Triethanolamine) به عنوان عامل اتصال عرضی برای ایجاد غشاهای نانوصافش پلی اتیلن‌ایمین/تری مسوئیل کلرید (Polyethyleneimine/Tri- mesoyl Chloride) برای مطالعه حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب استفاده کردند. حضور الکترون‌های جفت تک‌بر روی اتم‌های نیتروژن تری-اتانول آمین، بارهای مثبت را افزایش داده و اندازه حفره‌ها را کاهش می‌دهد که منجر به افزایش قابل توجهی در نرخ دفع یون‌های فلزات سنگین در آب‌های آلوده می‌شود. درصد تقریباً ۹۷٪ عبور محاسبه شده برای نیکل (Ni^{2+})، مس (Cu^{2+})، روی (Zn^{2+})، کادمیم (Cd^{2+}) و برای سرب (Pb^{2+}) بود. اصلاح غشا با تری اتانول آمین همچنین آب دوستی آن را افزایش داد و منجر به افزایش جریان $1 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ شد. این پیشرفت‌ها غشای اصلاح شده با تری اتانول آمین را برای کاربردهای صنعتی در حذف یون‌های فلزات سنگین دوظرفیتی از پساب بسیار مناسب می‌کند و عملکرد و پایداری برتر را ارائه می‌دهد [۵۴].

غشاهای مبتنی بر گرافن (Graphene) که غشاهای نانوصافش (NF) دوعبدهی هستند، به دلیل مجاری محدود متمایزشان به عنوان فن جداسازی موفق برجسته شده‌اند. غشای نانوصافش (NF) با استفاده از اکسیدگرافن احیاشده (rGO) با استفاده از روش کاهش کاتالیزور نوری (Photocatalytic) درجا به کمک پلاسما



شکل ۱۰ غشای نانوصافش (NF).

روی سطوح، جذب پلی‌الکترولیت‌ها و جداسازی گروه‌های عملکردی. این فرایند می‌تواند در سطح خارجی غشا و همچنین سطح منافذ داخلی آن رخ دهد. از آنجایی که سامانه باید خنثی بودن الکتریکی را حفظ کند، توزیع یون‌ها تحت تأثیر بارهای سطحی قرار می‌گیرد. بنابراین، سطح باردار می‌شود و منجر به ایجاد لایه دوگانه الکتریکی و خنثی شدن یون‌های اضافی موجود در محلول اطراف می‌شود. در شرایط قلبایی یا خنثی، غشاهای نانوصافش (NF) دارای بار منفی و در شرایط بسیار اسیدی دارای بار مثبت هستند. بار سطحی غشا نانوصافش (NF) برای رهگیری انتخابی یون‌های چندظرفیتی مفید است. با توجه به بار منفی تنظیم شده روی پلیمر (که معمولاً حاوی اسید سولفونیک و اسید کربوکسیلیک است)، غشاهای نانوصافش (NF) موجود در بازار معمولاً دارای بار منفی هستند [۲۷]. مشخص شده است که غشاهای نانوصافش (NF) با بار منفی برای آنیون‌های دو ظرفیتی یا چندظرفیتی که همان بار سطح غشا را دارند، به دلیل مانع فضایی و اثر دونان، نگهداری بهتری دارند. نگهداری کاتیون‌های فلزات سنگین در غشاهای نانوصافش (NF) در دسترس تجاری ضعیف است، با نرخ عبور برای $PbCl_2$ ۱۲٪ و برای $CdCl_2$ تا ۹۰٪ بسته به غشا و شرایط مورد استفاده گزارش شده است [۵۱]. pH پایین در محلول خوراک نسبت به نقطه ایزوالکتریک غشا می‌تواند حفظ کاتیون‌های فلزی سنگین تر را بهبود بخشد. گزینش پذیری غشا با چگالی بار بیشتر بهبود می‌یابد و سطح دارای بار مثبت روی غشای نانوصافش (NF) می‌تواند حفظ کاتیون‌های دوظرفیتی یا چندظرفیتی را به دلیل دافعه الکترواستاتیکی تسهیل کند. سه روش اصلی برای تولید غشاهای نانوصافش (NF) با بار مثبت، یعنی وارونگی فاز، پلیمرشدن سطحی و اصلاح سطح (که شامل پیوند سطح، رسوب سطح و اتصال عرضی سطحی است) توسعه یافته است. تولید غشاهای کامپوزیتی که دارای بار مثبت با استفاده از اصلاح سطح و پلیمرشدن سطحی هستند، اغلب به استفاده از مواد شیمیایی مضر یا سرطان‌زا و همچنین بسیاری از مراحل آماده‌سازی نیاز دارد. به عنوان جایگزین، غشاهای نامتقارن با پوست یکپارچه را می‌توان با استفاده از روش پیوند متقابل ساده تر و روش وارونگی فاز ایجاد کرد. با معرفی گروه‌های نیتروژن یا آمین‌های چهارتایی به سطح و منافذ داخلی غشا، گزارش شده که بار مثبت غشای نامتقارن پوست یکپارچه می‌تواند امکان پذیر باشد [۵۲].

۵ کاربرد غشاهای نانوصافش (NF) برای تصفیه پساب فلزات سنگین

غشاهای نانوصافش (NF) (شکل ۱۰) به دلیل دوام قابل توجه،

را نشان داد. درصد عبور در اکثر موارد به جز کمترین فشار و کمترین غلظت از ۹۹٪ فراتر رفت. نرخ عبور بسته به نرخ جریان خوراک متفاوت بود. بالاترین نرخ عبور ۹۹/۶۶٪ در نرخ جریان 9 Lmin^{-1} و فشار ۱۰ بار به دست آمد. مقدار pH برابر با ۳، بالاترین نرخ عبور را به همراه داشت که به ۹۹/۲۹٪ رسید. این پژوهش تأیید کرد که غشا AFC-40 به خوبی برای حذف مؤثر روی (Zn^{2+}) از پساب سازگار است [۵۷].

رویکرد جدید و قابل کنترل برای سنتز مواد $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA-g-L-Cys معرفی شده است. در ابتدا، نانوذرات Fe_3O_4 تهیه و سپس از طریق پلیمرشدن خودکار مونومر دوپامین با پلی دوپامین (Polydopamine) پوشانده شدند و در نتیجه نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA تشکیل شد. پس از آن، سطح Fe_3O_4 پوشش داده شده با پلی-دوپامین (PDA) با پیوند L-سیستئین و معرفی گروه‌های آمین و کربوکسیل اصلاح شد. کامپوزیت‌های هسته/پوسته به دست آمده را می‌توان به راحتی از طریق جداسازی آهن ربا بازیافت کرد. این نانومواد هسته-پوسته برای حذف کارآمد یون‌های سرب (Pb^{2+}) از پساب استفاده شد. مواد $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA-g-L-Cys و $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA حداکثر ظرفیت جذب $31/84$ میلی گرم بر گرم و $46/95$ میلی گرم بر گرم را نشان دادند [۵۸].

در مقابل، پساب اغلب حاوی مواد پیچیده‌ای است که باید برای حفاظت از رفاه موجودات در هر دو محیط خشکی و آبی جدا شوند. پژوهشی در مورد آلودگی پساب صنعتی که حاوی پساب غنی از کلرید بود انجام شد. پساب از مخزن تصفیه شده‌ای در هند جمع‌آوری شد. برای این آزمایش، تیم تحقیقاتی دو غشا کامپوزیت نانوصافش (NF) را با استفاده از پلی اتیلن گلیکول (Polyethylene Glycol)، پلی سولفون (PSF) و کلرید روی توسعه دادند. قبل از استفاده از غشای نانوصافش (NF) برای تصفیه پساب، فرایند پیش تصفیه شامل کربن فعال

ساخته شد. در ابتدا، صفحات کامپوزیت اکسیدگرافن-نقره (GO-Ag) تشکیل شد و با استفاده از صافش خلأ روی سطح غشا جمع‌آوری شد. پس از آن، لایه GO-Ag با استفاده از کاتالیزور نوری پلاسمونیک، یعنی نانوذرات نقره، در محل به غشاهای مبتنی بر rGO تبدیل شد. تغییر از GO-Ag به rGO-Ag منجر به افزایش شار آب، پایداری و ظرفیت دفع غشا در مواجهه با یون‌های فلزات سنگین سمی (مانند کروم ۳ ظرفیتی (Cr^{3+}) و ۶ ظرفیتی (Cr^{6+})، سرب (Pb^{2+}) و محلول‌های مس (Cu^{2+})) شد. نتایج تجربی توانایی غشای آماده شده را برای جداسازی مؤثر سامانه‌های پساب پیچیده حاوی محلول‌های مخلوط کروم ۳ ظرفیتی (Cr^{3+}) و ۶ ظرفیتی (Cr^{6+}) نشان داد [۵۵].

لایه انتخابی نانوصافش (NF) با بار مثبت بالا با موفقیت بر روی سطح بیرونی غشای لیف توخالی با استفاده از روش‌های چهارتایی یدومتان (Iodomethane) و پیوند سطح ایجاد شده است. پژوهش‌های تطبیقی برای ارزیابی اثربخشی غشا تهیه شده در مقایسه با غشاهای دیگر با بارهای فردی انجام شد. غشا حاصل از پلی وینیل آمین (PVAM) و گلو تار آلدئید (GA) ظرفیت حذف استثنایی را با نرخ عبور ۹۹/۴۰، ۹۹/۶۰ و ۹۹/۹۰٪ برای یون‌های فلزات سنگین نیکل (Ni^{2+})، مس (Cu^{2+}) و کروم (Cr^{3+}) نشان دادند. علاوه بر این، شار نفوذ بالاتری در حدود $27/9 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ نشان داد. غشای نانوصافش (NF) همچنین خواص ضد رسوبی مطلوبی در برابر یون‌های فلزات سنگین نشان داد. کاربرد چهارتایی کردن و پیوند سطحی به طور قابل توجهی عملکرد غشای نانوصافش (NF) را افزایش داد و آن را به پیشرفتی امیدوارکننده در زمینه جداسازی غشا تبدیل کرد [۵۶]. عملکرد غشای نانوصافش (NF) لوله‌ای AFC-40 با استفاده از نمونه‌های پساب واقعی صنعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد که غشا در جداسازی روی (Zn^{2+}) مؤثر است، زیرا نرخ عبور بالا و جریان نفوذ قابل توجهی

جدول ۳ نمونه‌هایی از غشاها برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب.

کارایی حذف (%)	یون‌های فلزات سنگین	غشاهای نانوصافش (NF)	ردیف
بیش از ۹۷	نیکل (Ni^{2+})، مس (Cu^{2+})، روی (Zn^{2+})، کادمیم (Cd^{2+})	PEI/TMC	۱
۹۲	سرب (Pb^{2+})	PVAM/GA	۲
۹۹/۴۰	نیکل (Ni^{2+})		
۹۹/۶۰	مس (Cu^{2+})		
۹۹/۹۰	کروم (Cr^{3+})	AFC-40	۳
۹۹/۲۹	روی (Zn^{2+})		

فلزات سنگین را در پلی‌الکترولیت‌ها، ترکیبی از پیوندهای آلی و فلزی و فراوانی گروه‌های عاملی آب‌دوست نشان دادند. پارامترهایی مانند نفوذپذیری آب، رسوب غشا، سمیت، قابلیت استفاده مجدد و پایداری تا حد زیادی به مواد مورد استفاده در روش‌های ساخت و سنتز غشا بستگی دارد.

۷ چالش‌ها و چشم‌انداز

غشاهای نانوصافش (NF) بیشتر مورد توجه بوده و توسط محققان برای کاربردهای تصفیه آب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال، در تحقیقات آینده باید بهبود غشاهای نانوصافش (NF) را برای کاهش رسوب و رسوب زیستی، یا افزایش کارایی آن‌ها برای استفاده صنعتی در نظر گرفته شوند. برخی از ایده‌ها برای بهبود غشاهای نانوصافش (NF) را می‌توان به بهبود ویژگی‌های فنی خاص غشاهای نانوصافش (NF) برای کاهش رسوب، افزایش دوام و بهبود پایداری اشاره کرد. به منظور کنترل رسوب زیستی غشا، درک فعل‌وانفعالات فیزیکی و شیمیایی بین باکتری‌ها و غشا و بین غشا و محصول میکروبی محلول ضروری است. به منظور تجاری‌سازی آسان تر غشاهای نانوصافش (NF)، کاهش هزینه‌های انرژی برای سامانه‌های صافش و بهبود فناوری به منظور تشخیص به موقع رسوب و انجام اقدامات لازم باید در نظر گرفته شود. ظرفیت بالقوه غشاهای نانوصافش (NF) برای حذف یون‌های فلزات سنگین (مانند منگنز (Mn^{2+}) ، روی (Zn^{2+}) ، کبالت (Co^{2+}) ، مس (Cu^{2+}) ، نیکل (Ni^{2+}) ، سرب (Pb^{2+}) ، کادمیم (Cd^{2+}) و غیره) از پساب را می‌توان با اصلاح سطح از طریق پلیمرشدن سطحی و پیوند، سنتز سامانه‌های غشا و اصلاح ساختار غشا با افزودن نانوپرکننده‌ها بهبود بخشید. رسوب غشاهای نانوصافش (NF) مستقیماً بر مقاومت شیمیایی و طول عمر آن‌ها تأثیر می‌گذارد. برای کارآمدترین فرایند، مصرف انرژی، انتخاب مواد، شرایط عملیاتی، مواد شیمیایی تمیزکننده و اثرات کلی محیطی باید در نظر گرفته شود. برای کاربردهای پساب، اشکال عمده دفعات تمیز کردن غشا است که بر طول عمر غشاها تأثیر می‌گذارد و نیاز به راهبردی سنجیده برای جلوگیری از رسوب‌گیری سریع غشاها دارد.

دانه‌ای (Granular Activated Carbon) به کار گرفته شد. در شرایط بهینه فشار ۱۳۹۰ کیلوپاسکال و سرعت جریان متقاطع ۸۰ لیتر در ساعت، درصد دفع به صورت ۳۲٪ برای فلورید، ۲۷٪ برای نیترات و ۷۰٪ برای فسفات در pH پساب ۷/۹۵ بود. شستشوی درجای غشای نانوصافش (NF) با آب شیر منجر به بازیابی شار نفوذی تا ۹۷٪ شد. تأثیر قطبی شدن بر عملکرد سامانه با اعمال مقاومت به مدل سری ارزیابی شد. یافته‌های آزمایش نشان‌دهنده موفقیت بالقوه افزایش مقیاس این سامانه در پیکربندی ماریچی بوده است [۵۹].

۶ نتیجه‌گیری

فلزات سنگین مانند آرسنیک (As)، کادمیم (Cd)، کروم (Cr)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، روی (Zn)، سرب (Pb)، جیوه (Hg) و نقره (Ag) خطرات قابل توجهی را در صورت وجود در پساب به همراه دارند. محققان مختلف آزمایش‌های متعددی را با استفاده از روش‌های متداول تصفیه پساب برای حذف این فلزات سنگین از پساب انجام داده‌اند. علی‌رغم ایجاد روش‌هایی مانند الکتروشیمیایی، جذب سطحی، اسمز معکوس (RO)، نانوصافش (NF)، اولترافافش (UF) یا ریزصافش (MF)، در حال حاضر هیچ بررسی جامعی در مورد اصلاح غشا نانوصافش (NF) برای حذف فلزات سنگین وجود نداشته است. این پژوهش مروری مطالب ارزشمندی در مورد غشاهای نانوصافش (NF)، از جمله آماده‌سازی، پیشرفت‌ها و کاربردهای آن‌ها را ارائه کرده است. چندین چالش و محدودیت باید برطرف شود تا این غشاها تأثیر قابل توجهی بر فرایندهای تصفیه پساب داشته باشند. یافته قابل توجه این است که ادغام دقیق نانوپرکننده‌های آلی، معدنی یا ترکیبی در غشاهای پلیمری می‌تواند منجر به درصد حذف بالایی برای یون‌های فلزات سنگین از پساب شود. در میان غشاهای نانوصافش (NF) معرفی شده، غشاهای بر پایه کامپوزیت‌های B-Cur/PES (کورکومین/پلی‌اترسولفون)، $Ti_3C_2TX/$ EDA (کربیدتیتانیوم/اتیلن‌دی‌آمین) و GO-PAMAM/PES (اکسیدگرافن-پلی‌آمیدوآمین/پلی‌اترسولفون‌ها، نانوپرکننده‌های آلی، معدنی یا ترکیبی، توانایی بالاتری را در مقایسه با سایرین نشان می‌دهند. این غشاها، به ترتیب، کلاته کردن (Chelation)

مراجع

1. Imdad S., Dohare R.K., A Critical Review on Heavy Metals Removal Using Ionic Liquid Membranes from the Industrial Wastewater, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 173, 108812, **2022**.
2. Frazzoli C., Ruggieri F., Battistini B., Orisakwe O.E., Igbo J.K., Bocca B. E-WASTE Threatens Health: The Scientific Solution Adopts the One Health Strategy, *Environmental Research*, 212, 113227, **2022**.
3. NTPA 001., Valori Limita de Incarcare Cu Poluanti a Apelor Uzate Industriale Si Orasenesti Evacuate in Receptori Naturali, *Molecula H₂O*, **2023**.
4. Altaf M., Yamin N., Muhammad G., Raza M.A., Shahid M., Ashraf R.S., Electroanalytical Techniques for the Remediation of Heavy Metals from Wastewater, In *Water Pollution and Remediation: Heavy Metals*, Springer: Cham, Switzerland, 53, 471–511, **2021**.
5. Benassi L., Zanoletti A., Depero L.E., Bontempi E., Sewage Sludge Ash Recovery as Valuable Raw Material for Chemical Stabilization of Leachable Heavy Metals, *Journal of Environmental Management*, 245, 464–470, **2019**.
6. Nekouei R.K., Pahlevani F., Assefi M., Maroufi S., Sahajwalla V., Selective Isolation of Heavy Metals from Spent Electronic Waste Solution by Macroporous Ion-Exchange Resins, *Journal of Hazardous Materials*, 371, 389–396, **2019**.
7. Adeola, A.O., Nomngongo, P.N., Advanced Polymeric Nanocomposites for Water Treatment Applications: A Holistic Perspective, *Polymers*, 14, 2462, **2022**.
8. Charcosset C., Ultrafiltration, Microfiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis in Integrated Membrane Processes, In *Integrated Membrane Systems and Processes*, 1st ed., Basile, A., Charcosset C., Eds., John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 1–22, **2016**.
9. Cao L., Zhang Y., Ni L., Feng X., A Novel Loosely Structured Nanofiltration Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment: Process Performance and Membrane Fouling, *Journal of Membrane Science*, 644, 120128, **2022**.
10. Ma Z., Ren L.F., Ying D., Jia J., Shao J., Sustainable Electrospay Polymerization Fabrication of Thin-Film Composite Polyamide Nanofiltration Membranes for Heavy Metal Removal, *Desalination*, 539, 115952, **2022**.
11. Lofrano G., Carotenuto M., Libralato, G., Domingos R.F., Markus A., Dini L., Gautam R.K., Baldantoni D., Rossi M., Sharma S.K., Polymer Functionalized Nanocomposites for Metals Removal from Water and Wastewater: An Overview, *Water Research*, 92, 22–37, **2016**.
12. Ma X., Zhao S., Tian Z., Duan G., Pan H., Yue Y., Li S., Jian S., Yang W., Liu K., MOFs Meet Wood: Reusable Magnetic Hydrophilic Composites Toward Efficient Water Treatment with Super-High Dye Adsorption Capacity at High Dye Concentration, *Chemical Engineering Journal*, 446, 136851, **2022**.
13. Jian S., Chen Y., Shi F., Liu Y., Jiang W., Hu J., Han X., Jiang S., Yang W., Template-Free Synthesis of Magnetic La-Mn-Fe Tri-Metal Oxide Nanofibers for Efficient Fluoride Remediation: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and Reusability, *Polymers*, 14, 5417, **2022**.
14. Wang J., Sun Y., Zhao X., Chen L., Peng S., Ma C., Duan G., Liu Z., Wang H., Yuan Y., A Poly (Amidoxime)-Modified MOF Microporous Membrane for High-Efficient Uranium Extraction from Seawater, *e-Polymers*, 22, 399–410, **2022**.
15. Ma X., Zhao S., Tian Z., Duan G., Pan H., Yue Y., Li S., Jian S., Yang W., Liu K., MOFs Meet Wood: Reusable Magnetic Hydrophilic Composites Toward Efficient Water Treatment with Super-High Dye Adsorption Capacity at High Dye Concentration, *Chemical Engineering Journal*, 446, 136851, **2022**.
16. Jian S., Chen Y., Shi F., Liu Y., Jiang W., Hu J., Han X., Jiang S., Yang W., Template-Free Synthesis of Magnetic La-Mn-Fe Tri-Metal Oxide Nanofibers for Efficient Fluoride Remediation: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and Reusability, *Polymers*, 14, 5417, **2022**.
17. Wang J., Sun Y., Zhao X., Chen L., Peng S., Ma C., Duan G., Liu Z., Wang H., Yuan, Y., A Poly (Amidoxime)-Modified MOF Microporous Membrane for High-Efficient Uranium Extraction from Seawater, *e-Polymers*, 22, 399–410, **2022**.
18. Singh R., Introduction to Membrane Technology. In *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*, 2nd ed., Butter-

- worth-Heinemann: Colorado Springs, CO, USA, 1–80, **2015**.
19. Linder C., Kedem O., History of Nanofiltration Membranes from 1960 to 1990. In Nanofiltration: Principles, Applications, and New Materials, 2nd ed., Schäfer, A.I., Fane, A.G., Eds., WILEY-VCH GmbH: Weinheim, Germany, Chapter 1, 1–34, **2021**.
 20. Zhu J., Yuan S., Wang J., Zhang Y., Tian M., Van der Bruggen B., Microporous Organic Polymer-Based Membranes for Ultrafast Molecular Separations, *Progress in Polymer Science*, 110, 101308, **2020**.
 21. Goh P.S., Ismail A.F., A Review on Inorganic Membranes for Desalination and Wastewater Treatment, *Desalination*, 434, 60–80, **2018**.
 22. Bandehali S., Parvizian F., Ruan H., Moghadassi A., Shen J., Figoli A., Adeleye A.S., Hilal N., Matsuura T., Drioli E., A Planned Review on Designing of High-Performance Nanocomposite Nanofiltration Membranes for Pollutants Removal from Water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 101, 78–125, **2021**.
 23. Park N., Kwon B., Kim I.S., Cho J. Biofouling Potential of Various NF Membranes with Respect to Bacteria and Their Soluble Microbial Products (SMP): Characterizations, Flux Decline, and Transport Parameters, *Journal of Membrane Science*, 258, 43–54, **2005**.
 24. Farahbakhsh J., Vatanpour V., Khoshnam M., Zargar M., Recent Advancements in the Application of New Monomers and Membrane Modification Techniques for the Fabrication of Thin Film Composite Membranes: A Review, *Reactive & Functional Polymers*, 166, 105015, **2021**.
 25. Fallahnejad Z., Bakeri G., Ismail A.F., Overcoming the Tradeoff Between the Permeation and Rejection of TFN Nanofiltration Membranes Through Embedding Magnetic Inner Surface Functionalized Nanotubes, *Process Safety and Environmental Protection*, 165, 815–840, **2022**.
 26. Ahmad N.N.R., Ang W.L., Teow Y.H., Mohammad A.W., Hilal N., Nanofiltration Membrane Processes for Water Recycling, Reuse and Product Recovery Within Various Industries: A Review, *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102478, **2022**.
 27. Lau W.J., Ismail A.F., Goh P.S., Hilal N., Ooi B.S., Characterization Methods of Thin Film Composite Nanofiltration Membranes, *Separation & Purification Reviews*, 44, 135–156, **2014**.
 28. Li S., Wang X., Guo Y., Hu J., Lin S., Tu Y., Chen L., Ni Y., Huang L., Recent Advances on Cellulose-Based Nanofiltration Membranes and Their Applications in Drinking Water Purification: A Review, *Journal of Cleaner Production*, 333, 130171, **2022**.
 29. Francisco N.C., Harir M., Lucio M., Ribera G., Llado X.M., Rovira M., Caixach J., High-Field FT-ICR Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy to Characterize DOM Removal Through a Nanofiltration Pilot Plant, *Water Research*, 67, 154–165, **2014**.
 30. Teixeira M.R., Rosa M.J., Nystrom M., The Role of Membrane Charge on Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 265, 160–166, **2005**.
 31. Johnson D.J., Al Malek S.A., Al-Rashdi B.A.M., Hilal N., Atomic Force Microscopy of Nanofiltration Membranes: Effect of Imaging Mode and Environment, *Journal of Membrane Science*, 389, 486–498, **2012**.
 32. Hurwitz G., Guillen G.R., Hoek E.M.V., Probing Polyamide Membrane Surface Charge, Zeta Potential, Wettability, and Hydrophilicity with Contact Angle Measurements, *Journal of Membrane Science*, 349, 349–357, 2010.
 33. Epsztein R., DuChanois R.M., Ritt C.L., Noy A., Elimelech M., Towards Single-Species Selectivity of Membranes with Subnanometre Pores, *Nature Nanotechnology*, 15, 426–436, **2020**.
 34. Sutariya B., Karan S., A Realistic Approach for Determining the Pore Size Distribution of Nanofiltration Membranes, *Separation and Purification Technology*, 293, 121096, **2022**.
 35. Michaels A.S., Analysis and Prediction of Sieving Curves for Ultrafiltration Membranes-A Universal Correlation, *Separation and Purification Technology*, 15, 1305–1322, **1980**.
 36. Fu R.Y., Zhang, T., Wang, X.-M., Rigorous Determination of Pore Size Non-Uniformity for Nanofiltration Membranes by Incorporating the Effects on Mass Transport, *Desalination*, 549, 116318, **2023**.
 37. Bowen W.R., Mohammad A.W., Hilal N., Characterizations of Nanofiltration Membranes for Predictive Purposes-Use

- of Salts, Uncharged Solutes and Atomic Force Microscopy, *Journal of Membrane Science*, 126, 91–105, **1997**.
38. Rafique M.S., Tahir M.B., Rafique M., Shakil M., Photocatalytic Nanomaterials for Air Purification and Self-Cleaning, In Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications, Tahir M.B., Rafique M., Rafique M.S., Eds., In Micro and Nano Technologies, Elsevier: Amsterdam, *The Netherlands*, 203–219, **2020**.
39. Samavati Z., Samavati A., Goh P.S., Ismail A.F., Abdullah M.S., A Comprehensive Review of Recent Advances in Nanofiltration Membranes for Heavy Metal Removal from Wastewater, *Chemical Engineering Research and Design*, 189, 530–571, **2023**.
40. Pinem J.A., Wardani A.K., Aryanti P.T.P., Khoiruddin K., Wenten I.G., Hydrophilic Modification of Polymeric Membrane Using Graft Polymerization Method: A Mini Review, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 547, 012054, **2019**.
41. Jamil T.S., Mansor E.S., Abdallah H., Shaban A.M., Souaya E.R., Novel Anti Fouling Mixed Matrix CeO₂/Ce₇O₁₂ Nanofiltration Membranes for Heavy Metal Uptake, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3273–3282, **2018**.
42. Mkpuma V.O., Moheimani N.R., Fischer K., Schulze A., Ennaceri H., Membrane Surface Zwitterionization for An Efficient Microalgal Harvesting: A Review, *Algal Research*, 66, 102797, **2022**.
43. Guo C., Duan F., Zhang S., He, L., Wang M., Chen J., Zhang J., Jia, Q., Zhang Z., Du M., Heterostructured Hybrids of Metal–Organic Frameworks (MOFs) And Covalent–Organic Frameworks (COFs), *Journal of Materials Chemistry*, 10, 475–507, **2022**.
44. Pakizeh M., May P., Matthias M., Ulbricht M., Preparation and Characterization of Polyzwitterionic Hydrogel Coated Polyamide-Based Mixed Matrix Membrane for Heavy Metal Ions Removal, *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 49595, **2020**.
45. Elimelech M., Zhu, X., Childress A.E., Hong S., Role of Membrane Surface Morphology in Colloidal Fouling of Cellulose Acetate and Composite Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes, *Journal of Membrane Science*, 127, 101–109, **1997**.
46. Zhang W., Jiang F., Membrane Fouling in Aerobic Granular Sludge (AGS)-Membrane Bioreactor (MBR): Effect of AGS Size, *Water Research*, 157, 445–453, **2019**.
47. Huisman I.H., Pradanos P., Hernandez A., The Effect of Protein–Protein and Protein–Membrane Interactions on Membrane Fouling in Ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 179, 79–90, **2000**.
48. Rana D., Matsuura T., Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, 110, 2448–2471, **2010**.
49. Lee J., Kim I.S., Hwang M.H., Chae K.J., Atomic Layer Deposition and Electrospinning as Membrane Surface Engineering Methods for Water Treatment: A Short Review, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6, 1765–1785, **2020**.
50. Nikkola J., Sievanen, J., Raulio, M., Wei, J., Vuorinen, J., Tang C.Y., Surface Modification of Thin Film Composite Polyamide Membrane Using Atomic Layer Deposition Method, *Journal of Membrane Science*, 450, 174–180, **2014**.
51. Wang C., Chen Y., Hu X., Guo P., Engineering Novel High Flux Thin-Film Composite (TFC) Hollow Fiber Nanofiltration Membranes Via a Facile and Scalable Coating Procedure, *Desalination*, 526, 115531, **2022**.
52. Yadav D., Karki S., Ingole P.G., Current Advances and Opportunities in the Development of Nanofiltration (NF) Membranes in the Area of Wastewater Treatment, Water Desalination, Biotechnological and Pharmaceutical Applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108109, **2022**.
53. Karki S., Ingole P.G., Development of Polymer-Based New High Performance Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes by Vapor Phase Interfacial Polymerization for the Removal of Heavy Metal Ions, *Chemical Engineering Journal*, 446, 137303, **2022**.
54. Zhang X., Jin P., Xu D., Zheng J., Zhan Z.M., Gao Q., Yuan S., Xu Z.L., Bruggen B.V.D., Triethanolamine Modification Produces Ultra-Permeable Nanofiltration Membrane with Enhanced Removal Efficiency of Heavy Metal Ions, *Journal of Membrane Science*, 644, 120127, **2022**.
55. Han S., Li W., Xi H., Yuan R., Long J., Xu C., Plasma-As-

- sisted In-Situ Preparation of Graphene-Ag Nanofiltration Membranes for Efficient Removal of Heavy Metal Ions, *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127012, **2022**.
56. Yang Y., Wang S., Zhang J., He B., Li J., Qin S., Yang J., Zhang J., Cui Z., Fabrication of Hollow Fiber Nanofiltration Separation Layer with Highly Positively Charged Surface for Heavy Metal Ion Removal, *Journal of Membrane Science*, 120534, **2022**.
57. Kocanova V., Cuhorka J., Dusek L., Mikulasek P., Application of Nanofiltration for Removal of Zinc from Industrial Wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 75, 342–347, **2017**.
58. Yang W., Wang Y., Wang Q., Wu J., Duan G., Xu W., Jian S., Magnetically Separable and Recyclable Fe₃O₄@PDA Covalent Grafted By L-Cysteine Core-Shell Nanoparticles Toward Efficient Removal of Pb²⁺. *Vacuum*, 189, 110229, **2021**.
59. Mukherjee R., Mondal M., Sinha A., Sarkar S., De S., Application of Nanofiltration Membrane for Treatment of Chloride Rich Steel Plant Effluent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1–9, **2016**.

