



# مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال سوم، شماره ۲  
شماره پیاپی ۱۰، تابستان ۱۳۹۷، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال  
Iran Polymer Technology; Research and Development



## شناسنامه |

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوکبی

سردبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

## فهرست مطالب |

۳ ... سخن نخست « .....

### ... مقالات علمی «

۵ نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی نانوذرات سرامیکی با .....

پریسا نیک‌پور، حامد سلیمی کناری، سید محمود ربیعی

۱۹ مروری بر خواص پلاستیک‌های ساخته شده از پروتئین ....

ارمغان کشاورز میرزامحمدی، علی عباسیان

۲۷ بررسی و شناسایی امتزاج‌پذیری آلیاژهای پلیمری .....

احسان فتح‌الهی

۳۷ سلول‌های خورشیدی پلیمری، آخرین دستاوردها .....

فرامرز افشار طارمی، بهاره رضایی، شیما امیری ریگی

۴۷ کاربرد پلیمرها در مهندسی پروتئین .....

مریم مرادی، نادره گلشن ابراهیمی، سید سعید سید محمد

۵۹ بررسی بهبود عملکرد رزین‌های اپوکسی با .....

سید مرتضی نقیب، سیامک ایمانیان

### ... معرفی انجمن‌ها «

۷۵ تاریخ آموزش پلیمر .....

هوری میوه‌چی

### ... تبلیغات «

۷۷ .....

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

## اعضای هیئت تحریریه

### شروین احمدی

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

### فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Afshar@aut.ac.ir

### محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mhkish@aut.ac.ir

### رامین خسروخاور

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

### اعظم رحیمی

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

### مهدی رزاقی کاشانی

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

### فاطمه رفیع منزلت

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

### احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Ramazani@sharif.edu

### اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Akbar.shojaei@sharif.edu

### محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Nfamili@modares.ac.ir

### فرهنگ عباسی

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

### مجید غیاث

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

### مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Mehrir@modares.ac.ir

### نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس  
Ebrahimn@modares.ac.ir

### فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Goharpey@aut.ac.ir

### محمد رضا مقبلی

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

### حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mirzadeh@aut.ac.ir

### مهدی نکومنش حقیقی

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

### ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Evf@modares.ac.ir



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

## سخن نخست ...

وظیفه دانشگاهیان تولید علم ناب و تربیت دانش‌آموختگان متخصص و متعهد برای خدمت به جامعه و کشور است. این دو هدف والا در کنار یکدیگر بطور همزمان و دائمی در دانشگاه جاری است. دانشجویان از بدو ورود به دانشگاه، بخصوص در دوره‌های تحصیلات تکمیلی که در آن تحقیق و پژوهش نقش مهم و بسزایی دارد، با این دو مفهوم آشنا می‌شوند، اما درک راه و روش صحیح تولید علم و پرورش یافتن در این مسیر به سادگی میسر نیست و نیازمند علاقه و کنجکاوی از سوی دانشجویان و انتقال تجربه و دانش از سوی اساتید و صبر و تحمل هر دوی آن‌هاست. چگونگی مطالعه و بررسی در موضوعات علمی، روش منظم و سیستماتیک تفکر در آن زمینه‌ها و درک و طرح مسئله و چالش در موضوعات علمی، انجام صحیح تحقیق و نگارش و ثبت دقیق اطلاعات حاصل مطابق استانداردهای بین‌المللی مسیری است که دانشجو بایستی به درستی بیاموزد تا از ابزارهایی که در اختیار دارد، نظیر کلاس درس و آزمایشگاه و منابع علمی بیشمار، حداکثر استفاده را بکند. دانشجو در برخورد اولیه با یک موضوع علمی جدید، باید با مرور عمیق کار محققان در سراسر دنیا و در کشور، آن را کاملاً کالبد شکافی کرده، به شیوه‌ای منظم و جذاب تحلیل و دسته‌بندی نماید تا هم امکان آشنایی کامل مخاطبان با موضوع و هم زمینه طرح مسئله و نوآوری در آن موضوع را فراهم آورد. از وظایف مجلات علمی ترویجی، آشنا کردن محققان و متخصصان کشور با موضوعات جدید و ترغیب آن‌ها به غور و پژوهش در آن زمینه‌هاست. دانشجو می‌تواند نتیجه مطالعات خود را در یک موضوع نو، که به صورت طبقه‌بندی شده و منظم در آورده در این مجلات به عنوان مقالات علمی ترویجی ارائه دهد. بدین ترتیب دانشجو ضمن تمرین در نگارش متون علمی، در تکمیل اطلاعات مخاطبان و ترغیب آنان به پژوهش در آن حوزه مشارکت می‌نماید. فرهنگ ثبت اطلاعات و ترویج آن ضرورتی است که امروزه در دنیای فناوری اطلاعات می‌تواند کشورها را در مسیر توسعه پایدار قرار دهد.

مهدی رزاقی کاشانی

عضو هیئت تحریریه



## واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت  
هیدروژل  
مهندسی بافت استخوان

# نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی نانوذرات سرامیکی با کارکردهای مهندسی بافت

پریسا نیک‌پور<sup>۱</sup>، حامد سلیمی کناری<sup>۱\*</sup>، سید محمود ربیعی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

<sup>۲</sup> مازندران، بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، دانشکده مهندسی مواد و صنایع

## چکیده ...

هیدروژل‌ها، شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی از هموپلیمرها یا کوپلیمرهای شبکه‌ای شده با توانایی جذب مقدار زیادی از آب یا سیالات زیستی هستند. هیدروژل‌ها با توجه به ویژگی‌های قابل توجه مانند تنوع در ساخت، قابلیت کنترل خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی، ساختار بسیار متخلخل، جذب آب بالا، زیست‌سازگاری بسیار عالی و شباهت با ماتریس خارج سلولی، از جمله مهم‌ترین زیست‌مواد با کاربردهای بالینی و دارویی هستند که به‌طور گسترده در تحقیقات دانشگاهی و صنعتی به کار می‌روند. از جمله روش‌های نوظهور برای توسعه کاربرد هیدروژل‌ها، بهبود خواص و غلبه بر محدودیت‌های ذاتی هیدروژل‌های پلیمری نظیر استحکام مکانیکی پایین، افزودن نانوذرات در شبکه هیدروژل است. کامپوزیت کردن آن‌ها با نانوذرات سرامیکی مانند نانوذرات خاک رس، شیشه‌های زیستی و هیدروکسی آپاتیت روشی مناسب برای دستیابی به نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی مناسب و منحصربه‌فرد است. در این مطالعه، اصول هیدروژل‌ها و نانوذرات سرامیکی به‌طور مختصر معرفی می‌شوند؛ سپس به دستاوردها و پیشرفت‌های اخیر در طراحی، سنتز و کاربردهای نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی نانوذرات سرامیکی به ویژه شیشه زیست‌فعال با تأکید بر مهندسی بافت استخوان پرداخته می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

H. Salimi@umz.ac.ir

## مقدمه

تمامی کاربردهای ذکر شده، خواص مکانیکی ضعیف و پاسخگویی محدود آنها به برخی از محرک‌های درمانی خارجی، کاربرد آنها را محدود ساخته است. این مشکلات را می‌توان ناشی از ماهیت پلیمری هیدروژل‌ها، واکنش نامنظم/تصادفی عامل شبکه‌ای کننده در نقاط مختلف و تجمع غیرهمگن نقاط شبکه‌ای شده، بالا بودن میزان جذب آب در هیدروژل‌ها و خاصیت کشسانی حاصل از آن و ... دانست [۱].

لازم به ذکر است که رفتار تورمی بسیاری از هیدروژل‌ها، به محرک‌های محیطی وابسته است. کاهش یا افزایش نسبت تورم در هیدروژل‌های حساس به محیط بیرونی، با تغییر در pH، دما، قدرت یونی و تابش الکترومغناطیسی در محیط رخ می‌دهد. به عنوان مثال، پلی ایزوپروپیل اکریل آمید (PNIPAAm, Poly(N-)) (Isopropyl Acrylamide) پلیمری حساس به دما است که در کاربردهای بسیاری مطالعه شده است. این پلیمر دستخوش انتقال تورمی برگشت پذیر در اطراف کمترین دمای بحرانی محلول (LCST, Lower Critical Solution Temperature) که حدود ۳۳°C در محیط‌های آبی است، می‌شود. در دماهای پایین‌تر از LCST، هیدروژل پلی ایزوپروپیل اکریل آمید متورم و در دماهای بالاتر زنجیرهای پلیمری فشرده می‌شود. با توجه به قابلیت کنترل رفتار تورمی، هیدروژل حساس به دمای مذکور دارای کاربردهای گسترده‌ای نظیر انتقال دارو، مهندسی بافت، حسگرها و محرک است [۲]. لازم به ذکر است،

پیشرفت‌های اخیر در حوزه‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک به همراه افزایش تقاضا در بخش‌های بالینی و دارویی به ظهور و توسعه زیست مواد نوین منجر شده است. براساس تعاریف سازمان ملی سلامت آمریکا، زیست ماده، ماده یا ترکیبی از مواد (به جز دارو) با منشأ طبیعی یا سنتزی است که در بازه‌ی زمانی مشخصی، برای تقویت یا جایگزینی کامل یا جزئی بافت‌ها، ارگان‌های زنده یا عملکردی از بدن استفاده می‌شود و در نتیجه موجب حفظ و یا بهبود کیفیت حیات خواهد شد. این مواد براساس جنس در سه دسته، زیست مواد فلزی، سرامیکی و پلیمری قرار می‌گیرند. معایب و مشکلات زیست مواد سنتی که خلاصه‌ای از آن در جدول ۱ ارائه شده است، ظهور و توسعه دسته جدیدی از مواد کامپوزیتی بر پایه هیدروژل‌های پلیمری را به همراه داشته است.

هیدروژل‌ها به دلیل قابلیت تقلید خواص فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و بیولوژیکی بسیاری از بافت‌های بیولوژیک، کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های بالینی نظیر رهایش کنترل شده دارو، زیست حسگرها، لنزهای تماسی، الکترودهای پزشکی، پانسمان و پوشش برای درمان سوختگی و یا دیگر آسیب‌های سخت دارند. هیدروژل‌ها ساختارهای سه‌بعدی پلیمری آبدوست هستند که پس از قرارگیری در آب و سیالات بیولوژیک، تا چندین برابر وزن خشک، آب جذب می‌کنند. علی‌رغم

جدول ۱ طبقه‌بندی زیست مواد.

زیست مواد	مزایا	معایب	کاربردها	مثال
فلزات	مستحکم، چقرمگی و انعطاف پذیری بالا	چگال، حساس به خوردگی	صفحات استخوان، ایمپلنت‌های تحت بار، سیم و براکت دندان	تیتانیوم، فولاد ضد زنگ، آلیاژهای کبالت-کروم و آلیاژهای تیتانیوم
پلیمر	انعطاف پذیر، قابل اصلاح سازی سطحی	غیر مستحکم، ذرات حاصل از اضم حلال سمی	داربست‌های مهندسی بافت، پیچ استخوان، صفحات استخوان و رهایش دارو	کلاژن، ژلاتین آلژینات، پلی لاکتیک اسید، پلی لاکتیک کوگلایکولیک اسید
سرامیک	زیست سازگار، زیست فعال، قابل جذب، مقاوم به سایش	ترد، استحکام کم، چقرمگی پایین	مفصل ران، پرکننده استخوان، پوشش روی ایمپلنت‌ها، مهندسی بافت و ...	آلومینا، زیرکونیا، هیدروکسی آپاتیت، تری کلسیم فسفات، براشیت، شیشه زیستی

فیزیکی، برهم‌کنش فیزیکی بین زنجیرها عامل اصلی اتصال بوده و هیچ‌گونه اتصال کوالانسی بین زنجیرها برقرار نیست. این شبکه‌ها برگشت پذیر بوده، در برابر محرک‌های خارجی مانند دما و pH تغییر حجم می‌دهند [۴]. حضور نانوذرات علاوه بر افزودن خواص جدید به هیدروژل‌ها بواسطه به دام افتادن نانوذرات در ساختار شبکه هیدروژل، سبب ایجاد ساختار شبکه‌ای از طریق جذب سطحی، اتصال ناشی از برهم‌کنش فیزیکی و یا شیمیایی بین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری می‌شود (شکل ۱-ج).

حضور نانوذرات خواص منحصربه‌فردی در هیدروژل‌های پلیمری نظیر پاسخگویی به محرک‌های مکانیکی، نوری، حرارتی، صوتی، مغناطیسی و الکتریکی را به همراه دارد که منجر به کاربرد وسیع آن‌ها در حوزه‌های مختلفی نظیر الکترونیک، اپتیک، حسگرها، محرک‌های درمانی، سامانه جداسازی، انتقال دارو و بسیاری دیگر از حوزه‌های زیست فناوری می‌شود [۵]. از دیگر خواص بهبود یافته هیدروژل‌ها در حضور نانوذرات، خواص مکانیکی فوق‌العاده آن‌ها است. این ژل‌ها قادر به تحمل سطح بالایی از مقاومت در برابر تغییر شکل نظیر طولیل شدن، فشرده شدن، خم شدن، پاره شدن، چرخاندن و حتی پیچش هستند (شکل ۱-د) [۱].

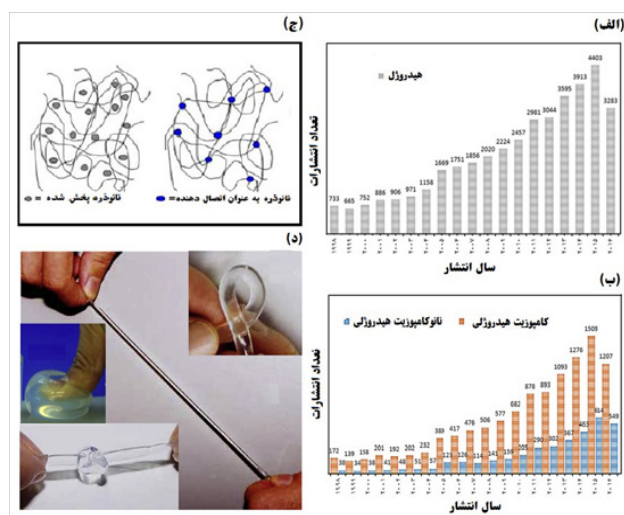
شکل ۲ طیف وسیعی از نانوذرات بر پایه کربن

مطالعه زیست سازگاری هیدروژل‌ها برای تعدادی از سامانه‌های هیدروژلی و کاربردهای بیولوژیک آن‌ها به طور کامل انجام شده است و نتایج مثبتی را به همراه داشته است. مشابه سایر زیست مواد، اطمینان از پاسخ مطلوب بدن به هیدروژل‌ها و عدم آسیب رسانی به بدن ضروری است.

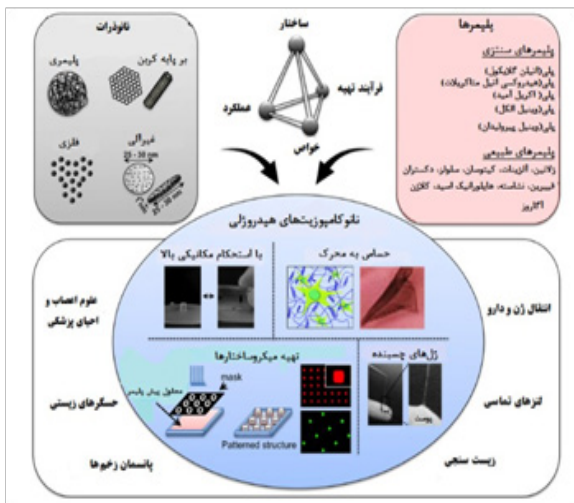
## نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی

ظهور نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در جهت بهبود و اصلاح خواص هیدروژل‌های مرسوم و افزودن خواصی منحصربه‌فرد به آن‌ها رخ داده است. براساس آنچه که در شکل ۱-الف و ب، روند انتشارات اخیر مقاله‌ها، علاقه چشمگیر و فزاینده در توسعه نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در حوزه‌های بالینی را نشان می‌دهد.

به طور کلی، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی که به آن‌ها هیدروژل‌های هیبریدی نیز اطلاق می‌شود، به عنوان مواد شبکه‌ای با اتصال عرضی و متورم با آب، در حضور نانوذرات یا نانوساختارها، تعریف می‌شوند. اتصال عرضی که مهم‌ترین معیار در دسته‌بندی هیدروژل‌ها است، به دو صورت شیمیایی و فیزیکی رخ می‌دهد. هیدروژل‌هایی با اتصال عرضی شیمیایی، ژل‌هایی دائمی، شامل اتصالات عرضی کووالانسی هستند. درحالی که در هیدروژل‌هایی با اتصال عرضی



شکل ۱ تعداد انتشارات مربوط به: هیدروژل‌ها (الف) و کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی براساس پایگاه بین المللی نمایه نشریات علمی (ب)، نانوذرات: پیچش شدن در زمینه و یا عمل نمودن به عنوان عامل شبکه‌ای کننده (ج) [۳] و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با استحکام مکانیکی فوق‌العاده در برابر طولیل شدن، خم شدن، گره خوردن و فشرده شدن [۱].



شکل ۲ نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی و کاربردهای آن [۵].

نانوذرات به زمینه پلیمری سبب بهبود استحکام مکانیکی، پایداری فیزیولوژیکی زمینه هیدروژلی و همچنین افزایش مشخصات چسبندگی سلولی شده است. اگرچه برهم‌کنش دقیق بین نانوهیدروکسی آپاتیت و شبکه پلیمری بررسی نشده است، انتظار می‌رود علاوه بر برهم‌کنش فیزیکی، برهم‌کنش یونی نیز نقش مهمی در چقرمگی بالا و خواص الاستومری شبکه نانوکامپوزیت ایفا کند. در جدول ۲ نمونه‌هایی از نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی بر پایه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، کاربردها و نتایج حاصل ارائه شده است. آزمایش‌های نشان داده است فاز معدنی قرار گرفته در این هیدروژل‌ها، منجر

نانولوله‌های کربنی (Carbon (CNT)) Nanotube)، گرافن و نانوالماس، نانوذرات پلیمری (نانوذرات پلیمری دندریمری/ پلی استرهای ماکرومولکول پرشاخه)، نانوذرات معدنی/ سرامیکی (هیدروکسی آپاتیت، سیلیکات و کلسیم فسفات) و نانوذرات فلز/ اکسید فلز (طلا، نقره و اکسید آهن) برای دستیابی به نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با کاربردهای بالینی را، نشان می‌دهد [۵].

## نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با نانوذرات سرامیکی/ غیر آلی

با الهام از نانومواد زیست فعال یافت شده در بافت‌های بیولوژیکی، محققان با ترکیب نانوذرات سرامیکی و پلیمرهای طبیعی/ سنتزی، نسل جدیدی از زیست مواد پیشرفته را توسعه داده‌اند. از جمله این نانوذرات می‌توان به هیدروکسی آپاتیت، نانوذرات سنتزی سیلیکات، سیلیکا، کلسیم فسفات، شیشه زیست فعال و شیشه سرامیکی اشاره کرد. بدین ترتیب نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی متنوعی با ترکیب نانوذرات سرامیکی در زمینه پلیمری، سنتز شده‌اند.

### نانوهیدروکسی آپاتیت

هیدروکسی آپاتیت ترکیبی با فرمول ساختاری  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ، زیست تخریب‌پذیر، زیست فعال و غیرسمی است. نانوکامپوزیت‌های متشکل از این نانوذرات کاربرد گسترده‌ای در مهندسی بافت استخوان، بازسازی و جایگزینی غضروف دارند. افزودن این

جدول ۲ نمونه‌هایی از نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی بر پایه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، کاربردها و نتایج حاصل.

محققان	نانوذره	جزء هیدروژلی	کاربرد(ها)	نتایج حاصل
Kumar و همکاران [۶]	HA	بتا کیتین	مهندسی بافت	تخریب‌پذیری و جذب مناسب پروتئین، بهبود چسبندگی و تکثیر سلولی
Tripathi و همکاران [۷]	HA	کیتوسان	مهندسی بافت استخوان	افزایش تورم و جذب پروتئین
Chang و همکاران [۸]	HA	کیتین	مهندسی بافت	تقویت استحکام مکانیکی و تکثیر و چسبندگی سلولی
Kim و همکاران [۹]	HA	آلژینات/کیتوسان	مهندسی بافت استخوان	افزایش استحکام مکانیکی و زیست‌سازگاری مناسب
Fricain و همکاران [۱۰]	HA	پیلولان/ دکستران	مهندسی بافت استخوان	سبز کامپوزیتی با قابلیت تقلید کانی سازی زیستی استخوان
Rabiee و همکاران [۱۱]	HA	کیتوسان	جایگزین استخوان	بهبود خواص مکانیکی، زیست فعالی و زیست سازگاری



به کلسینه شدن اولیه و تشکیل بافت‌های استخوانی در چند مدل بالینی حیوانی، شده است [۱۳، ۱۲]. در همین راستا محققان برای تهیه هیدروژل‌های ترکیبی، نانوذرات هیدروکسی آپاتیت را با پلیمرهایی نظیر کیتین و کیتوسان ترکیب کرده‌اند. براساس آزمون‌های مکانیکی، مقاومت فشاری تمام نمونه‌ها، افزایش یافته است. در نتیجه هیدروژل حاصل از انعطاف‌پذیری و سختی خوبی برخوردار است. چنین نتایجی بیانگر بهبود خواص مکانیکی هیدروژل در حضور نانوذرات هیدروکسی آپاتیت است.

### نانوذرات سنتزی سیلیکات / سیلیکا

نانوذرات سنتزی سیلیکات، که تحت عنوان نانو خاک رس (Clay) شناخته می‌شوند، از گسترده‌ترین نانوذرات مورد مطالعه در نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی است. تحقیقات نشان داده است این نانوذرات قادر به بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی هیدروژل‌های پلیمری است [۱۴]. مزیت عمده نانوذرات سیلیکاتی، افزایش استحکام مکانیکی هیدروژل پلیمری است. چنین بهبودی، ناشی از برهم‌کنش سطحی بالای پلیمر و نانوذرات، در نتیجه پراکندگی و توزیع مناسب نانوذرات و یا توانایی آن برای ایجاد ساختار ورقه‌ای شدن در بستر پلیمری است. از نانوذرات سیلیکاتی مورد استفاده در نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی، می‌توان به مونت موریلونیت، بنتونیت، هکتوریت و دیگر سیلیکات‌ها اشاره کرد. قرارگیری نانوذرات سیلیکا در زمینه پلیمری می‌تواند، منجر به بهبود استحکام مکانیکی و چسبندگی سلولی شود. به دلیل خواص مکانیکی مناسب و افزایش زیست‌فعالی، نانوکامپوزیت هیدروژلی حاصل به عنوان پرکننده‌های قابل تزریق در درمان‌های ارتوپدی استفاده می‌شود [۱۵].

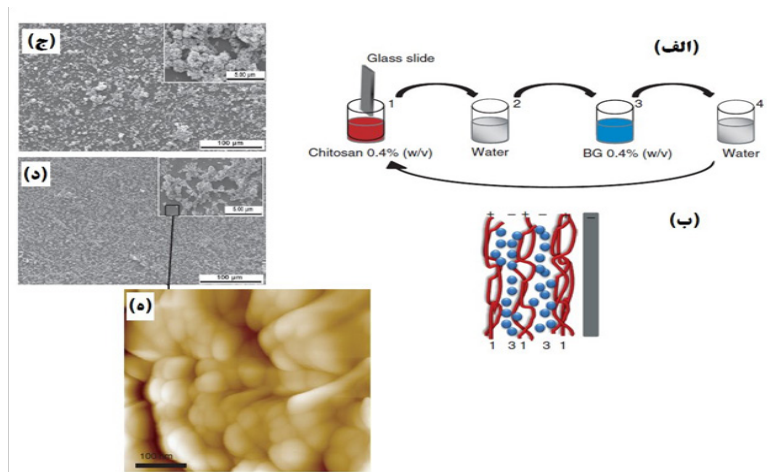
### شیشه سرامیک‌های زیست فعال

شیشه‌های زیستی از دیگر نانوذرات سرامیکی هستند که برای دستیابی به نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی زیست فعال با پلیمرهای طبیعی و سنتزی مختلفی ترکیب شده‌اند. به دلیل استحکام مناسب، این نانوذرات اغلب برای انحلال این نانوذرات می‌تواند پاسخ‌های بیولوژیکی مطلوبی به همراه داشته باشد. مطالعات زیست‌شناسی مولکولی نشان داده است، محصولات حاصل از تخریب شیشه‌های زیست فعال

سبب برانگیختگی ۷ نوع ژن دخیل در استخوان‌سازی خواهند شد [۱۶]. تلاش‌های متعددی در راستای ترکیب شیشه‌های زیست فعال با پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر برای تهیه جایگزینی با زیست‌سازگاری، زیست‌فعالی، قابلیت تجزیه بیولوژیک و سختی بسیار خوب به منظور کاربرد در بافت استخوان صورت گرفته است. در این راستا، Wang و همکاران در سال ۲۰۰۶ [۱۷]، نانوکامپوزیت زیست فعال متخلخل جدیدی، متشکل از نانوذرات شیشه زیست فعال، کلاژن، هیالورانیک اسید و فسفاتیدیل‌سرین (Phosphatidylserine) تهیه کردند. داربست مذکور بسیار متخلخل با اندازه حفراتی در محدوده ۱۰۰-۴۰۰ μm بوده است.

در ادامه تحقیقات در سال ۲۰۰۹ Couto و همکاران [۱۸]، با تهیه پوشش‌های چندلایه‌ای از نانوذرات شیشه زیست فعال و کیتوسان به روش لایه به لایه (LbL, Layer-by-Layer) (شکل ۳-الف و ب) داربستی در مهندسی بافت استخوان طراحی کردند. براساس مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Scanning Electron Microscope) در شکل ۳-ج، نانوذرات کروی شکل شیشه زیست فعال با اندازه ۱۰۰ nm-۳۰، بطور همگن در سطح پوشش چند لایه پراکنده شده‌اند. کیتوسان خواص ویسکوالاستیک پوشش و شیشه زیست فعال، زیست‌فعالی آن را تامین می‌کند. مطالعات آزمایشگاهی نیز تشکیل آپاتیت را به عنوان نشانه‌ای از زیست‌فعالی پوشش‌ها تایید کردند. در تحقیقی دیگر Peter و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۱۹]، نانوذرات شیشه زیست فعال را با داربست کیتین ترکیب کردند.

داربست مذکور، ماکرومتخلخل با حفراتی در محدوده ۵۰۰-۱۵۰ μm بوده و نانوذرات بطور همگن در دیواره حفرات توزیع شده‌اند. داربست‌های هیدروژلی در حضور نانوذرات، تورم و تخریب مناسبی از خود نشان داده‌اند. مطالعات زیست‌معدنی شدن، زیست‌فعالی داربست را تایید کرده است. همچنین نتایج حاصل از آزمون زیست‌سازگاری (MTT, Microculture Tetrazolium Test) و آزمون تماس مستقیم سلول‌ها، حاکی از عدم سمیت و در نتیجه زیست‌سازگاری و اتصال سلول‌ها به دیواره حفرات بوده است. در ادامه این تحقیقات در سال ۲۰۱۰ Peter و همکاران [۲۰]، داربست نانوکامپوزیتی جدیدی شامل کیتوسان و نانوذرات شیشه-سرامیک زیست فعال را معرفی



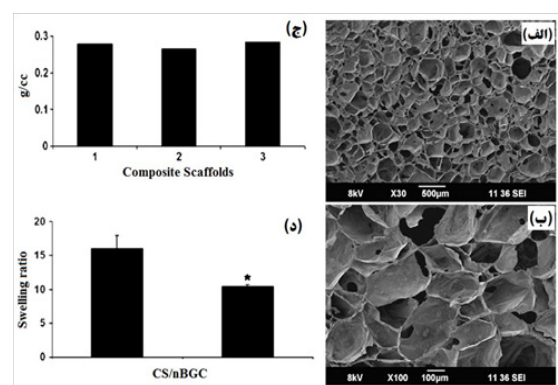
شکل ۳ نمایش روند لایه به لایه پوشش: جذب محلول کاتیونی کیتوسان در شیشه زیست فعال (آنیونی) (الف)، تشکیل فیلم چند لایه بر سطح شیشه پس از چند چرخه (ب) و تصویرهای SEM پوشش‌های بدست آمده از ۵ دو لایه (ج) و ۱۰ دو لایه (د) کیتوسان و نانوذرات شیشه زیست فعال [۱۸].

نانوذرات شیشه زیست فعال و زمینه کیتوسان، می‌توانند به عنوان داربست برای کاربردهای مهندسی بافت مورد استفاده قرار گیرند. در تحقیق دیگری در سال ۲۰۱۰، Peter و همکاران [۲۱]، برای افزایش چسبندگی، مهاجرت، تمایز و تکثیر سلولی از ژلاتین در داربست کامپوزیتی کیتوسان- شیشه زیست استفاده نکردند. براساس نتایج حاصل از تحلیل‌های انجام شده، مورفولوژی داخلی داربست ماکرو متخلخل با اندازه حفراتی در محدوده  $300\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$  بوده است (شکل ۵-الف و ب) است.

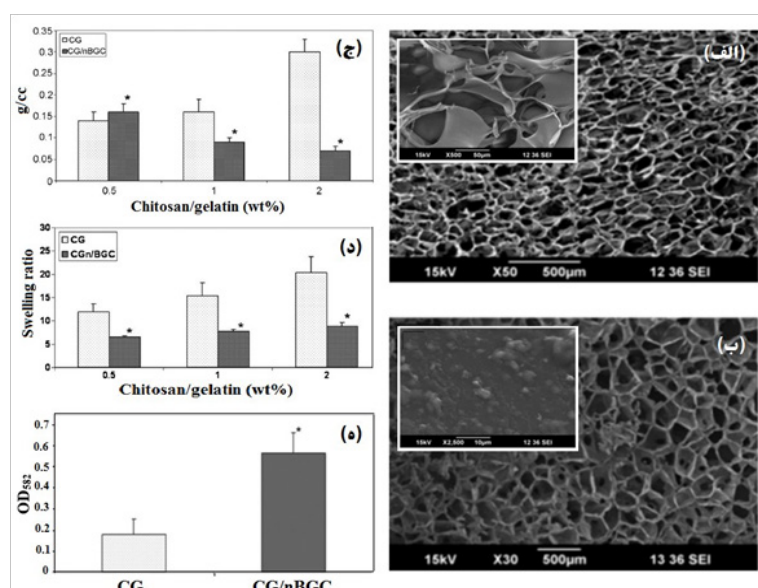
حضور نانوذرات شیشه زیست فعال کاهش چگالی و تورم داربست نانوکامپوزیتی و افزایش جذب پروتئین را به همراه داشته است (شکل ۵). کاهش تورم و چگالی در حضور نانوذرات را می‌توان ناشی از افزایش تخلخل و یا اندازه حفرات داربست دانست. براساس آزمون تماس مستقیم و مطالعات اتصال سلولی، داربست نانوکامپوزیتی خواص بهتری را نشان داده، محیط سالم‌تری را برای اتصال و پخش سلولی فراهم کرده است.

Mozafari و همکاران نیز در سال ۲۰۱۰ [۲۲]، داربستی نانوکامپوزیتی با ترکیب ژلاتین و نانوذرات شیشه زیست فعال را در سامانه سه‌تایی  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ ، به عنوان جایگزینی با زیست فعالی بسیار مناسب در مهندسی بافت استخوان تهیه کردند. داربست مورد نظر بسیار متخلخل با میکروساختار سه‌بعدی و به هم پیوسته از حفرات تقریباً کروی شکل با اندازه  $200\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$  بوده که برای رشد سلول‌های استخوان مطلوب است (شکل

کردند. زمینه کیتوسان ماکرومتخلخل بوده، نانوذرات شیشه سرامیک زیست فعال بطور همگن در آن توزیع شده‌اند (شکل ۴). مطالعات تورمی نیز بیانگر کاهش نسبت تورم کامپوزیت در حضور نانوذرات است. تورم در هیدروژل‌ها سبب افزایش اندازه حفرات و تخلخل ماتریس که تامین‌کننده اکسیژن و مواد مغذی به درون آن است، می‌شود. همچنین در حضور نانوذرات و در نتیجه افزایش تخلخل، چگالی ضور نانوذرات بر نسبت تورم و چگالی داربست را نشان می‌دهد. براساس نتایج حاصل، داربست کامپوزیتی توسعه یافته با استفاده از



شکل ۴ تصاویر SEM نشان‌دهنده میکروساختار ماکرومتخلخل داربست کامپوزیتی نانوذرات کریستالی شیشه زیست فعال در ماتریس کیتوسان (الف و ب)، دانسیته کیتوسان (۱) و داربست‌های کامپوزیتی (۲ و ۳) و رفتار تورمی داربست‌ها (د)  $p < 0.05$  [۲۰].



شکل ۵ تصاویر SEM از ساختار ماکرومتخلخل: داربست کیتوسان/ژلاتین (الف) و داربست کامپوزیتی کیتوسان/ژلاتین/شیشه زیست فعال (ب) در دو بزرگنمایی. چگالی داربست‌های کیتوسان/ژلاتین و کیتوسان/ژلاتین/نانوذرات شیشه زیست فعال (ج)، رفتار تورمی (د) و جذب پروتئین داربست‌ها (ه)  $p < 0.05$  [۲۱].

Srinivasan و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۲۴]، داربست‌هایی کامپوزیتی از آلژینات/نانوذرات سرامیکی شیشه زیست فعال، برای بازسازی بافت‌های دندان تهیه کردند. توانایی تورم، تخریب در شرایط آزمایشگاهی، زیست معدنی شدن و سمیت سلولی داربست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از کاهش تورم و تخریب و افزایش بیومینرالیزاسیون و جذب پروتئین بوده است. علاوه بر این، داربست‌های کامپوزیتی آلژینات/شیشه زیستی در مقایسه با داربست آلژینات، پخش و چسبندگی سلولی بهتری را نشان داده‌اند. علاوه بر متخلخل بودن داربست کامپوزیتی آلژینات با اندازه حفرات ۱۰۰-۳۰۰µm که برای مهاجرت و تکثیر سلولی، تامین مواد مغذی و عروق ضروری است، سطح داربست آلژینات در مقایسه با سطح داربست کامپوزیتی آلژینات/نانوذرات سرامیکی شیشه زیست فعال صاف بوده، که می‌تواند به دلیل حضور نانوذرات باشد.

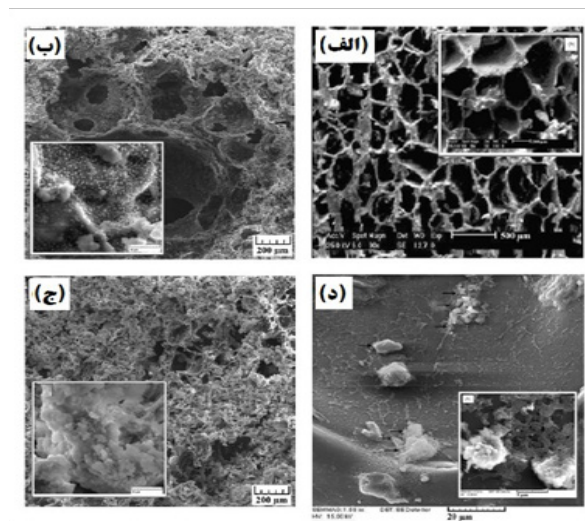
Mota و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۲۵]، ترکیبی از کیتوسان با نانوذرات شیشه زیست فعال را به منظور تولید غشاء بازسازی بافت و استخوان، تهیه کردند. افزودن نانوذرات شیشه زیست فعال به غشای کیتوسان، کاهش پتانسیل مکانیکی این غشای و بهبود زیست فعالی را به همراه

تشکیل آپاتیت در سطح داربست کامپوزیتی و افزایش قابل توجه در زیست فعالی در طی چند روز از غوطه‌وری با قرارگیری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (Simulated Body Fluid SBF) در فواصل زمانی مختلف تایید شد (شکل ۶-ب و ج). همچنین آزمون‌های آزمایشگاهی با سلول‌های استئوبلاست نشان‌دهنده نفوذ مناسب سلول‌ها به حفرات داربست، افزایش مداوم تجمع سلول در داربست‌های زیست فعال با افزایش زمان و در نتیجه توانایی داربست برای حمایت از رشد سلولی بوده است. شکل ۶-د، تصاویر SEM سلول‌های SaOS-2 را بر سطح داربست‌ها نشان می‌دهد.

Marelli و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۲۳]، اثر ترکیب کلاژن با نانوذرات شیشه زیست فعال برای تولید داربست‌های هیدروژلی در مهندسی بافت استخوان مورد مطالعه قرار دادند. به دلیل سطح و واکنش‌پذیری بالای نانوذرات شیشه زیست فعال، تشکیل کلسیم فسفات بلافاصله در داربست ژل کامپوزیتی صورت گرفت. نانوذرات شیشه زیست فعال، بطور همگن در ژل کلاژن متراکم پخش شده، که موجب تسریع زیست معدنی شدن سه‌بعدی از ماتریس، با قرارگیری در معرض محیط فیزیولوژیک شده است.

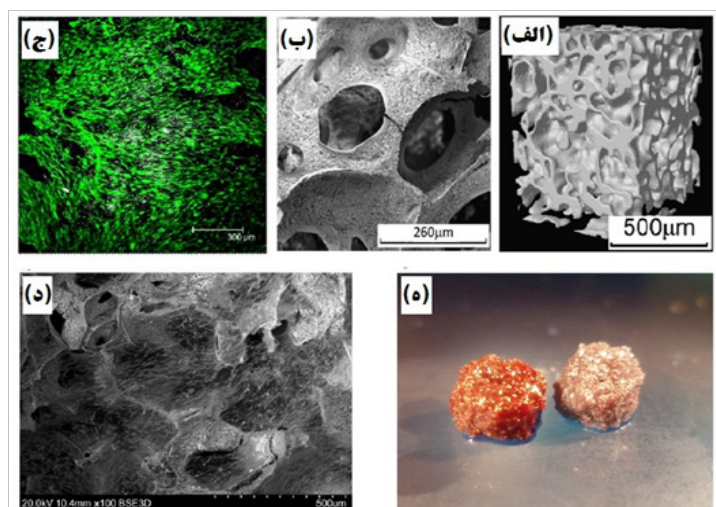
نقره حاوی  $342 \mu\text{g}$  نانوذرات نقره اثرات سمیت سلولی نشان داده‌اند. که به غلظت نسبتاً بالایی از نانوذرات نقره در پوشش نسبت داده شده است. علی‌رغم سمیت سلولی، این تحقیقات مقدماتی راه را برای بهبود چنین ساختارهای چند منظوره هموار کرده است. Nadeem و همکاران در سال ۲۰۱۳ [۲۷]، داربست کامپوزیتی زیست فعال اسفنج مانندی، متشکل از شیشه زیست فعال و ژلاتین، برای استفاده در مهندسی بافت استخوان تهیه کردند. براساس تصاویر میکروسکوپی SEM ارائه شده در شکل ۷، فوم کامپوزیتی دارای ظاهر اسفنج مانند با تخلخل پیوسته و اندازه متوسط حفرات  $170 \mu\text{m}$ ، مناسب برای تکثیر سلول‌ها و رشد بافت بوده است. این ویژگی که به طور معمول در فوم‌های سرامیکی ساخته شده با فرآیند مشابه [۲۸] مشاهده نشد، ناشی از محتوای پایین جامد، همراه با ژل شدن کند فوم است. تشکیل آپاتیت در طول غوطه‌وری داربست در محلول شبیه‌سازی شده بدن نشان‌دهنده زیست فعالی آن بوده است. مطالعات آزمایشگاهی بیانگر زیست سازگاری عالی و قابلیت حمایت داربست‌های کامپوزیتی از رشد سلول‌های بنیادی دندانی (HDSPCs, Human Dental Pulp Stem Cells) بوده است. براساس تصویر فلورسنت میکروسکوپ کانفوکال در شکل ۷-ج، بیشتر سلول‌ها پس از شش هفته کشت در داربست‌ها زنده ماندند. نتایج SEM رشد سلول‌های دندانی را در داربست کامپوزیتی تایید کرد (شکل ۷-د). رنگ آمیزی مثبت فسفات قلیایی در شکل ۷-ج بیانگر توانایی سلول‌ها به حفظ عملکرد و تمایز استئوژنیک خود پس از رشد بوده است. در نتیجه داربست کامپوزیتی حاصل جایگزینی مناسب برای فناوری‌های فعلی در ساخت داربست سه بعدی استخوان است.

El-Fiqi و همکاران، در سال ۲۰۱۳ [۲۹]، نانوکامپوزیت هیدروژلی جدیدی از کلاژن و نانوذرات شیشه زیست فعال مزومتخلخل اصلاح شده با گروه‌های آمین در سطح را، توسعه داده، اثرات حضور این نانوذرات و اصلاح سطح با آمین را در خواص فیزیکی و شیمیایی و مکانیکی هیدروژل بررسی کردند. لازم به ذکر است، آمین دار کردن سطح شیشه زیست فعال سبب پیوند شیمیایی با مولکول‌های کلاژن و در نتیجه، بهبود چشمگیر پایداری فیزیکی و شیمیایی و مکانیکی نانوکامپوزیت هیدروژلی شده است. همچنین حضور این نانوذرات، تخریب



شکل ۶ تصاویر SEM برگرفته از: نمای بالای داربست آلزینات/ نانوذرات شیشه زیست فعال (الف)، داربست‌ها پس از ۱ و ۱۴ روز غوطه‌وری (ب و ج) و سلول‌های SaOS-2 کشت شده بر سطح داربست‌ها (د) در دو بزرگ‌نمایی بالا و پایین [۲۲].

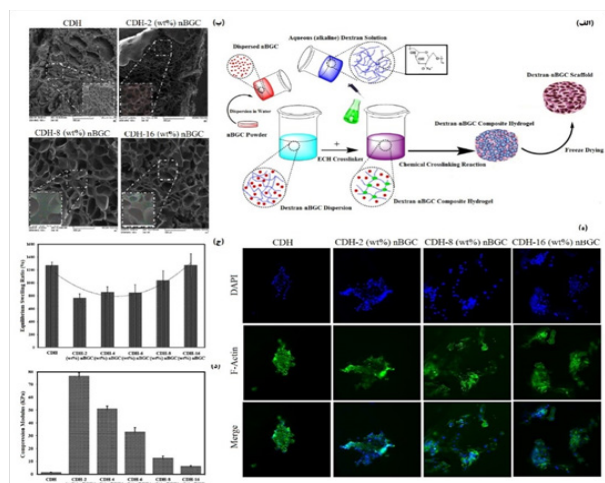
داشته است. غشای حاوی این نانوذرات موجب رسوب یک لایه آپاتیت، در محلول شبیه سازی شده بدن که خود بیانگر خاصیت هدایت استخوان سازی این نانوذرات است، سبب بهبود فعالیت متابولیک سلولی و زیست معدنی شدن و افزایش سختی غشای شده است. Pishbin و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۲۶]، پوشش‌های ارتوپدی کامپوزیتی با قابلیت ضد باکتری حاوی کیتوسان، ذرات شیشه زیست فعال ( $9/8 \mu\text{m}$ ) و نانوذرات نقره را با استفاده از روش رسوب الکتروفوریتیک تک مرحله‌ای تهیه نمودند. از فولاد ضد زنگ ۳۱۶ به عنوان بستر ارتوپدی فلزی استاندارد استفاده شد و با پوشش کیتوسان و کیتوسان/ شیشه زیست فعال مقایسه شد. از کیتوسان به عنوان یک عامل کمپلکس و پایدار کننده برای شد. حضور ذرات شیشه زیست فعال و در نتیجه تشکیل هیدروکسی آپاتیت در محلول SBF، نشان‌دهنده زیست فعالی پوشش‌ها بوده است. رهایش یون‌های نقره از پوشش فعالیت ضد باکتریایی را در شرایط آزمایشگاهی تسهیل کرده است. اگرچه پوشش کیتوسان و کیتوسان/ شیشه زیست فعال از پخش سلول‌های شبه استئوبلاست MG ۶۳ تا ۷ روز پس از کشت حمایت کرده است، پوشش کیتوسان/ شیشه زیست فعال/ نانوذرات



شکل ۷ مورفولوژی سطح و اتصال داربست کامپوزیتی: مدل  $\mu$ -CT، نشان‌دهنده ساختار سه‌بعدی متخلخل و به هم پیوسته (الف) و تصویر SEM نشان‌دهنده مورفولوژی اسفنج مانند داربست کامپوزیتی (ب). رشد سلول‌های HDPSC در داربست کامپوزیتی: تصویر میکروسکوپ فلورسنت کوانتوکال ارزشمند HDPSC‌ها در داربست کامپوزیتی پس از ۶ هفته (ج)، تصویر SEM (د) و چپ- نمونه رنگ‌آمیزی شده با فسفات قلیای و راست- نمونه کنترل (ه) [۲۷].

هیدرولیتیک و آنزیمی هیدروژل نانوکامپوزیت مذکور را کند کرده، موجب افزایش چشم‌گیر خواص مکانیکی هیدروژل، خصوصاً مقاومت در برابر بارگذاری و همچنین سختی هیدروژل شده است. Gantar و همکاران در سال ۲۰۱۴ [۳۰]، نانوکامپوزیت هیدروژلی صمغ/ نانوشیشه زیست فعال را برای کاربرد به عنوان داربستی در مهندسی بافت استخوان تهیه کردند. براساس نتایج حاصل از SEM ارائه شده در شکل ۸، نانوذرات بطور یکنواخت در ماتریس پخش شده، موجب افزایش ضخامت دیواره حفرات، افزایش زبری سطح و کاهش اندازه حفرات شده‌اند. در شکل ۸-د و ۸-ه تصاویر حاصل از اسکن سه‌بعدی ( $\mu$ -CT scan) هیدروژل‌ها در حالت خشک، ارائه شده است. همچنین نتایج آزمون استحکام فشاری نشان داد که مدول یانگ نانوکامپوزیت تقریباً، تا دو برابر افزایش یافت. لذا حضور نانوذرات شیشه زیست فعال موجب بهبود ریزساختار و خواص مکانیکی مواد شده است. خواص مکانیکی به ترکیب نانوذرات وابسته بوده، با مقدار شیشه زیست فعال بهبود یافته است. علاوه بر این، برای بررسی عملکرد بیولوژیکی نانوکامپوزیت، اثر حضور نانوذرات بر چسبندگی و پایداری سلول‌های بنیادی بافت استخوان (hASC, Human Adipose Derived

Stem Cell) بررسی شد. پس از فرارگیری نانوکامپوزیت مذکور، به مدت ۷۲ ساعت در محیط کشت، سلول‌ها قادر به چسبیدن و پخش شدن در نانوکامپوزیت بوده‌اند. Chen و همکاران در سال ۲۰۱۵ [۳۱]، داربست کامپوزیتی شیشه زیست فعال/ کیتوسان/ کربوکسی متیل سلولز (Carboxymethyl Cellulose) را برای جایگزینی موم (Wax) سنتی تهیه کرده‌اند. خون‌ریزی مغز استخوان (Bone Marrow) به طور عمده توسط موم استخوانی متوقف می‌شود. با این وجود، موم نمی‌تواند جذب شود، که منجر به سست شدن پروتز مصنوعی، واکنش ماده خارجی و عفونت می‌شود. تحلیل WST-1 Water (Soluble Tetrazolium-1) نشان داد که کامپوزیت مذکور منجر به زیست سازگاری عالی و بدون سمیت سلولی می‌شود. ارزیابی درون‌تنی تشکیل استخوان نشان داد که کامپوزیت تهیه شده نقش مهمی در بازسازی استخوان و هموستاسیس (Hemostasis) دارد. کامپوزیت به عنوان موم استخوانی اثر مشابه هموستاسیس داشته است. تجزیه زیستی آن همچنین به عملکرد ترمیم نقایص استخوان منجر شد. Sarker و همکاران در سال ۲۰۱۶ [۳۲]، هیدروژل کامپوزیتی شیشه زیست فعال و آلژینات-ژلاتین را با استفاده از روش خشک کن انجمادی به عنوان

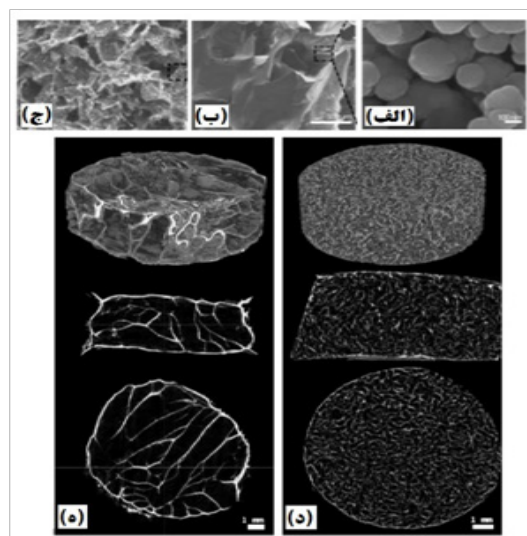


شکل ۹ نمایش چگونگی تهیه داربست‌های هیدروژلی دکستران-شیشه زیست فعال (الف)، تصاویر SEM داربست‌ها (ب)، رفتار تورمی و مدول فشاری داربست‌های کامپوزیتی (ج و د) و تصاویر فلئورسانس از سلول‌های HOB بر داربست‌های هیدروژلی (ه) [۳۳].

فعال‌دارای میکروساختاری سه‌بعدی با میانگین اندازه حفرات  $240 \mu\text{m}$  بوده‌اند. نانوذرات کروی شکل شیشه سرامیک زیست فعال بطور همگن در غلظت‌های پایین و همراه با کلوخه‌هایی در غلظت بالا، در ماتریس هیدروژلی دکستران توزیع شده‌اند. فشار اسمزی و تشکیل کلوخه‌هایی از نانوذرات در غلظت‌های بالا موجب افزایش جذب آب و کاهش مدول فشاری داربست‌ها شده است (شکل ۹-ج و د). تشکیل بلورهای هیدروکسی آپاتیت بر سطح و مقطع داربست‌های کامپوزیتی پس از ۷، ۱۴ و ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول SBF، تاییدکننده زیست‌فعالی کامپوزیت‌ها بوده است. همچنین افزایش غلظت نانوذرات در داربست‌های کامپوزیتی دکستران-شیشه سرامیک زیست فعال سبب افزایش تکثیر سلول‌های استئوبلاست (HOBs, Human Osteoblasts) (شکل ۹-ه) و فعالیت آلکالین فسفات (ALP) در طی ۱۴ روز شده‌اند. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی مطلوب، هیدروژل‌های کامپوزیتی دکستران-شیشه سرامیک زیست فعال را می‌توان به عنوان داربست‌های امیدبخش برای کاربردهای مهندسی بافت استخوانی در نظر گرفت.

### نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی زیست موادی پیشرفته، با



شکل ۸ تصاویر SEM: شیشه زیست فعال (الف)، مقطع عرضی هیدروژل صمغ (ب) و کامپوزیت صمغ با ۵۰ درصد شیشه زیست فعال (ج) و اسکن سه‌بعدی هیدروژل‌های خشک: صمغ (د) و صمغ-نانوشیشه زیست فعال (ه) [۳۰].

داربست‌های متخلخل با سختی و تجزیه‌پذیری قابل تنظیم تهیه کردند. حضور شیشه‌های زیست فعال، افزایش سینتیک و درجه شبکه‌ای شدن و کاهش زمان ژل شدن هیدروژل‌ها را به همراه داشته است، که عامل اصلی برای افزایش مقاومت مکانیکی داربست‌های کامپوزیتی است. هیدروژل‌هایی با درجه شبکه‌ای شدن بالا، آزادسازی پروتئین و تجزیه‌پذیری کمی داشتند. مقایسه بین داربست‌های آلژینات خالص، آلژینات/ژلاتین، آلژینات/ژلاتین/۱ درصد شیشه زیست فعال و آلژینات/ژلاتین/۵ درصد شیشه زیست فعال بیانگر رشد سلولی بهتر با گسترش شکل‌شناسی بالاتر داربست‌های آلژینات/ژلاتین/۱ درصد شیشه زیست فعال، بوده است. در نتیجه داربست‌های هیدروژلی تهیه شده (علی‌الخصوص داربست‌های حاوی ۱ درصد شیشه زیستی) نامزدهای امیدوارکننده‌ای برای مهندسی بافت استخوان و سایر کاربردهای پزشکی هستند.

در سال ۲۰۱۸، نیکپور و همکاران [۳۳]، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی دکستران و نانوذرات شیشه سرامیک زیست فعال (nBG) را به عنوان داربست‌های زیست فعال برای مهندسی بافت استخوان تهیه کردند (شکل ۹-الف). براساس شکل ۹-ب، داربست‌های هیدروژلی شبکه‌ای شده دکستران (CDH) و دکستران-شیشه زیست

نیازمند است. بنابراین امروزه در راستای تهیه و ساخت شبکه‌های هیدروژلی اکثر تحقیقات بر روی طراحی شبکه چندجزئی از ترکیبات مختلف متمرکز است، زیرا سامانه‌های دوجزئی قادر به ارائه ویژگی‌های متعددی نیستند. علاوه بر این، مطالعات آینده نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی نیز بر درک برهم‌کنش بین زنجیرهای پلیمری و نانوذرات در مقیاس‌های مختلف متمرکز است که در نتیجه خواص نانوکامپوزیت هیدروژلی را متناسب با کاربردهای مورد نیاز تنظیم می‌کند.

کاربرد گسترده در حوزه‌های بالینی و دارویی هستند. از این شبکه‌های هیدروژلی در زیست‌حسگر، انتقال دارو، مهندسی سلول‌های بنیادی، مهندسی بافت و... استفاده می‌شود. در مقایسه با هیدروژل پلیمری مرسوم، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی خواص فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و بیولوژیکی برتری دارند که ناشی از برهم‌کنش پلیمر و نانوذره است. طراحی نسل بعدی نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی نه تنها به کنترل شدیدی بر خواص فیزیکی، شیمیایی و الکتریکی، بلکه به ادغام نشانه‌های بیولوژیکی مناسبی در داخل شبکه

## مراجع

1. Haraguchi K., "Nanocomposite Hydrogels", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 47-54, **2007**.
2. Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R., "Hydrogels in Biology and Medicine: from Molecular Principles to Bio Nanotechnology", *Advanced Materials*, 18, 1345-1360, **2006**.
3. Nelson A., Cosgrove T., "Dynamic Light Scattering Studies of Poly (Ethylene Oxide) Adsorbed on Laponite: Layer Conformation and Its Effect on Particle Stability", *Langmuir*, 20, 10382-10388, **2004**.
4. Landers R., Hübner U., Schmelzeisen R., Mülhaupt R., "Rapid Prototyping of Scaffolds Derived from Thermoreversible Hydrogels and Tailored for Applications in Tissue Engineering", *Biomaterials*, 23, 4437-4447, **2002**.
5. Goenka S., Sant V., Sant S., "Graphene-based Nanomaterials for Drug Delivery and Tissue Engineering", *Journal of Controlled Release*, 173, 75-88, **2014**.
6. Kumar P. S., Srinivasan S., Lakshmanan V-K., Tamura H., Nair S.V., Jayakumar R., "β-Chitin Hydrogel/nano Hydroxyapatite Composite Scaffolds for Tissue Engineering Applications", *Carbohydrate Polymers*, 85, 584-591, **2011**.
7. Tripathi A., Saravanan S., Pattnaik S., Moorthi A., Partridge N.C., Selvamurugan N., "Bio-composite Scaffolds Containing Chitosan/nano-hydroxyapatite/nano-copper-Zinc for Bone Tissue Engineering", *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 294-299, **2012**.
8. Chang C., Peng N., He M., Teramoto Y., Nishio Y., Zhang L., "Fabrication and Properties of Chitin/hydroxyapatite Hybrid Hydrogels as Scaffold Nano-Materials", *Carbohydrate Polymers*, 91, 7-13, **2013**.
9. Kim H-L., Jung G-Y., Yoon J-H., Han J-S., Park Y-J., Kim D-G., Zhang M., Kim D-J., "Preparation and Characterization of Nano-sized Hydroxyapatite/alginate/chitosan Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering", *Materials Science and Engineering: C*, 54, 20-25, **2015**.
10. Fricain J.C., Schlaubitz S., Le Visage C., Arnault I., Derkaoui S.M., Siadous R., Catros S., Lalande C., Bareille R., Renard M., Fabre T., Cornet S., Durand M., Léonard A., Sahraoui N., Letourneur D., Amédée J., "A Nano-hydroxyapatite-pullulan/dextran Polysaccharide Composite Macroporous Material for Bone Tissue Engineering", *Biomaterials*, 34, 2947-2959, **2013**.
11. Nikpour M., Rabiee S.M., Jahanshahi M., "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite/chitosan Nanocomposite Materials for Medical Engineering Applications", *Composites Part B: Engineering*, 43, 1881-1886, **2012**.
12. Tavakol S., Nikpour M.R., Amani A., Soltani M., Rabiee S.M., Rezayat S.M., Chen P., Jahanshahi M., "Bone Regeneration Based on Nano-hydroxyapatite and Hydroxyapatite/chitosan Nanocomposites: An In-Vitro and In-Vivo Comparative Study", *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1373, **2013**.
13. Rabiee S.M., Bioactive Ceramics as Bone Morphogenetic Proteins Carriers, in *Biomaterials Applications for Nanomedicine*, ResearchGate, **2011**.
14. Wu C-J., Gaharwar A.K., Schexnaider P.J., Schmidt G., "Development of Biomedical Polymer-silicate Nanocomposites: A Materials Science Perspective", *Materials*, 3, 2986-3005, **2010**.
15. Gaharwar A.K., Rivera C.P., Wu C-J., Schmidt G., "Transparent, Elastomeric and Tough Hydrogels from Poly (Ethylene Glycol) and Silicate Nanoparticles", *Acta Biomaterialia*, 7, 4139-4148, **2011**.
16. Zeimaran E., Pourshahrestani S., Djordjevic I., Pingguan-Murphy B., Kadri N.A., Towler M.R., "Bioactive Glass Reinforced Elastomer Composites for Skeletal Regeneration: A Review", *Materials Science and Engineering: C*, 53, 175-188, **2015**.
17. Wang Y., Yang C., Chen X., Zhao N., "Development and Characterization of Novel Biomimetic Composite Scaffolds Based on Bioglass-Collagen-Hyaluronic Acid-Phosphatidylserine for Tissue Engineering Applications", *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 254-262, **2006**.
18. Couto D.S., Alves N.M., Mano J.F., "Nanostructured Multilayer Coatings Combining Chitosan with Bioactive Glass Nanoparticles", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 1741-1748, **2009**.
19. Peter M., Kumar P.T.S., Binulal N.S., Nair S.V., Tamura H., Jayakumar R., "Development of Novel α-chitin/nanobioactive Glass Ceramic Composite Scaffolds for Tissue Engineering Applications", *Carbohydrate Polymers*, 78, 926-931, **2009**.
20. Peter M., Binulal N.S., Soumya S., Nair S.V., Furuike T., Tamura H., Jayakumar R., "Nanocomposite Scaffolds of Bioactive Glass Ceramic Nanoparticles Disseminated Chitosan Matrix for Tissue Engineering Applications", *Carbohydrate Polymers*, 79, 284-289, **2010**.
21. Peter M., Binulal N.S., Nair S., Selvamurugan N., Tamu-



- ra H., Jayakumar R., "Novel Biodegradable Chitosan-gelatin/nano-bioactive Glass Ceramic Composite Scaffolds for Alveolar Bone Tissue Engineering", *Chemical Engineering Journal*, 158, 353-361, **2010**.
22. Mozafari M., Rabiee M., Azami M., Maleknia S., "Biomimetic Formation of Apatite on the Surface of Porous Gelatin/bioactive Glass Nanocomposite Scaffolds", *Applied Surface Science*, 257, 1740-1749, **2010**.
23. Marelli B., Ghezzi C.E., Mohn D., Stark W.J., Barralet J.E., Boccaccini A.R., Nazhat S.N., "Accelerated Mineralization of Dense Collagen-nano Bioactive Glass Hybrid Gels Increases Scaffold Stiffness and Regulates Osteoblastic Function", *Biomaterials*, 32, 8915-8926, **2011**.
24. Srinivasan S., Jayasree R., Chennazhi K., Nair S.V., Jayakumar R., "Biocompatible alginate/nano Bioactive Glass Ceramic Composite Scaffolds for Periodontal Tissue Regeneration", *Carbohydrate Polymers*, 87, 274-283, **2012**.
25. Mota J., Yu N., Caridade S.G., Luz G.M., Gomes M.E., Reis R.L., Jansen J.A., Walboomers X.F., Mano J.F., "Chitosan/bioactive Glass Nanoparticle Composite Membranes for Periodontal Regeneration", *Acta Biomaterialia*, 8, 4173-4180, **2012**.
26. Pishbin F., Mourino V., Gilchrist J.B., McComb D.W., Kreppel S., Salih V., Ryan M.P., Boccaccini A.R., "Single-step Electrochemical Deposition of Antimicrobial Orthopaedic Coatings Based on a Bioactive Glass/chitosan/nano-silver Composite System", *Acta biomaterialia*, 9, 7469-7479, **2013**.
27. Nadeem D., Kiamehr M., Yang X., Su B., "Fabrication and in Vitro Evaluation of a Sponge-like Bioactive-glass/gelatin Composite Scaffold for Bone Tissue Engineering", *Materials Science and Engineering: C*, 33, 2669-2678, **2013**.
28. Fisher O.Z., Khademhosseini A., Langer R., Peppas N.A., "Bioinspired Materials for Controlling Stem Cell Fate", *Accounts of Chemical Research*, 43, 419-428, **2009**.
29. El-Fiqi A., Lee J.H., Lee E-J., Kim H-W., "Collagen Hydrogels Incorporated with Surface-aminated Mesoporous Nanobioactive Glass: Improvement of Physicochemical Stability and Mechanical Properties is Effective for Hard Tissue Engineering", *Acta Biomaterialia*, 9, 9508-9521, **2013**.
30. Gantar A., da Silva L.P., Oliveira J.M., Marques A.P., Correlo V.M., Novak S., Reis R.L., "Nanoparticulate Bioactive-glass-reinforced Gellan-gum Hydrogels for Bone-tissue Engineering" *Materials Science and Engineering: C*, 43, 27-36, **2014**.
31. Chen C., Li H., Pan J., Yan Z., Yao Z., Fan W., Guo C., "Biodegradable Composite Scaffolds of Bioactive Glass/chitosan/carboxymethyl Cellulose for Hemostatic and Bone Regeneration", *Biotechnology Letters*, 37, 457-465, **2015**.
32. Sarker B., Li W., Zheng K., Detsch R., Boccaccini A.R., "Designing Porous Bone Tissue Engineering Scaffolds with Enhanced Mechanical Properties from Composite Hydrogels Composed of Modified Alginate, Gelatin, and Bioactive Glass", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2, 2240-2254, **2016**.
33. Nikpour P., Salimi-Kenari H., Fahimipour F., Rabiee S.M., Imani M., Dashtimoghdam E., Tayebi L., "Dextran Hydrogels Incorporated with Bioactive Glass-ceramic: Nanocomposite Scaffolds for Bone Tissue Engineering", *Carbohydrate Polymers*, 190, 281-294, **2018**.



## واژه‌های کلیدی:

زیست پلیمر  
پروتئین منفرد نخود  
خواص زیست پلیمر نخود  
خواص مکانیکی  
زیست پلاستیک

# مروری بر خواص پلاستیک‌های ساخته شده از پروتئین منفرد نخود

ارمغان کشاورز میرزامحمدی<sup>۱</sup>، علی عباسیان<sup>\*۱</sup>

۱ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، گروه مهندسی پلیمر

## چکیده ...

پروتئین‌ها در نقش پلاستیک اهمیت زیادی به دلایل زیست محیطی پیدا کرده‌اند، در میان انواع پروتئین گیاهی، پروتئین نخود اخیراً مورد توجه واقع شده است. پروتئین نخود به دلیل قیمت پایین، فقدان اصلاحات ژنتیکی در گونه‌های تجاری و نیز حساسیت‌زایی نسبتاً کم آن مورد توجه است. در این مطالعه ضمن معرفی پروتئین نخود به بررسی خواص آمیزه‌های تولید شده از پروتئین منفرد (ایزوله) نخود پرداخته خواهد شد. مطالعات نشان داد که نوع نرم‌کننده و pH اثری بر شفافیت فیلم‌ها نداشتند. در بررسی شفافیت زیست‌پلاستیک‌های به دست آمده از پروتئین نخود، افزایش زمان قالب‌گیری شفافیت را کاهش داد، در حالی که افزایش فشار قالب‌گیری منجر به افزایش شفافیت زیست‌پلاستیک شد. در بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های پروتئین منفرد گرمادیده نخود، قوی‌تر، قابل کشش‌تر و چقرمه‌تر از فیلم‌های گرمانداخته بودند. هم‌چنین فیلم‌های پروتئین منفرد نخود، استحکام کششی و مدول کشش بیشتر و مقادیر کشامد پایین‌تر را در مقایسه با فیلم‌های عصاره نخود نشان دادند. افزایش در زمان و فشار قالب‌گیری، کرنش در شکست را افزایش داد، در حالی که مدول تغییر قابل توجهی نکرد. در تحلیل حرارتی، دمای انتقال شیشه‌ای پروتئین منفرد نخود، حدود ۱۰۰°C مشاهده شد که با افزایش نسبت پروتئین منفرد نخود/گلیسرول به عنوان نتیجه‌ای از اثر نرم‌کننده به مقادیر پایین‌تر انتقال یافت.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.abbasian@yahoo.com

## امقدمه

در سال‌های اخیر، مقدار زیادی از پسماندهای پلاستیکی زیست‌تخریب‌ناپذیر تولید شده است. این مشکل زیست-محیطی با این حقیقت که رشد پیوسته تقاضا برای محصولات پلاستیکی وجود دارد، نگران‌کننده می‌شود. به همین علت، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر (زیست‌پلاستیک‌ها) به عنوان ماده‌ای که می‌توانند آسیب‌های زیست-محیطی را کاهش دهند مورد توجه واقع شده‌اند، درحالی‌که خود آن‌ها از منابع تجدیدپذیر تولید می‌شوند [۱]. پروتئین‌ها (از منابع مختلف مانند آب پنیر، تخم مرغ، پودر خون، سویا، گلوتن، نخود و ...) و پلی‌ساکاریدها به عنوان مواد خام مورد توجه در تولید زیست‌پلاستیک‌ها برای طیف وسیعی از کاربردها توصیه شده‌اند. با توجه به نوع پروتئین، پروتئین‌های گیاهی، برای طیف وسیعی از کاربردها مورد توجه قرار گرفته‌اند. به طور خاص، دانه‌های خوردنی، منابع ارزانی از پروتئین با ارزش غذایی نسبتاً زیاد هستند که آن‌ها را مواد خام بسیار خوبی برای تولید محصولات برپایه پروتئین می‌کند [۲-۴].

برای مثال در بازار جهانی برای مواد پلاستیکی پایه‌زیستی پروتئین سویا به دلیل داشتن قیمت کم، کیفیت مناسب و خواص نسبتاً متنوع مورد توجه است و این‌ها عواملی هستند که رقابت با آن را مشکل می‌سازد. با این حال، استفاده از پروتئین نخود نیز می‌تواند از نظر اقتصادی سودمند باشد چون قیمت آن  $2/8 \$ / kg$  -  $2/5$  کم‌تر از دیگر پروتئین‌های منفرد (ایزوله) مانند پروتئین آب پنیر  $28-33/5 \$ / kg$  و حتی پروتئین سویا  $3-3/8 \$ / kg$  [۶] است. علاوه بر این پروتئین نخود مزایای دیگری از جمله عدم نیاز به اصلاحات ژنتیکی در گونه‌های تجاری و نیز حساسیت‌زایی نسبتاً کم را داراست [۷]. وجود پیوند دی‌سولفیدی بین مولکولی، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های آب‌گریز و نیروهای الکترواستاتیک بین زنجیرهای پروتئین به طور معمول منجر به ساختارهای شکننده پروتئین می‌شود [۸]. برای کاهش نیروهای بین‌مولکولی بین زنجیرهای پلیمر، فراوری زیست‌پلاستیک‌های پایه پروتئینی به یک مرحله اختلاط با نرم‌کننده نیاز دارد که منجر به افزایش تحرک زنجیرهای پروتئین و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود [۹].

همچنین شایان‌گفتن است که واسرشته شدن

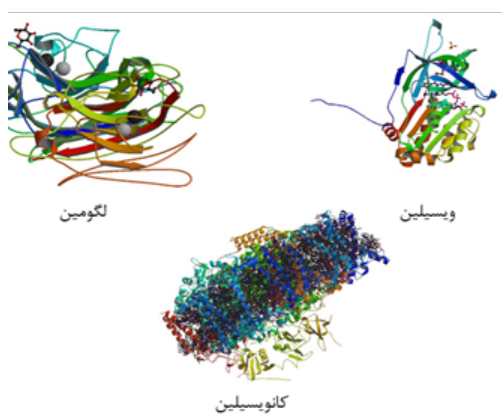
(Denaturation) پروتئین، برهم‌کنش‌های پروتئین-پروتئین و درون زنجیری آن‌ها، خواص فیزیکی و ریخت‌شناسی (مورفولوژی) پلیمر را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵]. استفاده از پروتئین نخود، به‌رغم توانایی بالقوه آن به‌علت داشتن خواص عالی تاکنون اندک بوده است. به همین منظور در این مطالعه به بررسی خواص آمیزه‌های تولید شده از پروتئین منفرد نخود پرداخته خواهد شد تا مسیرهای پیموده شده و باقی‌مانده در این حوزه مشخص شوند.

## ۲ پروتئین نخود

تولید جهانی نخود ۱۲-۱۰ میلیون تن در سال است. نخود به صورت سنتی برای خوراک انسان و دام، به علت ارزش غذایی بالای آن استفاده می‌شود. نخود می‌تواند به دو نوع تقسیم‌بندی شود: (۱) نخود باغی یا سبز (۲) نخود مزرعه‌ای یا نخود خشک (آشی).

مقدار پروتئین نخودهای خشک در حدود ۱۴ تا ۳۹ درصد وزنی و اساساً شامل گلوبولین (Globulin) است که ۶۵ تا ۸۰ درصد پروتئین را تشکیل می‌دهند. برخه گلوبولین (Globulin Fraction) شامل لگومین (Legumin)، ویسیلین (Vicilin) و مقدار کمی کانویسیلین (Convicilin) است (شکل ۱) [۱۰]. آمینواسیدهای متداول موجود در پروتئین نخود نیز در جدول ۱ درج شده است.

نخود به سه صورت عرضه می‌شود: آرد نخود، عصاره پروتئینی نخود (PPC) و پروتئین منفرد (ایزوله) نخود (PPI) درصد هر یک از آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده



شکل ۱ ساختار ویسیلین، لگومین و کانویسیلین [۱۱]

تولید فیلم و زیست پلاستیک‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است که در ادامه به آن‌ها پرداخته خواهد شد.

### ۳ بررسی خواص فیلم‌ها و زیست پلاستیک‌های تهیه شده از پروتئین نخود

#### ۳-۱ انتقال نور و شفافیت

مواد بسته‌بندی باید غذا را از اثرات نور، به خصوص تابش فرابنفش محافظت کنند. Kowalczyk و همکاران [۱۷] با مقایسه منحنی‌های طیفی فیلم‌های پروتئین نخود منفرد دریافتند که انتقال نور توسط نوع نرم‌کننده و pH خیلی کم تحت تأثیر قرار می‌گیرد. عامل اصلی تحت تأثیر قراردهنده انتقال فیلم‌ها، حرارت دهی بود. حرارت دهی محلول تشکیل فیلم موجب افزایش انتقال نور از فیلم در محدوده مرئی می‌شود. ممکن است فیلم‌های پروتئین منفرد نخود تهیه شده از محلول گرمادیده، ذرات حل نشده بیشتری داشته باشند که نور مرئی را بازتاب می‌کنند؛ در نتیجه فیلم‌ها کدرتر بوده، انتقال نور کمتری را نشان می‌دهند. باید اشاره داشت که تنها در مورد فیلم‌های پروتئین منفرد نخود تهیه شده از محلول گرمادیده، افزودن نرم‌کننده در مقادیر بالاتر، انتقال نور مرئی را کاهش می‌دهد؛ اما برای فیلم‌های تشکیل شده از محلول گرمادیده این تمایل مشاهده نمی‌شود. تغییرات به دست آمده در شفافیت فیلم پس از حرارت دادن محلول مشاهده شده به انتقال گرمایی ترکیبات غیرپروتئینی، بیشتر کربوهیدرات‌ها دومین جز اصلی پروتئین منفرد نخود تجاری نسبت داده شده است [۱۷]. آن‌ها گزارش کردند که pH اثری بر شفافیت فیلم‌های پروتئین منفرد نخود تهیه شده از محلول گرمادیده نداشت، در حالی که عامل مهمی در شفافیت فیلم‌های پروتئین منفرد نخود تهیه شده از محلول گرمادیده بود. شفافیت پایین تر فیلم‌های ریخته‌گری شده در pH ۷ در مقایسه با pH ۹ ناشی از حل شدن ناقص پروتئین‌های اصلاح نشده در pH خنثی بوده است. از سوی دیگر، در محیط بسیار بازی، بارهای منفی پروتئین‌های واسرشته نشده، ایجاد نیروهای دافعه کرده که از تشکیل ماتریس همگن پروتئین جلوگیری می‌کنند، بنابراین شفافیت فیلم‌های ریخته‌گری شده در pH ۱۱ کمتر از شفافیت آن‌ها در pH ۹ بود. پروتئین‌های اصلاح نشده و گرمایی،

جدول ۱ درصد آمینو اسیدهای موجود در پروتئین نخود [۱۰]

درصد (%)	آمینو اسید
۸	لیزین (Lysine)
۸	آرجنین (Arginine)
۱۲	آسپارتیک اسید (Aspartic Acid)
۱۹	گلو تامیک اسید (Glutamic Acid)

است [۱۳، ۱۲]. مشخصه‌یابی پروتئین نخود منفرد نشان داده است که پروتئین منفرد حاوی انواع مختلفی از برخه‌های پروتئین است که وزن‌های مولکولی مختلفی دارند که مقدار قابل توجهی از آن‌ها بسیار واسرشته شده‌اند، حلالیت کم آن‌ها و مقدار اندک سولفیدریل نشانگر این واسرشتگی است [۱۴]. به این دلیل که پروتئین منفرد نخود از عصاره و آرد نخود، چربی کم تر و پروتئین بیشتری دارد، به طور عمده در آزمایش‌ها از این ماده استفاده می‌شود. البته گاه در مقالات دیده شده که از عصاره پروتئین نخود استفاده شده و خواص مناسبی هم گرفته شده است [۱۵].

به طور کلی پروتئین منفرد نخود (PPI) از خالص سازی عصاره نخود (PPC) به دست می‌آید.

در عمل تعداد کاربردهای فنی پروتئین نخود محدود است، موارد غیرپلیمری عبارتند از مواد فعال سطحی (Surfactant)، فیلم‌ها و میکرو حفرات در لوازم آرایشی [۱۶]. کاربردهای پلیمری پروتئین نخود به خصوص

جدول ۲ مقایسه درصد پروتئین PF, PPC و PPI

نوع	پروتئین %
آرد نخود (PF)	۶۶/۲۶ ± ۰/۶۴
عصاره نخود (PPC)	۸۰/۱ ± ۵/۱
پروتئین منفرد نخود (PPI)	۸۸/۵۶ ± ۱/۵۸

### ۳-۲ خواص مکانیکی

طبق مطالعات انجام شده توسط Choi, Weida و همکاران فیلم‌های پروتئین منفرد نخود اصلاح شده گرمایی دارای مقادیر بالاتر استحکام کششی و کشامد در مقایسه با فیلم‌های پروتئین اصلاح نشده و گرمانداخته بودند، با این حال مدول کشسان فیلم‌های گرمادیده کم‌تر از فیلم‌های پروتئین گرمانداخته بود. این نتایج نشان داد که فیلم‌های پروتئین منفرد گرمادیده قوی‌تر، قابل کشش‌تر و چقرمه‌تر از فیلم‌های گرمانداخته بودند. فیلم‌های پروتئین منفرد نخود، استحکام کششی و مدول کشسان بیشتر و مقادیر کشامد پایین‌تر را در مقایسه با فیلم‌های عصاره نخود نشان دادند. اختلاف خواص بین فیلم‌های پروتئین منفرد و عصاره نخود به علت خلوص بالای پروتئین منفرد در مقایسه با عصاره نخود بوده است. خلوص بالاتر پروتئین نخود برهم‌کنش‌های مولکولی بیشتری در طول فرایند واسرشتن گرمایی فراهم آورده است [۱۵، ۱۰]. Won و همکاران [۲۰] خواص مکانیکی فیلم‌های خوراکی برپایه پروتئین نخود را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که افزایش غلظت نرم‌کننده (گلیسرول) استحکام کششی و مدول کشسان برای فیلم‌های واسرشته نشده عصاره نخود را کاهش داد؛ درحالی‌که کشامد تا پارگی افزایش یافت. مانند دیگر فیلم‌های پروتئین، گلیسرول با قرار گرفتن در بین مولکول‌های پروتئین، نیروهای بین‌مولکولی را کاهش می‌دهد و در نتیجه منجر به افزایش چقرمگی فیلم‌های حاوی گلیسرول می‌شود. آن‌ها هم‌چنین نتیجه گرفتند که در ترکیب درصد یکسان عصاره نخود/گلیسرول در فیلم، فیلم‌های عصاره نخود واسرشته به علت تشکیل پیوندهای شیمیایی درون‌مولکولی بین مولکول‌های پروتئین پس از واسرشتن سفت‌تر، قوی‌تر و قابل کشش‌تر نسبت به فیلم‌های واسرشته نشده بودند.

در پژوهشی در سال ۲۰۱۶، اثر زمان‌ها و فشارهای مختلف قالب‌گیری بر خواص مکانیکی زیست‌پلاستیک‌های برپایه پروتئین نخود بررسی شد. شکل ۲ مقادیر مدول یانگ، کرنش، شکست و حداکثر استحکام کششی را برای آمیزه‌های فراوری شده در زمان‌های مختلف قالب‌گیری نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود منحنی‌های تنش-کرنش به دست

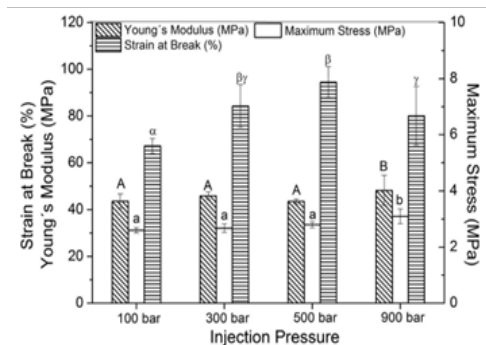
تغییر ماهیت داده (واسرشته شده) و در واکنش‌پذیری متفاوت هستند. گرمایش موجب شبکه‌ای شدن پروتئین می‌شود، در نتیجه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک وابسته به pH می‌تواند اثر ناچیزی بر همگنی (شفافیت) فیلم‌های پروتئین نخود منفرد تهیه شده از محلول گرمادیده داشته باشند [۱۷].

این درحالی است که Choi و همکاران [۱۵] دریافتند که هیچ رابطه‌ای بین آمایش گرمایی و شفافیت فیلم‌های به دست آمده از پروتئین نخود منفردخالص شده (۹۱٪ پروتئین) وجود ندارد. شفافیت بد فیلم‌های به دست آمده توسط Choi و همکاران، احتمالاً نتیجه غلظت بالاتر پروتئین در فیلم‌ها بوده است.

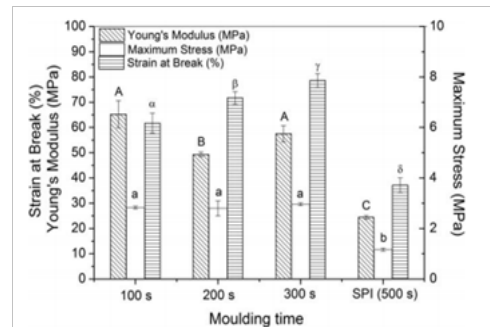
Rhim و همکاران [۱۸] در مطالعه‌ای در مورد فیلم‌های تهیه شده از پروتئین واسرشته، گزارش کردند که چسبندگی اساساً به علت پیوند هیدورژنی بود. مولکول‌های نرم‌کننده با مولکول‌های پلیمر برای پیوند هیدورژنی رقابت می‌کنند، در نتیجه همگنی شبکه فیلم‌های ریخته‌گری شده از محلول گرمانداخته می‌تواند توسط مقدار زیاد از مولکول‌های نرم‌کننده تخریب شود. کاهش در درجه همگنی ساختار پروتئین در نهایت منجر به کاهش شفافیت شده است.

در بررسی شفافیت زیست‌پلاستیک‌های به دست آمده از پروتئین نخود Perez و همکاران نشان دادند که کاهش سهم پروتئین منفردنخود، شفافیت را افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر آزمون‌هایی با مقدار بالاتر پروتئین منفردنخود، بلورینه‌تر و هم‌چنین کدرتر هستند [۱۴].

در مطالعه‌ای دیگر Perez-Puyana [۱۹] گزارش کردند که شفافیت با افزایش زمان قالب‌گیری کاهش می‌یابد. آن‌ها نتیجه گرفتند که با افزایش زمان قالب‌گیری آمیزه ساختار سازمان‌دهی شده تری (بلورینگی بیش‌تر) حاصل می‌شود. شفافیت با افزایش فشار تزریق (از ۳۰۰ تا ۹۰۰ بار) افزایش یافت که به سازمان‌یافتگی بد بخش‌های پروتئین هنگامی که فشار افزایش می‌یابد و موجب ایجاد ساختار بی‌شکل می‌شود نسبت داده شد. با این حال، نمونه ساخته شده با کمترین فشار (۱۰۰ بار) شفافیت بالاتری را نشان داد، که به بالانبودن فشار به میزان کافی برای ایجاد ساختار بلورین در زیست‌پلاستیک نسبت داده شد.



شکل ۳ مدول یانگ، کرنش شکست و حداکثر استحکام کششی زیست پلاستیک‌های به دست آمده در فشارهای تزریق مختلف [۱۹]

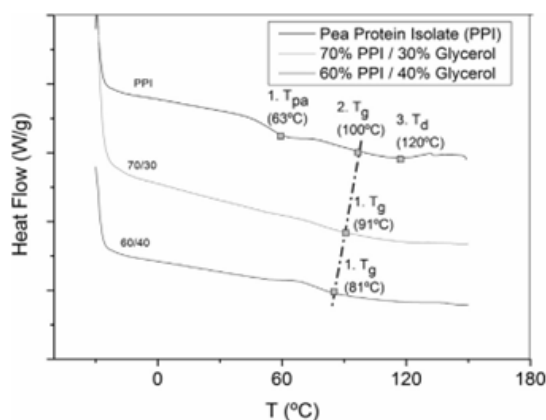


شکل ۲ مدول یانگ، کرنش شکست و حداکثر استحکام کششی را برای آمیزه‌های فراوری شده در زمان‌های مختلف قالب‌گیری [۱۹]

### ۳-۳ خواص گرمایی

در بررسی خواص گرمایی Perez و همکاران [۱۴] در آمیزه پروتئین منفرد/گلیسرول سه رویداد گرمایی برای پروفیل پروتئین منفردنخود مشاهده کردند (شکل ۴)، دو قله گرماگیر DSC و یک خمیدگی. قله‌های گرماگیر مربوط به تغییرات در حالت تجمع پروتئین‌ها در محصول منفرد یا آمیزه بود. قله اول، که در  $63^{\circ}\text{C}$  قرار داشت و به هیچ‌برخه‌ای از پروتئین نخود نسبت داده نمی‌شد، به پدیده پیرشدگی فیزیکی (Physical Aging) نسبت داده شد.

پیرشدگی فیزیکی، فرایندی کلی است که در زمان‌هایی در پلیمرهای شیشه‌ای یا نیمه‌شیشه‌ای زیر دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها رخ می‌دهد و نشانه‌ای از طبیعت غیرتعادلی حالت شیشه‌ای است [۲۲]. در مقابل، قله دوم در  $120^{\circ}\text{C}$



شکل ۴ منحنی DSC آمیزه پروتئین منفردنخود/گلیسرول [۱۴]

آمده دارای پروفیل معمول هستند که شامل ناحیه خطی با شیب اولیه بالا و در ادامه ناحیه پلاستیک که در آن شیب به طور پیوسته تا هنگام کاهش ناگهانی در تنش کاهش می‌یابد است که مطابق با پارگی نمونه است. زمان قالب‌گیری، اثری بر مدول یانگ نشان نداد زیرا مقادیر در ۱۰۰ و ۳۰۰ s اختلاف قابل توجهی نداشت. با این حال، افزایش در زمان قالب‌گیری موجب افزایش در کرنش شکست، احتمالاً به علت آرایش بهتر برخه‌های (Fractions) مختلف پروتئین با زمان شده است.

شکل ۳ مدول یانگ، کرنش شکست و حداکثر استحکام کششی را برای زیست پلاستیک‌های به دست آمده در فشارهای تزریق مختلف نشان می‌دهد. مجدداً، هیچ تغییر قابل توجهی در مدول یانگ یا حداکثر استحکام با تغییر فشار تزریق رخ نداد. با این حال، هنگامی که فشار تزریق افزایش یافت، افزایش در کرنش شکست مشاهده شد؛ به جز برای آمیزه با بالاترین فشار تزریق که کرنش شکست تمایل به کاهش داشت و زیست پلاستیک‌های به دست آمده در فشار بسیار بالا بسیار شکننده بودند [۱۹].

Perez-Puyana در پژوهشی دیگر اثر نرم‌کننده نیسین را بر خواص ضد میکروبی و مکانیکی زیست پلاستیک‌های برپایه پروتئین نخود مطالعه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که افزایش غلظت نیسین منجر به افزایش مدول یانگ و کاهش شدید کرنش شکست (بدون تغییر در تنش حداکثر) و در نتیجه ایجاد زیست پلاستیک‌هایی با قابلیت شکل‌پذیری کمتر و سفتی بیشتر می‌شوند [۲۱].

حساسیت‌زایی به نسبت اندک مورد توجه است. طبق نتایج به دست آمده پروتئین منفرد نخود، به عنوان محصول جانبی صنایع کشاورزی نخود در تولید فیلم‌های بسته‌بندی و هم‌چنین زیست‌پلاستیک‌ها با استفاده از فرایند مکانیکی گرمایی شامل دو مرحله (اختلاط و قالب‌گیری تزریقی) مناسب است. علاوه بر این، طبق خواص مکانیکی و فیزیکی شیمیایی به دست آمده از فیلم‌ها و زیست‌پلاستیک‌های برپایه پروتئین منفرد نخود، تهیه شده از منبع تجدیدپذیر، می‌توانند به عنوان گزینه مناسب برای جایگزین شدن با فیلم‌ها و پلاستیک‌های پایه نفتی در کاربردهای معمول در نظر گرفته شوند.

مربوط به تغییر واسرشته شدن پروتئین در دماهای بالا بوده، در نتیجه مربوط به انتخاب شرایط فرایند تزریق است. دمای انتقال شیشه‌ای پروتئین منفرد نخود در حدود  $100^{\circ}\text{C}$  مشاهده شد، که با افزایش نسبت پروتئین منفرد/گلیسرول، به عنوان نتیجه‌ای از اثر نرم‌کننده به مقادیر پایین‌تر انتقال یافت.

#### ۴ نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش استفاده از پروتئین‌ها در کاربردهای مختلف، پروتئین نخود به دلیل داشتن قیمت کم، فقدان اصلاحات ژنتیکی در گونه‌های تجاری و نیز



## مراجع

1. Shand P.J., Ya.H., Pietrasik Z., Wanasundara, P.K.J.P.D., Physicochemical and Textual Properties of Heat-induced Peaprotein Isolate Gels, *Food Chem.*, 102, 1119–1130, **2007**.
2. DiGioia L., Guilbert S., Corn Protein-based Thermoplastic Resins: Effect of Some Polar and Amphiphilic Plasticizers, *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1254–1261, **1999**.
3. Pommet M., Redl A., Morel M.H., Guilbert S., Study of Wheat Gluten Plasticisation with Fatty Acids, *Polymer*, 44, 115–122, **2003**.
4. Ribotta P.D., Colombo A., Rosell C.M., Enzymatic Modifications of Pea Protein and Its Application in Protein Cassava and Corn Starch Gels, *Food Hydrocoll.*, 27, 185–190, **2012**.
5. Choi W.S., Han J.H., Physical and Mechanical Properties of Pea-protein-based Edible Films, *J. Food Sci.*, 66, 319–32, **2001**.
6. Krochta J.M., De Mulder-Johnston C., Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities, *Food Technol*, 51, 61–74, **1997**.
7. www.wipo.int
8. Jerez A., Partal P., Martinez I., Gallegos C., Guerrero A., Rheology and Processing of Gluten Based Bioplastics, *Biochem, Eng. J.*, 26, 131-136, **2005**.
9. Mohammed Z.H., Hill S.E., Mitchell J.R., Covalent cross-linking in Heated Protein Systems, *J. Food Sci.* 65, 221–226, **2000**.
10. Weida Sh., Marie-José D., Review: Bio-based Films From Zein, Keratin, Pea, and Rapeseed protein Feedstocks, *J Mater Sci*, 49, 1915–1930, **2014**.
11. www.Pdb.com
12. Owusu-Ansah Y.J., Pea Proteins: A Review of Chemistry, Technology of Production, and Utilization, *Food Rev Int*, 7, 103–134, **1991**.
13. Fredrikson M., Biot P., Alming ML., Carlsson NG., Sandberg AS., Production Process for High-quality Pea-protein Iso-
- late with Low Content of Oligosaccharides and Phytate, *J Agric Food Chem*, 49, 1208–1212, **2001**.
14. Victor P., Manuel F., Alberto R., Antonio G., Characterization of Pea Protein-based Bioplastics processed by Injection Moulding, *Food and Bioproducts Processing*, 97, 100–108, **2016**.
15. Choi W.S., Han J.H., Film-forming Mechanism and Heat Denaturation Effect on the Physical and Chemical Properties of Pea-protein-isolate Edible Films, *J. Food Sci.*, 67, 1399–1406, **2002**.
16. De Graaf L. A., Harmsen P. F. H., Vereijken J. M., Mönikes M., Requirements for Non-food Applications of Pea proteins, A Review, *Nahrung/Food*, 45, 408 – 411, **2001**.
17. Dariusz K., Baraniak B., Effects of Plasticizers, pH and Heating of Film-forming Solution on the Properties of Pea Protein Isolate Films, *Journal of Food Engineering*, 105, 295–305, **2011**.
18. Rhim J.W., Gennadios A., Weller C.L., Cezeirat C., Hanna M.A., Soy Protein Isolate-Dialdehyde Starch Films, *Ind. Crop. Prod.*, 8, 195–203, **1998**.
19. Perez-Puyana V., Felix M., Romero A., Guerrero A., Effect of the Injection Moulding Processing Conditions on the development of Pea Protein-based Bioplastics, *J. Appl. Polym. sci.*, 133, **2016**.
20. Choi W.S., Physical and Mechanical Properties of Pea-Protein-based Edible Films, *Food Engineering and Physical Properties*, 66, 319-322, **2001**.
21. Perez Puyana V., Manuel F., Alberto R., Antonio G., Development of Pea Protein Based Bioplastics with Antimicrobial Properties, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97, 2671-2674, **2017**.
22. Chartoff, R.P., Thermal Characterization of Polymeric Materials, *Academic Press*, USA, 484–744, **1997**.



## واژه‌های کلیدی:

پیشراشه  
پلیمرهای پراثرژی  
آلیاژهای پلیمری  
امتزاج پذیری  
نرم کننده

# بررسی و شناسایی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری در تهیه پیشراشه‌های جامد مرکب

احسان فتح‌الهی\*

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

## چکیده ...

نیاز به مواد پراثرژی با حساسیت کم برای کاربرد در پیشراشه‌های جامد مرکب باعث گسترش کاربرد پلیمرها و نرم‌کننده‌های پراثرژی همراه با مواد منفجره به عنوان محمل پلیمری شده است. مواد منفجره با محمل پلیمری متداول شامل سامانه محمل بی‌اثر هستند و کارایی محدودی دارند. برای ارتقای کارایی سامانه‌های حاوی پلیمرهای بی‌اثر روش‌های مختلفی به کار رفته است. که مهم‌ترین آن‌ها به کاربرد پلیمرها و نرم‌کننده‌هایی است که به مقدار اثرژی ترکیب می‌افزایند. این روش در ساخت مواد منفجره کارآمد و پیشراشه‌های جامد پیشرفته موثر است. یکی از مشکلات ترکیب‌های پلیمر-پلیمر و پلیمر-نرم‌کننده امکان امتزاج ناپذیری آن‌هاست که این خود باعث کاهش کارایی آلیاژها و خواص سوخت‌های تهیه شده می‌شود. به همین دلیل بررسی و شناسایی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری امر مهمی به شمار می‌رود. در این تحقیق به مطالعه و چگونگی استفاده از روش‌های مختلفی از جمله: آزمون‌های گرانی سنجی، حرارتی، میکروسکوپ‌های الکترونی، تحلیل پرتو X، فراصوت، طیف‌های IR، NMR و آزمون‌های مکانیکی و... با هدف شناسایی و بررسی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری پرداخته شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

fa366\_ehsan@yahoo.com

## ۱ مقدمه

پیشرانها از اکسند و کاهنده تشکیل شده‌اند که در اثر واکنش این دو ماده، گازهای داغی تولید می‌شود، این گازها منسب شده و از طریق دماغه خارج شده و باعث می‌شوند موشک به طرف جلو حرکت کند. نیرویی که موشک را به طرف جلو حرکت می‌دهد، نیروی پیشران نامیده می‌شود [۱]. پیشرانهای جامد، مواد شیمیایی بسیار واکنش پذیر به صورت فشرده شده و حالت جامد هستند که می‌توان آن‌ها را مشتعل کرد و به صورت کنترل شده برای مدت کوتاهی سوزاند که در نتیجه آن حجم بسیار زیادی از گازهای بسیار داغ تولید می‌شود [۲]. پیشرانهای جامد به دو گروه همگن و ناهمگن دسته‌بندی می‌شوند. پیشرانهای مرکب (کامپوزیتی) به صورت مخلوط ناهمگن هستند و از نمک معدنی بلوری یا ساییده شده نرم به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌کنند که بیشتر بخش پیشران را تشکیل می‌دهد. برای یکپارچه نگه داشتن پیشران از نگه دارنده پلیمری استفاده می‌شود. امروزه استفاده از پیشرانهای جامد پرانرژی با کاربردهای خاص، گسترش چشم گیری یافته است. برای رسیدن به این منظور از پلیمرهای پرانرژی یا پلیمرهای بی اثر به علاوه نرم کننده‌های پرانرژی استفاده می‌شود [۳]. پلیمر پرانرژی عبارت است از درشت مولکولی که در ساختار آن گروه‌های عاملی پرانرژی مانند گروه نیترات وجود داشته باشد [۴]. پیشرانهای جامد پرانرژی اغلب به دلیل استفاده از درصد بالای ذرات جامد اکسیدکننده و سوخت فلزی با مشکلات فرایندپذیری و ریخته‌گری همراه هستند و همچنین ذخیره‌سازی طولانی مدت باعث افزایش تدریجی خواص آن‌ها می‌شود [۵]. به منظور بهبود فرایند تولید و همچنین خواص فیزیکی-مکانیکی در پیشرانهای جامد پرانرژی، نیاز به استفاده از ترکیبات نرم کننده است. انتخاب نوع و نیز مقدار پیونددهنده و نرم کننده در پیشرانهای جامد با درصد فاز جامد بالا از اهمیت بالایی برخوردار است. نرم کننده‌ها به طور کلی به دو دسته پرانرژی و خنثی تقسیم می‌شوند. نرم کننده‌های پرانرژی علاوه بر نقش مشابه در بهبود خواص مکانیکی، به دلیل گرمای احتراق و موازنه اکسیژن مناسب، بازده احتراقی بالاتری را ایجاد می‌کنند. از جمله دیگر نقش‌های نرم کننده‌های انرژی زا در پیشرانهای جامد و خرج‌های پلاستیکی، بهبود فاکتور ایمنی به وسیله نرم کردن ماتریس پلیمر و منعطف ساختن بیشتر

آن، کاهش گرانیروی آمیزه به منظور فرایندپذیری آسان و بهبود سرعت سوزش است [۶-۷]. امروزه برای اصلاح و به دست آوردن خواص بهتر در ترکیبات پلیمری از آلیاژهای آن‌ها استفاده می‌شود. حال با توجه به مطالب گفته شده در بالا، برای تهیه پیشرانهای پایه پلیمری با ویژگی‌های جدید و اصلاح خواص فیزیکی-مکانیکی و همچنین جلوگیری از کاهش کارایی سامانه به دلیل بی اثر بودن بعضی از محمل‌های پلیمری، تهیه آلیاژهای آن‌ها با پلیمرهای پرانرژی یا نرم کننده‌های پرانرژی، امری ضروری است که این خود باعث شده است تا محققان حوزه پیشران به دنبال مطالعه بر روی آلیاژهای پلیمری باشند. اما یکی از مشکلاتی که در آلیاژهای پلیمری وجود دارد احتمال ناسازگاری ترکیبات تشکیل دهنده آن‌ها با یکدیگر و ایجاد پلیمری با ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نامطلوب است. پس می‌توان گفت که مطالعه بر روی آلیاژهای پلیمری و سازگاری پلیمرهای تشکیل دهنده آن‌ها با یکدیگر امری ضروری است. در این مقاله ما به دنبال ارائه روش‌های مناسب و مقایسه آن‌ها به منظور معرفی روشی ساده و کارآمد برای رسیدن به هدف شناسایی بهتر و به موقع میزان امتزاج پذیری پلیمر-پلیمر و پلیمر-نرم کننده پرانرژی هستیم. برای این کار از روش‌هایی مانند آزمون‌های گرانیروی سنجی، حرارتی، میکروسکوپ‌های الکترونی، تحلیل پرتو X، فراصوت، طیف‌های IR، NMR و آزمون‌های مکانیکی استفاده شده است.

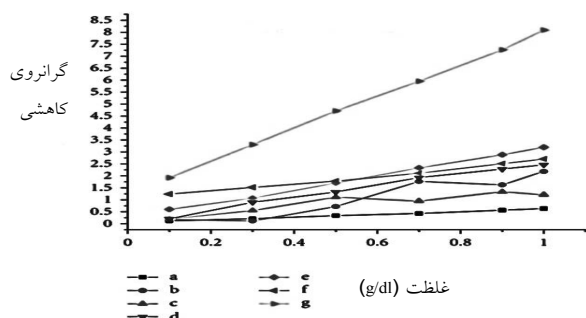
## ۲ گرانیروی سنجی محلول رقیق

گرانیروی سنجی محلول رقیق به منظور ارزیابی تمایل ترمودینامیکی دو پلیمر در حلال مشترک آن دو صورت می‌گیرد. اصول استفاده از این روش، اندازه‌گیری گرانیروی متأثر از نیروهای جاذبه یا دافعه بین اجزای دو پلیمر محلول است. به عبارت دیگر، در محلول مشترک، برهم کنش دو پلیمر بر برهم کنش پلیمر-حلال غالب بوده، موجب تورم یا انقباض مارپیچ‌های پلیمری شده، به ترتیب، منجر به افزایش گرانیروی یا کاهش گرانیروی می‌شود [۸].

گرانیروی ویژه محلول رقیق پلیمری از معادله کلاسیک هاگینز (Huggins) محاسبه می‌شود: (رابطه ۱)

$$\eta_{sp} = [\eta]C + KH[\eta]^2 C^2 \quad (1)$$

که در آن  $\eta_{sp}$  گرانیروی ویژه،  $[\eta]$  گرانیروی ذاتی، KH

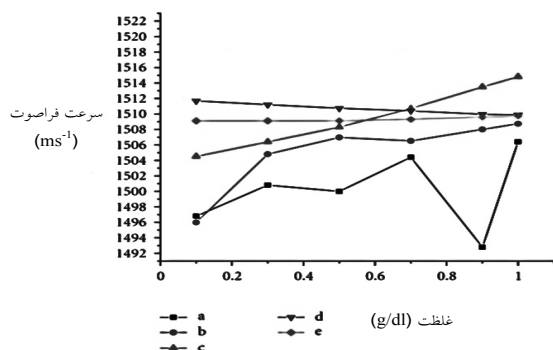


شکل ۱ گرانروی کاهش آلیاژها در برابر غلظت (g/dl) PEG (a)، خالص، آلیاژهای HPC/PEG (b) ۲۰/۸۰، (c) ۴۰/۶۰، (d) ۵۰/۵۰، (e) ۶۰/۴۰، HPC خالص (f) ۸۰/۲۰ و (g) HPC خالص.

غیرخطی است. با توجه به شکل ۲ می‌توان نتیجه گرفت که این دو پلیمر در نسبت‌های بالاتر از ۴۰ برای HPC تشکیل آلیاژ امتزاج‌پذیر را می‌دهند. علت این امر به خاطر افزایش پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسی HPC و اکسیژن اتری PEG است [۱۱].

#### ۴ گرماسنجی روبشی تفاضلی

یکی از کاربردهای بسیار مهم منحنی‌های DSC اندازه‌گیری  $T_g$  پلیمرها است. مخلوط‌های قابل امتزاج،  $T_g$  منفرد حدواسطی بین دو جزء مربوط را از خود نشان می‌دهند، در حالی که مخلوط‌های غیرقابل امتزاج،  $T_g$ ‌های مجزا که مشخصه هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده است، از خود نشان می‌دهند [۱۲-۱۳]. در تحقیقی که توسط ماریا (Maria) و همکارانش انجام شد، بر روی



شکل ۲ سرعت فراصوت آلیاژهای HPC/PEG در برابر غلظت (g/dl) (a) ۲۰/۸۰، (b) ۴۰/۶۰، (c) ۵۰/۵۰، (d) ۶۰/۴۰، (e) ۸۰/۲۰

ثابت هاگینز و  $C$  غلظت است. با رسم نمودار  $\eta_{sp}/C$  بر حسب  $C$  مقادیر  $[\eta]$  (عرض از مبدا نمودار) و  $b = [\eta]^2 KH$  (شیب نمودار) به دست می‌آیند [۹]. همچنین تحقیقات سایر محققان نشان می‌دهد که در صورت ناسازگاری دو پلیمر، نمودار فوق خطی نبوده، شکستگی خواهد داشت [۱۰].

در پژوهشی که توسط ردی (Reddy) و همکارانش بر روی بررسی امتزاج‌پذیری هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) و پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) به روش گرانروی سنجی انجام شد، آن‌ها به امتزاج‌پذیری این دو پلیمر در نسبت‌های بالای ۴۰ درصد از HPC پی بردند. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود با افزایش بیش از ۴۰ درصدی HPC در ترکیب آلیاژ، نمودارها از حالت غیرخطی به حالت خطی در می‌آیند که این خود نشان‌دهنده امتزاج‌پذیری این دو پلیمر در مقادیر بالاتر از ۴۰ درصد HPC است.

علت این امر به وجود آمدن پیوندهای هیدروژنی بیشتر و تشکیل اتصالات عرضی بین دو پلیمر (حاصل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسی HPC و اکسیژن PEG) و در نتیجه افزایش خطی گرانروی امتزاج‌پذیری آلیاژها است [۱۱].

#### ۳ فراصوت

یکی دیگر از روش‌های پیش‌بینی تمایلات سازگاری پلیمرها در ساختار آلیاژهایشان اندازه‌گیری سرعت فراصوت است. دستگاه فراصوت از طریق تولید امواج مافوق صوت، ابزاری سودمند برای شناسایی امتزاج‌پذیری پلیمرهاست. با توجه به تحقیقات محققان هرگاه نمودار سرعت فراصوت در برابر غلظت آلیاژ در حالت محلول، به شکل خطی باشد می‌توان گفت پلیمرهای تشکیل‌دهنده آن آلیاژ امتزاج‌پذیری خوبی دارند و در صورتی که غیرخطی باشد امتزاج‌پذیری پلیمرها با هم نامناسب است.

به عنوان مثال در پژوهشی که توسط محققان بر روی بررسی امتزاج‌پذیری هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) و پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) به روش فراصوت انجام شد به امتزاج‌پذیری این دو پلیمر در نسبت‌های بالای HPC در ساختار آلیاژ پی بردند. با توجه به اینکه برای آلیاژهای امتزاج‌پذیر نمودار سرعت فراصوت به غلظت همواره به شکل خطی و برای آلیاژهای غیرامتزاج‌پذیر به شکل

جدول ۱ مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای آلیاژهای PTBAA/PEG در نسبت‌های مختلف وزنی

نسبت وزنی (PTBAA/PEG)	۱۰۰/۰	۸۰/۲۰	۶۰/۴۰	۴۰/۶۰	۲۰/۸۰	۰/۱۰۰
$T_g$ (°C)	۱۲۸	۸۴	۸۴	۸۷	۸۳	-۵۲

نسب به دما برای نمونه‌های تهیه شده تعیین می‌شود. هنگامی که دمای پلیمر از  $T_g$  عبور می‌کند، مقدار مدول ذخیره‌ای اغلب دو یا سه درجه کاهش می‌یابد و سپس از مقدار بیشینه عبور می‌کند. که از این طریق می‌توان مقدار  $T_g$  را برای آلیاژ به دست آورد.

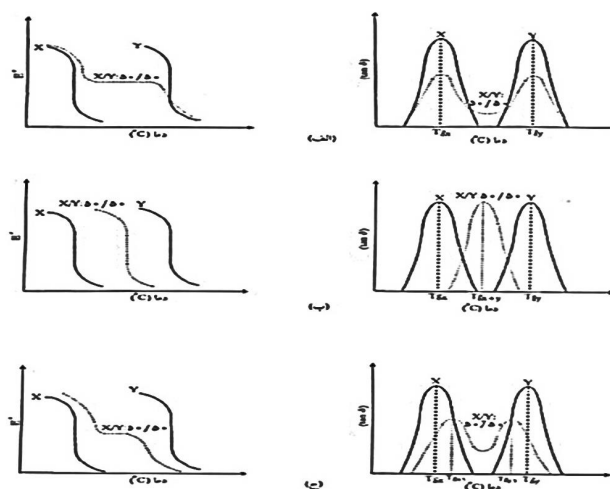
هنگامی که آمیزه‌ها امتزاج پذیرند، در نمودار  $\tan\delta$  یا  $E'$  نسبت به دما، قله منفردی نماینده حد واسط مقادیر ترکیبات خالص در پلیمر خواهد بود. اگر آمیزه‌ها امتزاج ناپذیر باشند، دو انتقال دمایی مشخص مشاهده خواهد شد که هر یک همان مقدار ترکیبات خالص را خواهد داشت. همچنین در نمودار  $\log E'$  نسبت به دما منحنی به دست آمده، یک پله به ازای ترکیبات امتزاج پذیر و در ترکیبات امتزاج ناپذیر، چند پله که هر کدام مربوط به یکی از اجزای سازنده آلیاژ است دیده می‌شود [۱۵].

همان‌طور که در مرجع ۱۶ آمده است، شکل ۳ نشان‌دهنده تغییرات  $E'$  یا  $\tan\delta$  برحسب دماست که به ترتیب رفتار آمیزه‌های امتزاج پذیر (الف)، کاملاً امتزاج پذیر (ب) و امتزاج پذیر جزئی (ج) را نشان می‌دهد.

امتزاج پذیری پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلی (N-ترشیو- بوتیل آکریل آمید) (PTBAA) تحقیق کردند که براساس بررسی‌های انجام شده به وسیله DSC امتزاج پذیری محدود این دو پلیمر تأیید شد. علت این امتزاج پذیری به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های -OH، پلی اتیلن گلیکول و گروه‌های PTBAA، -CONH- است. در جدول ۱ داده‌های حاصل از نمودار حرارتی DSC آمده است. پس در نتیجه با توجه به اینکه با افزایش درصد PEG به PTBAA در ابتدا مقدار  $T_g$  تغییر تقریباً زیادی می‌کند و از ۱۲۸ در نسبت ۱۰۰/۰ از PTBAA/PEG به ۸۴ در نسبت ۸۰/۲۰ کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده امتزاج پذیری دو پلیمر است؛ اما با افزایش درصد PEG در  $T_g$  آلیاژ تغییر محسوسی دیده نمی‌شود که می‌توان آن را به امتزاج پذیری محدود آن‌ها نسبت داد [۱۴].

## ۵ تجزیه گرمایی مکانیکی-دینامیکی

برای مطالعه امتزاج پذیری و خواص دینامیکی، آلیاژها با دستگاه تجزیه گرمایی مکانیکی-دینامیکی (DMTA)، تغییرات مدول ذخیره  $E'$  و ضریب اتلاف انرژی ( $\tan\delta$ )

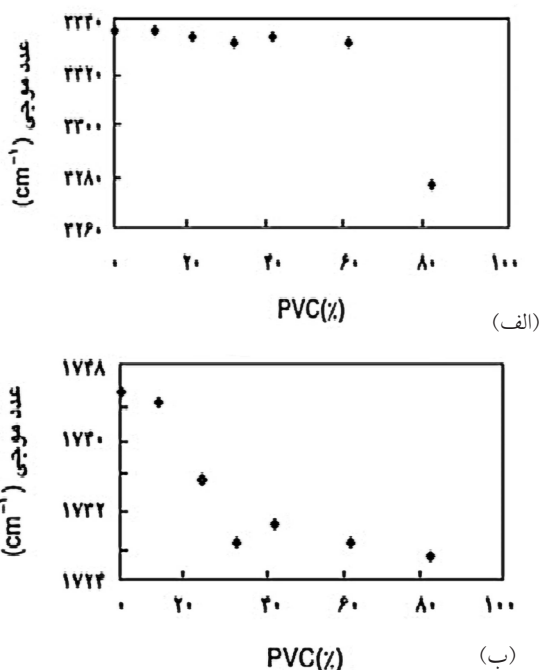


شکل ۳ تغییرات  $\tan\delta$  و  $E'$  برحسب دما: (الف) امتزاج ناپذیر، (ب) کاملاً امتزاج پذیر و (ج) امتزاج پذیر جزئی.

## ۶ طیف سنجی مادون قرمز

طیف سنجی مادون قرمز، روشی معمول است که برای بررسی آمیزه‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صورتی که دو پلیمر امتزاج ناپذیر باشند، طیف مادون قرمز، مجموعه‌ای از طیف دو جزء خواهد شد. جدایی فازها نشان‌دهنده این است که طیف ترکیبات پلیمری در آمیزه، مشابه پلیمر خالص است. اگر پلیمرها امتزاج پذیر باشند، برهم کنش شیمیایی بین زنجیرهای پلیمر امکان پذیر است. چنین برهم کنشی ایجاد اختلاف بین طیف پلیمری در آمیزه و ترکیبات خالص می‌کند. به طور کلی جابه‌جایی فرکانس در پهنای نوارها در نتیجه ایجاد برهم کنش بین ترکیبات در آمیزه‌هاست و مشخص‌کننده‌ی امتزاج پذیری است.

ابراهیمی و رشیدی در تحقیقی، آمیخته‌های پلی‌یورتان (PU) بر پایه پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی‌وینیل کلرید (PVC) تولید کردند. پلی‌یورتان مورد نظر شامل فازهای بسیار ریز و سخت است که فاز نرم یا دیول آن از پلی‌کاپرولاکتون و فاز سخت آن از مجموعه متیلن بیس فنیل دی‌ایزوسیانات و زنجیرافزای بوتان دیول تشکیل شده است. آمیخته‌های پلی‌یورتان با پلی‌وینیل کلرید) که درصد وزنی PVC آن ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ است، به روش محلول در حلال دی‌متیل استامید تهیه شده و سازگاری آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است. در طیف‌های FTIR آمیخته‌های PVC/PU معمولاً دو ناحیه مورد توجه ویژه قرار می‌گیرد. یکی مربوط به ناحیه‌قله جذبی گروه N-H، که در بسامد ۳۰۰۰ تا  $3300\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود، دیگری مربوط به ناحیه‌قله جذبی گروه C=O که از  $1640$  تا  $1800\text{ cm}^{-1}$  است. در هر دو ناحیه نام برده شده، قله‌های موجود می‌توانند آزاد یا درگیر در پیوند هیدروژنی باشند. اگر در اثر آمیخته‌سازی، برهم کنش‌هایی میان اجزای پلیمری رخ دهد، محل قله مربوط به گروه‌های شرکت‌کننده در این برهم کنش‌ها، جابه‌جا می‌شود. این موضوع را به سازگاری اجزای آمیخته می‌توان نسبت داد. شکل ۴ (الف)، محل قله N-H شرکت‌کننده در پیوند هیدروژنی را نشان می‌دهد. جابه‌جایی محل قله با تغییر ترکیب درصد، گویای سازگاری آمیخته‌هاست. شکل ۴ (ب)، به طور مشابه محل قله مربوط به گروه C=O آزاد فاز نرم را نشان می‌دهد که نتایج برگرفته از شکل ۴ (الف)، یعنی سازگاری آمیخته‌ها را تصدیق می‌کند [۱۷].



شکل ۴ نمودار جابه‌جایی محل قله‌ها با تغییر ترکیب درصد آمیخته‌ها:

(الف) N-H و (ب) C=O

## ۷ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای

همواره برای شناسایی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری به کمک  $^{13}\text{C}$  NMR از دو روش مقایسه طیف‌های پلیمرهای خالص و طیف به دست آمده از آلیاژشان استفاده می‌شود. بررسی امتزاج پذیری آلیاژ با اندازه‌گیری زمان آسایش (Relaxation Times) پروتون‌ها، که این روش، روش دقیق تری برای اندازه‌گیری جدایی فازی است. فعل و انفعالات ترکیبات آلیاژ به وسیله نیروهای بین مولکولی (به ویژه پیوندهای هیدروژنی) باعث تغییر در شیب خط و یا انتقال فرکانس رزونانسی در  $^{13}\text{C}$  NMR نسبت به ترکیب‌های غیرآلیاژی می‌شود. اگر فعل و انفعالات در سطح گروه‌های عاملی باعث تولید آلیاژهای همگن شوند، چگالی الکترون‌ها در اطراف کربن باعث انتقال قله رزونانس اسپین یا انتقال شیمیایی می‌شوند. اکثر آلیاژهای هوموپلیمری و کوپلیمرهای دسته‌ای سامانه‌هایی با جدایی فازند، به طوری که قطعات پلیمری ناسازگار در دو فاز جداگانه قرار می‌گیرند. با اندازه‌گیری زمان آسایش هیدروژن در  $^{13}\text{C}$  NMR می‌توان جدایی فاز را در آلیاژها و کوپلیمرها معین کرد. در نمونه همگن

## ۸ میکروسکوپ الکترونی روبشی

در بررسی آلیاژهای پلیمری می توان از تصاویر به دست آمده سطح شکست پلیمر، به پیوستگی یا جدایی فازی در آلیاژ پی برد که با توجه به آن امتزاج پذیری بودن یا نبودن آلیاژ تعیین می شود.

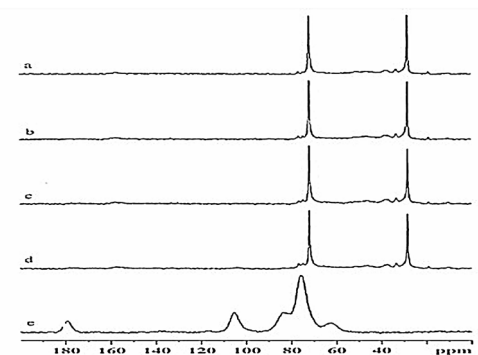
برای بررسی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری می توان از تصاویر گرفته شده از سطح شکست آلیاژها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده کرد [۲۰]. چنانچه تصاویر SEM آلیاژ به دست آمده یک فاز را نشان دهد این خود گویای امتزاج پذیری آلیاژ دو (یا بیشتر) پلیمر است؛ اما چنانچه پلیمرها امتزاج ناپذیر یا اندکی امتزاج پذیر باشند تصاویر دو یا چند فاز را نشان خواهند داد که یکی از پلیمرها تشکیل فاز پیوسته و دیگری تشکیل فاز پراکنده را می دهند.

تعیین فاز پیوسته و پراکنده در هر آلیاژ به ترکیب درصد اجزا، سازگاری فازها، نوع فرایند و نسبت گرانشی اجزا بستگی دارد. فاز پراکنده معمولاً به شکل ذرات کروی در فاز پیوسته دیده می شود. در آلیاژ امتزاج ناپذیر با افزایش درصد پلیمری در پلیمر دیگر، ذرات به وجود آمده بزرگتر شده، به هم می پیوندند که به این فرایند هم پیوستگی گویند.

از آنجایی که آمیخته های پلیمری اکثراً امتزاج ناپذیرند، شکل شناسی بهینه هر آمیخته پلیمری هنگامی حاصل می شود که در آن ذرات ریز فاز پراکنده در ماتریس به طور یکنواخت پراکنده شده باشند. یعنی اصطلاحاً هم پراکنش و هم توزیع خوبی داشته باشد. اما در فرآورش آمیخته های پلیمری به دلیل وجود نیروهای ترمودینامیکی که باعث ایجاد به هم پیوستگی می شوند، معمولاً حصول این شکل شناسی سخت است. اصولاً وجود سازگار کننده در فصل مشترک فازها باعث پایداری شکل شناسی می شود [۲۱].

در پژوهشی که توسط خالد سعید (Khalid Saeed) و سو یونگ پارک (Soo-Young Park) انجام شد، امتزاج پذیری و خواص آلیاژ پلی کاپرولاکتون (PCL) و پلی (بوتیل ترفتالات) (PBT) بررسی شد. در این تحقیق آلیاژهای PCL/PBT به وسیله مخلوط کردن در حالت مذاب در دمای ۲۷۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت تحت اتمسفر نیتروژن با درصدهای ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰ و ۶۰/۴۰ تهیه شدند.

تصاویر SEM (شکل ۶) گرفته شده از سطح شکست



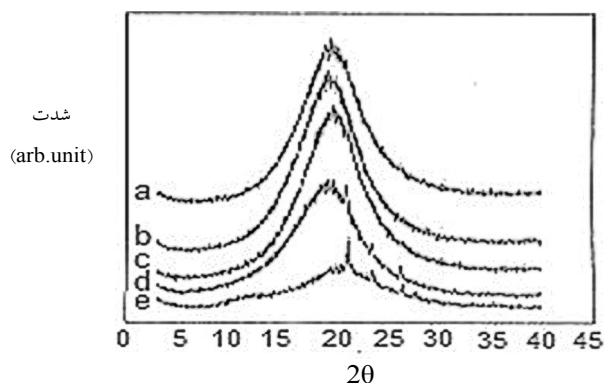
شکل ۵ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR آلیاژهای پلیمری (a) PU خالص، (b) ۷۵/۲۵ = PU/CMC، (c) ۵۰/۵۰ = PU/CMC، (d) ۲۵/۷۵ = PU/CMC، (e) CMC خالص

تقریباً همه پروتون ها با سرعت یکسان (از طریق نفوذ اسپینی) آسایش می یابند [۱۸].

در مثالی برای بررسی امتزاج پذیری آلیاژهای پلیمری با توجه به مقایسه طیف های پلیمری خالص و طیف به دست آمده از آلیاژشان، طیف های NMR گرفته شده از آلیاژهای به دست آمده پلی یورتان (PU) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) در نسبت های ۱۰۰/۰، ۷۵/۲۵، ۵۰/۵۰، ۲۵/۷۵ و ۰/۱۰۰ از PU/CMC مانند شکل ۵ هستند.

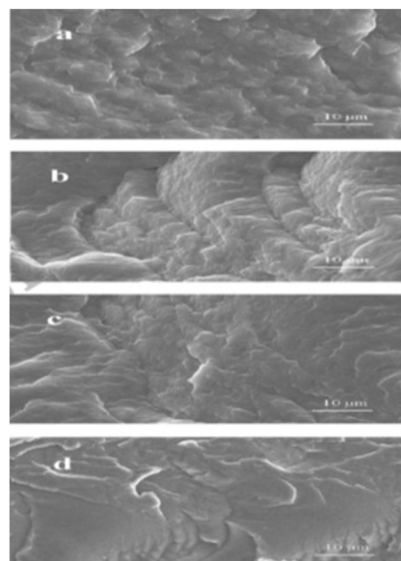
همان طور که در شکل ۵ دیده می شود قله گروه کربونیل CMC، C=O در ۱۸۰/۲ ppm تشکیل شده است. همچنین قله های جذبی ۶۲/۳ ppm، ۱۰۵/۶ ppm، ۷۵/۸ ppm و ۸۳/۵ ppm به ترتیب مربوط به کربن های C2، C1، C6 و C5 در ساختار گلوکز هستند. در طیف خالص نیز قله های C=O و C-OH- به ترتیب در ۱۵۷/۹ ppm و ۷۲/۱ ppm دیده می شوند. همان طور که دیده می شود وقتی دو پلیمر در جهت ساخت آلیاژ با هم ترکیب می شوند قله ۱۸۰/۲ ppm مربوط به CMC با کاهش نسب آن در آلیاژ به تدریج ناپدید می شود. قله های C-OH مربوط به CMC در ۶۲/۳-۱۰۵/۶ ppm به طور قابل ملاحظه ای به ۶۶/۲ ppm، ۶۵/۶ ppm و ۶۷/۷ ppm جابه جا می شوند و به تدریج با افزایش نسبت PU قله های C-OH در ۸۳/۵ ppm و ۱۰۵/۶ ppm ناپدید می شوند. این اطلاعات گواه بر این موضوع هستند که ممکن است گروه OH- در CMC از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با CONH- در PU باعث ایجاد آلیاژی با امتزاج پذیری محدود شده است [۱۹].





شکل ۷ Xray آلیاژهای پلیمری با نسبت های  
(a:PU; b:PU/CMC:3/1; c: PU/CMC:1/2; d:PU/CMC:1/3; e:CMC)

طیف های X-Ray این آلیاژها در شکل ۷ آمده است. اطلاعات این طیف ها در جدول ۲ داده شده است. همان طور که از داده های جدول ۲ دیده می شود CMC، پلیمری با خاصیت بلوری بیشتر نسبت به PU است و با افزایش PU در CMC تعداد قله های CMC کاهش می یابد به طوری که در درصد ۲۵/۷۵ از PU/CMC دو قله با 20 برابر با ۲۷/۹۱ و ۱۲/۱۶ حذف می شود پس با افزایش PU قله های دیگر مانند ۲۶/۴۱ و ۲۳/۶۴ به ترتیب حذف شده است. قله 20 محدوده ۱۹/۶۶ مربوط به PU است. کاهش در تعداد قله ها در آلیاژ ادامه می یابد تا به نسبت ۷۵/۲۵ از PU/CMC می رسد. در این نسبت درصد تغییر چندانی در طیف آلیاژ نسبت به PU خالص دیده نمی شود. کاهش تعداد قله های طیف Xray گواه این است که با افزایش درصد PU نسبت به CMC در آلیاژ بر اثر ایجاد نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی بین گروه های عاملی -CONH- در PU و -OH- در CMC ساختار بلوری CMC را از هم می پاشد این خسارت و کاهش بلوری بودن در درصد ۷۵/۲۵ از PU/CMC بیشتر دیده می شود؛ زیرا قله های ناحیه بلوری CMC در طیف دیده نمی شود و نشان دهنده این مطلب است که در این نسبت درصدی از آلیاژ بیشترین نیروی بین مولکولی و در نتیجه بیشترین امتزاج پذیری دیده می شود. در کل با توجه به گفته های بالا و طیف های داده شده از پراش پرتو X برای آلیاژ PU/CMC می توان گفت که این آلیاژ، تا حدودی امتزاج پذیر است و می توان پی برد



شکل ۶ تصاویر SEM از PCL و آلیاژهای PCL/PBT با درصدهای مختلف از (a) PBT، ۰، (b) ۲۰، (c) ۳۰ و (d) ۴۰.

آلیاژها (شکست در نیتروژن مایع انجام شده است) نشان دهنده فاز کاملاً به هم پیوسته است که هیچ گونه فاز دومی در آن ها دیده نمی شود و این خود نشان دهنده امتزاج پذیری بالای این دو پلیمر درهم است. علت این امتزاج پذیری بالا را می توان فعل و انفعالات مطلوب بین گروه های -OH در PCL و گروه های استری PBT دانست [۲۲].

## ۹ طیف سنجی پراش پرتو X

یکی دیگر از روش های بررسی امتزاج پذیری پلیمرها و تشکیل آلیاژ، استفاده از طیف سنجی پراش پرتو X است که در این روش لازم است حداقل یکی از اجزای آلیاژ نیمه بلوری باشد. زیرا در طیف پرتو X برای ترکیبات غیربلوری یا آمورف، قله ای تشکیل نمی شود و اگر چنانچه هر دو جزء پلیمری آلیاژ، آمورف باشند امکان بررسی آن ها وجود ندارد. در طیف پراش پرتو X براساس تغییراتی که بر اثر ایجاد نیروهای بین مولکولی در آلیاژ امتزاج پذیر تشکیل می شود می توان به امتزاج پذیری آن ها پی برد [۲۳]. در کار تحقیقاتی لو (LU) و همکارانش، امتزاج پذیری پلی یورتان (PU) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) به کمک طیف پرتو X یا Xray بررسی شد.

جدول ۲ مقدار 20 برای آلیاژهای پلیمری در طیف‌سنجی X-Ray

نسبت جرمی (PU/CMC)	قله ۱	قله ۲	قله ۳	قله ۴	قله ۵	قله ۶
۱۰۰/۰	-	۱۹/۶۶۳	-	-	-	-
۷۵/۲۵	-	۱۹/۴۶۰	-	-	-	-
۵۰/۵۰	-	۱۷/۷۸۲	۲۱/۲۴۲	-	-	-
۲۵/۷۵	-	۱۹/۴۹۲	۲۱/۲۴۴	۲۳/۶۴۱	۲۳/۴۱	-
۰/۱۰۰	۱۲/۱۶۰	-	۲۱/۳۴۲	۲۳/۷۴۶	۲۶/۵۶۰	۲۷/۹۱۲

با اندازه‌گیری تغییرات به وجود آمده در سرعت موج به وجود آمده در محلول‌های آلیاژ، X-Ray با بررسی تغییرات به وجود آمده در قله طیف‌های تشکیل شده از آلیاژها و هموپلیمرها به بررسی امتزاج پذیری پلیمرها کمک می‌کنند. در کل می‌توان گفت که ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش برای شناسایی امتزاج پذیری پلیمرها در هر آلیاژ استفاده از روش گرانروی‌سنجی است که امروزه در بیشتر مقالات از این روش استفاده می‌شود. روش  $^{13}\text{C-NMR}$  روشی تقریباً دقیق برای اندازه‌گیری فاصله جدایی فاز است که حساسیت بالایی از خود نشان می‌دهد.

که بیشترین امتزاج‌پذیری در نسبت درصدی ۷۵/۲۵ از آلیاژ PU/CMC وجود دارد [۱۹].

### ۱۰ نتیجه‌گیری

روش‌های DSC و DMTA با بررسی دمای  $T_g$  آلیاژ، روش SEM با بررسی شکل‌شناسی آلیاژ، روش FT-IR با بررسی اختلافات در عدد موجی ( $\Delta v$ ) قله‌های آلیاژ و هموپلیمرهای آن، روش NMR با اندازه‌گیری زمان آسایش پروتون‌ها و تغییرات به وجود آمده در قله‌های آلیاژ نسبت به هموپلیمرها، گرانروی‌سنجی با اندازه‌گیری تغییرات گرانروی محلول‌های آلیاژ، فراصوت

## مراجع

۱. حسینی کمشوری امین، نوذری سعید، "پیشرانده های مایع به عنوان نسل جدید پیشرانده های تفنگی"، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، ۲، ۵۰-۴۱، ۱۳۸۶.
۲. زارعی علیرضا، محسنی میلاد و ذرعی محمدعلی، "روش های افزایش سرعت سوزش در پیشرانده های جامد مولد گاز کیسه هوا"، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، ۲، ۲۹-۱۹، ۱۳۹۵.
۳. سیف فرهاد، آقایی مهدی، "بررسی نرم کننده های پرانرژی در پیشرانده های جامد"، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، ۲، ۴۴-۳۳، ۱۳۹۱.
۴. پاشایی سورباقی فاطمه، "پلیمرهای پرانرژی: معرفی و کاربردها، فصلنامه علمی- ترویجی بسپارش"، ۴، ۶۹-۶۱، ۱۳۹۱.
۵. زراعتکار مقدم محسن، دهنوی محمدعلی، نجفی مصطفی، "بررسی کھولت پیشرانده های جامد مرکب بر پایه HTP"، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۸۵، صفحه ۷۵-۶۲، ۱۳۹۵.
6. Davenas A., "Solid Rocket Propulsion Technology", Pergamon Press, 1st Edition, France, 1993.
7. Muthiah R.M., masundaran U.I., Verghese T.L., Thomas V. A., "Energetics and Compatibility of Plasticizers in Composite Solid Propellants", *Def. Sci. J.*, 39, 147-155, 1998.
8. Ramesh S., Yahana A.H., Arof A.K., "Miscibility Studies of PVC Blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) Based Polymer Electrolytes", *Solid State Ionics*, 148, 483-486, 2002.
۹. جوادی عزیزه، محمدی ناصر، باقری رضا و مشایخی ژیلدا، "بررسی امتزاج پذیری پلی (ونیل کلراید) (PVC) با پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) یا ذرات هسته/پوسته با پوسته PMMA به روش گرانروی سنجی محلول رقیق (DSV)"، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، صفحه ۴۱۱۷، ۱۳۸۳.
10. Kuleznev V. N., Mel'nikova O.L., Klykova V. D., "Dependence of Modulus and Viscosity Upon Composition for Mixtures of Polymers. Effects of Phase Composition and Properties of Phases", *Eur. Polym. J.*, 14, 455-461, 1978.
11. Sudharsan Reddy K., Prabhakar M.N., Kumara Babu P., Venkatesulu G., Sajan Kumarji Rao U., Chowdoji Rao K., Subha M.C.S., "Miscibility Studies of Hydroxypropyl Cellulose/ Poly(Ethylene Glycol) in Dilute Solutions and Solid State", *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2012, 1-9, 2012.
12. Malcolm P.S., "Polymer Chemistry: An Introduction", Oxford University Press, 3rd Edition, 1999.
13. Wang Z., Zhang Y., SHI X., "Highly Miscible Polymer Blends and Uses Thereof", US Pat. 14406082, 2013.
14. Silva Maria Elisa S. R., Mano V., Pacheco, R., Freitas R., "Miscibility Behavior of Polyacrylamides Poly(Ethylene Glycol) Blends: Flory Huggins Interaction Parameter Determined by Thermal Analysis", *Journal of Modern Physics*, 4, 45-51, 2013.
15. Stuart B.H., "Polymer Analysis", John Wiley and Sons, 1rd Edition, New York, 2002.
16. Mehrabzadeh M., "Impact Modification of Polyamide 11", Ph.D. Thesis, University of New South Wales, NSW, Australia, 1994.
۱۷. رشیدی بهاره، گلشن ابراهیمی نادره، "بررسی سازگاری و خواص آمیخته های پلی (ونیل کلراید)- پلی یورتان پایه استری"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۱، ۴۸-۴۱، ۱۳۸۶.
18. Caravali P., Neuenschwander P., "Characterization of Heterogeneous Polymer Blends by Two-dimensional Proton Spin Diffusion Spectroscopy", *Macromolecules*, 18, 119-122, 1985.
19. Huang K.S., Chen S.W., LU L.A., and Min R.R., "Synthesis, Properties and Applications of Polyurethane/Carboxymethyl Cellulose Blended Polymers. I. Compatibility of the PU/ CMC Blended Polymer", *Cellulose Chem. Technol.*, 41, 113-117, 2005.
۲۰. شکرالهی پروین، "میکروسکوپ الکترونی پویشی و کاربرد آن در مطالعه ی ساختار پلیمرها"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۴، ۲۶۸-۲۵۵، ۱۳۷۵.
21. Sundararaj U., Macosko C.W., "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization", *Macromolecules*, 28, 2647-2657, 1995.
22. Khalid S., Soo-Young P., "Preparation and Properties of Polycaprolactone/Poly (Butylene Terephthalate) Blend", *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 29, 77-81, 2010.
23. Liu J., Jean Y.C., and Yang H., "Free-Volume Hole Properties of Polymer Blends Probed by Positron Annihilation Spectroscopy: Miscibility", *Macromolecules*, 28, 5774-5779, 1995.



## واژه‌های کلیدی:

سلول خورشیدی منعطف  
بازده  
الکتروود سلول خورشیدی  
نانوساختارهای کربنی و  
فلزی  
جزء سوم

# سلول‌های خورشیدی پلیمری، آخرین دستاوردها و چالش‌ها

فرامرز افشار طارمی\*<sup>۱</sup>، بهاره رضایی<sup>۲</sup>، شیما امیری ریگی<sup>۳</sup>

۱ استاد دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲ دانشجوی دکتری، گروه مستقل شیمی، دانشگاه امیرکبیر

۳ کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه امیرکبیر

## چکیده ...

سلول‌های خورشیدی به دلیل آلوده نکردن محیط زیست و تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به الکتریسیته بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول‌های خورشیدی سیلیکونی شکننده بوده، هزینه تولید بالایی دارند، در حالی که سلول‌های خورشیدی پلیمری قابلیت انعطاف داشته، هزینه کمتری برای ساخت آن‌ها مصرف می‌شود. مهم‌ترین و کاربردی‌ترین ماده مورد استفاده به‌عنوان الکتروود در سلول خورشیدی پلیمری ایندیوم قلع اکسید است. این ماده شکننده بوده، هزینه تولید و بهره‌وری آن بسیار بالاست. بنابراین نیاز زیادی به تولید الکتروود منعطف در سلول خورشیدی پلیمری احساس می‌شود. مواد مختلفی مانند گرافن، نانولوله‌های کربنی، پلیمرهای رسانا و نانوکامپوزیت‌های این مواد با ساختارهای فلزی و اکسید فلزی در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته‌اند. علاوه بر این جذب پایین در سلول‌های خورشیدی پلیمری موجب کاهش بازده در این سلول‌ها شده است که برای بهبود آن‌ها از مواد مختلفی به‌عنوان جزء سوم استفاده می‌شود. در این پژوهش تلاش می‌شود با ارائه ویژگی‌های سلول‌های خورشیدی، مواد جایگزین برای الکتروود سلول‌های منعطف و مواد مورد استفاده به منظور افزایش جذب نور مورد بررسی قرار گیرند.

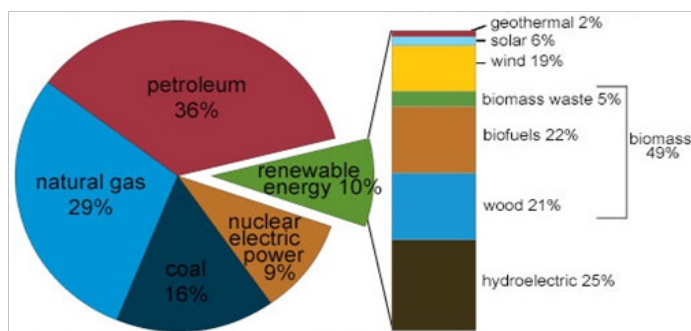
\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

afshar@aut.ac.ir

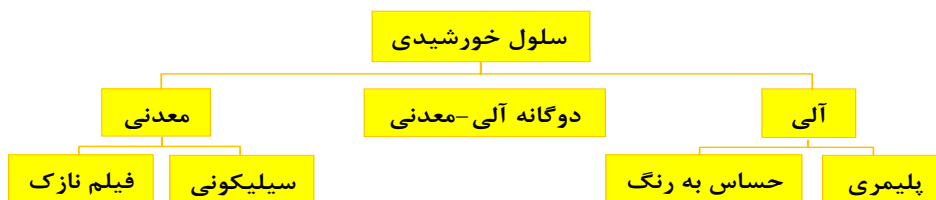
## ۱ مقدمه

اما انرژی پاک خورشیدی، به علت بازده تبدیل انرژی (Power Conversion Efficiency) نسبتاً پایین سلول‌های خورشیدی موجود، منبع گرانی برای تأمین انرژی در ابعاد گسترده است. از این رو نیاز است در این زمینه تحقیقات بیشتری انجام گیرد. در شکل ۱ نمایی از سهم انرژی خورشیدی در مصرف انرژی جهانی نشان داده شده است. سلول‌های خورشیدی برای عملکرد، وابسته به اثر فتوولتائیک هستند. عبارت فتوولتائیک (Photovoltaic) ترکیبی از کلمه یونانی Photos به معنی نور با Volt به معنی تولید الکتریسیته از نور است. اثر فتوولتائیک برای اولین بار در سال ۱۸۳۹ توسط فیزیکدان فرانسوی، بکرل (Becquerel) کشف شد. او مشاهده کرد هنگامی که باطری تحت تابش نور قرار می‌گیرد ولتاژ آن تغییر می‌کند. در سال ۱۹۵۴، اولین سلول سیلیکونی با بازده تبدیل انرژی ۶ درصد ساخته شد که پیشرفت بزرگی در زمینه سلول‌های خورشیدی به شمار می‌رفت، چرا که اولین سلول خورشیدی بود که با بازده تبدیل انرژی قابل قبولی نور خورشید را به الکتریسیته تبدیل می‌کرد. در سال ۱۹۵۸، از سلول سیلیکونی به عنوان منبع تأمین انرژی در فضاپیماها استفاده شد. در اوایل دهه ۱۹۶۰، طراحی این سلول بهینه شد و تا دهه‌ی بعد مهم‌ترین استفاده آن در صنعت فضایی بود. در اواخر دهه ۱۹۷۰، تولید سلول‌های سیلیکونی گسترده‌تر شد که منجر به کاهش قیمت تمام شده این سلول‌ها و ارزان‌تر شدن این فناوری شد. به این ترتیب در دهه ۱۹۸۰ سلول‌های خورشیدی وارد بازار تجاری شدند و به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفتند [۳].

امروزه رشد اقتصادی کشورها وابسته به انرژی است. این انرژی از منابع مختلفی تأمین می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها سوخت‌های فسیلی شامل نفت، زغال‌سنگ و گازهای طبیعی هستند. استفاده از سوخت‌های فسیلی در دهه‌های اخیر رو به کاهش است. این انرژی‌ها، تجدید ناپذیر بوده، با توجه به مصرف بیش از حد انسان‌ها، این ذخایر رو به اتمام هستند. مهم‌تر این که مصرف سوخت‌های فسیلی با تولید گاز کربن دی‌اکسید ( $CO_2$ ) باعث آلودگی شدید محیط زیست می‌شود، بنابراین باید به فکر تأمین انرژی از منابع دیگری بود. انرژی‌های تجدیدپذیر شامل انرژی خورشیدی، باد، هیدروالکتریک، هسته‌ای و ... هستند. از آنجا که الکتریسیته، نوع غالب انرژی مصرفی است و بیشتر دستگاه‌ها با نیروی برق کار می‌کنند، انرژی به هر حالتی که تولید شود در نهایت باید به الکتریسیته تبدیل شود. از این رو انرژی خورشیدی که مستقیماً از نور، الکتریسیته تولید می‌کند منبع مناسب تأمین انرژی است. علاوه بر این انرژی خورشیدی یکی از پاک‌ترین منابع انرژی در دسترس است که می‌توان آن را جایگزین سوخت‌های فسیلی کرد [۱]. مطالعات آماری بازارهای جهانی نشان می‌دهد که میزان تقاضا و استفاده از سلول‌های خورشیدی در سال‌های اخیر با سرعت زیادی روبه افزایش است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در سال ۲۰۱۵ حدود ۱۰ درصد از مصرف جهانی، انرژی تجدید پذیر بوده که ۶ درصد آن مربوط به انرژی خورشیدی است. پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۴۰ این میزان از ۶ به ۲۲ درصد افزایش یابد [۲].

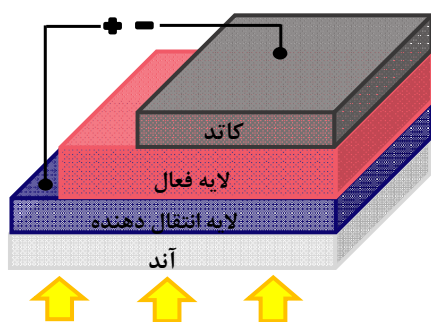


شکل ۱ نمایی از سهم انرژی خورشیدی در مصرف انرژی جهانی [۲].



شکل ۲ انواع سلول های خورشیدی [۳].

ترمودینامیکی لازم برای جدا کردن یک الکترون از جامد به نقطه‌ای بی نهایت نزدیک سطح جامد) کوچکی داشته باشد و بتواند به راحتی الکترون از دست داده، جریان را برقرار کند. از سوی دیگر کاتد باید ماده‌ای رسانا با پایداری شیمیایی مناسب باشد تا با لایه فعال وارد واکنش نشود. متأسفانه موادی که تابع کار آن‌ها کوچک باشد معمولاً از لحاظ شیمیایی، پایداری مناسبی ندارند. از موادی همچون کلسیم و سدیم که رسانایی بالایی دارند و تابع کار آن‌ها نیز کوچک است در ساخت کاتد استفاده نمی شود چرا که این مواد به شدت فعال هستند. به همین علت برای ساخت کاتد به سراغ موادی می روند که از لحاظ شیمیایی پایدارتر باشند، گر چه تابع کار آن‌ها بزرگتر باشد [۶]. از آلومینیوم به علت رسانایی خوب، پایداری شیمیایی و تابع کار مناسب ( $4/2 \text{ eV}$ ) در ساخت کاتد بسیار استفاده می شود. بر خلاف کاتد، آند سلول خورشیدی، الکتروود جمع کننده حفره است که باید تابع کار بزرگی داشته باشد. آند علاوه بر رسانایی خوب باید شفافیت مناسبی نیز داشته باشد تا بتواند نور را عبور دهد به همین



شکل ۳ نمایی از ساختار سلول خورشیدی پلیمری [۵].

## ۲ انواع سلول های خورشیدی

سلول خورشیدی از لایه های مختلفی تشکیل شده است. براساس نوع ماده ای که در لایه فعال (Active Layer) سلول به کار برده می شود، سلول های خورشیدی را به دودسته معدنی و آلی تقسیم می کنند تقسیم بندی سلول های خورشیدی در شکل ۲ آورده شده است.

### ۲-۱ سلول های خورشیدی پلیمری و ساختار آن

سلول های خورشیدی پلیمری، دسته ای از سلول های خورشیدی آلی هستند، که در لایه فعال آن‌ها از پلیمر مزدوج (Conjugated Polymers) استفاده شده است. امروزه بازده این سلول های خورشیدی به ۱۰ درصد رسیده است. با توجه به هزینه ساخت کم و انعطاف پذیری، با وجود بازده کم، این سلول ها وارد رقابت با سلول های سیلیکونی شده اند. در حال حاضر تحقیقات گسترده ای در این زمینه صورت می گیرد و این فناوری به طور چشمگیری رو به پیشرفت است [۴].

در شکل ۳ نمایی از ساختار سلول خورشیدی پلیمری نشان داده شده است. سلول خورشیدی پلیمری دارای لایه فعالی است که بین دو لایه الکتروود قرار گرفته است. در برخی سلول ها از لایه های کمکی نیز برای سهولت برقراری جریان، استفاده می شود. هر یک از لایه ها در ادامه معرفی خواهند شد [۵].

### ۳ الکتروود سلول خورشیدی پلیمری و چالش های پیش رو

در هر سلول خورشیدی با ساختار معمول، کاتد، الکتروود پذیرنده الکترون است؛ از این رو باید از ماده ای ساخته شود که تابع کار (Work Function) (کمینه کار

است و الکترون چهارم به عنوان الکترون آزاد، رسانایی الکتریکی را در گرافن به وجود آورده است. حال آن که الماس با اتصالات هیبریدی  $sp^3$  به علت دارا بودن چهار پیوند کوالانسی بین اتم‌های کربن، جزء سخت‌ترین مواد شناخته شده در جهان است؛ اما به علت نداشتن الکترون آزاد، رسانایی الکتریکی ندارد [۸].

گرافن تعداد لایه‌های متفاوتی دارد. گرافن با ضخامت یک، دو و سه لایه اتم کربن را به ترتیب گرافن تک لایه، دو لایه و سه لایه گویند. اگر تعداد لایه‌ها بین ۵ تا ۱۰ باشد آن را گرافن کم لایه، و اگر بین ۲۰ تا ۳۰ لایه باشد آن را گرافن چند لایه یا ضخیم گویند [۸].

گرافن به علت خواص فوق‌العاده مکانیکی و نوری، استحکام کششی بالا، رسانش بالای الکتریکی و گرمایی، تحرک پذیری (Carrier Mobility) و چگالی بار (Carrier Density) بالا، به ماده‌ای شگفت‌انگیز در عصر جدید تبدیل شده است. امروزه گرافن در بیشتر دستگاه‌های نوری-الکتریکی مانند سلول‌های خورشیدی، دیودهای نوری، ابرخازن‌ها، باتری‌ها، صفحه‌های نمایش و ... کاربرد دارد [۹].

دیگر نانوساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes, CNT) و فولرن (Fullerene) که به ترتیب از لوله شدن و کروی شدن گرافن حاصل می‌شوند در شکل ۵ قابل مشاهده است.

امروزه الکترودهای شفاف و رسانا یکی از بخش‌های اصلی دستگاه‌های الکترونیکی مدرن مانند صفحات نمایش، صفحات لمسی، دیودهای گسیل نوری آلی و سلول‌های خورشیدی را تشکیل می‌دهند. همان‌طور که گفته شد، در ساخت الکترودهای شفاف رسانا، معمولاً از ایندیوم قلع اکسید که شفافیت و رسانایی الکتریکی بالایی دارد، استفاده می‌شود [۱۰]. در سال‌های اخیر

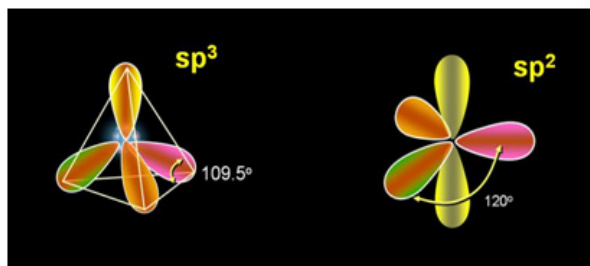
علت به آن الکترودهای شفاف و رسانا (TCE (Transparent Conducting Electrode)) می‌گویند. در حال حاضر از اکسید قلع ایندیوم (ITO) به علت شفافیت و رسانایی الکتریکی بسیار خوب، در ساخت الکترودهای شفاف و رسانا استفاده می‌شود. ایندیوم قلع اکسید به دلیل منابع محدود در طبیعت، هزینه آماده‌سازی بالا و شرایط سخت تهیه، نیاز به جایگزین دارد. مواد مختلفی برای جایگزین کردن ایندیوم قلع اکسید در الکترودهای شفاف رسانا به کار برده شده‌اند؛ از جمله آن‌ها می‌توان به پلیمرهای رسانا، نانوساختارهای فلزی، گرافن و نانولوله‌های کربنی اشاره کرد [۷].

### ۳-۱ الکترودهای بر پایه گرافن

گرافیت یکی از آلوتروپ‌های کربن است که در آن اتم‌های کربن به صورت شش ضلعی لانه زنبوری کنار هم قرار گرفته‌اند. گرافیت ساختاری لایه لایه دارد که هر کدام از این لایه‌ها با پیوند ضعیف و اندروالسی به هم متصل شده‌اند. با غلبه بر این نیرو و جدا کردن لایه‌های گرافیت از یکدیگر ساختار جدید گرافن (Graphene) حاصل می‌شود [۵].

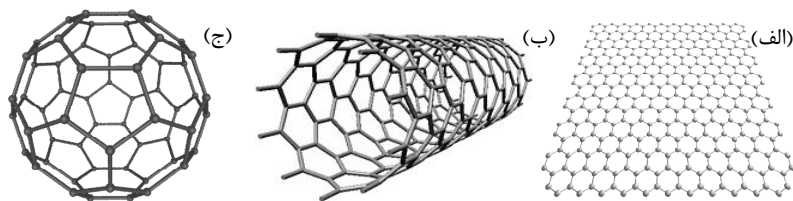
مفهوم گرافن نخستین بار در سال ۱۹۴۷ توسط فیلیپ والاس (Philip Wallace) مطرح شد و پس از آن تلاش زیادی برای ساخت این ماده صورت گرفت. در آن زمان قضیه‌ی مرمین-واگنر (Mermin-Wagner Theorem) در مکانیک آماری و نظریه میدان‌های کوانتومی ساخت ماده دو بعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را ناپایدار می‌پنداشت. سرانجام در سال ۲۰۰۴ آندره گایم (Andre Geim) و کنستانتین نووسلف (Konstantin Novoselov) از دانشگاه منچستر موفق به ساخت گرافن دو بعدی شدند و جایزه نوبل فیزیک سال ۲۰۱۰ را از آن خود کردند. این دو دانشمند از چسب نواری برای جدا کردن لایه‌های گرافن استفاده کردند که امروزه به روش نوار اسکاچ معروف شده است. از آن پس تلاش برای بهبود خواص گرافن و رسیدن به روش بهینه ساخت این ماده شگفت‌انگیز آغاز شد [۸].

گرافن ماده‌ای دو بعدی با ضخامت یک لایه اتم کربن با اتصالات هیبریدی  $sp^2$  است که در آن چهارمین الکترون پیوندی کربن به عنوان الکترون آزاد باقی مانده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، ۳ پیوند کوالانسی بین اتم‌های کربن در گرافن وجود دارد که خواص مکانیکی فوق‌العاده‌ای به آن بخشیده



شکل ۴ ساختار اوربیتال‌های هیبریدی  $sp^2$  در گرافن و  $sp^3$  در الماس [۸].





شکل ۵ نانو ساختارهای کربنی (الف) گرافن، (ب) CNT، (ج) فولرن [۸]

با (۳ و ۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) پلی استایرن سولفونات در ساخت الکتروود شفاف رسانا برای کاربرد در سلول خورشیدی منعطف استفاده کردند [۱۴].

### ۳-۳ الکترودهای بر پایه نانو ساختارهای فلزی

از ترکیبات فلزی نیز به علت رسانایی بالا در ساخت الکتروود بسیار استفاده می شود؛ اما از فلزات به علت شفاف نبودن نمی توان در ساخت الکتروود شفاف رسانا استفاده کرد. برای رفع این مشکل سه راه حل پیشنهاد شده است: ۱- استفاده از صفحات فلزی با ضخامت بسیار کم (کمتر از طول موج نور مرئی). ۲- استفاده از صفحات طرح دار فلزی. ۳- استفاده از نانو ساختارهای فلزی.

در روش اول با کاهش ضخامت صفحات فلزی از رسانایی و استحکام این مواد کاسته شده، توانایی کاربرد در الکتروود را از دست می دهند. در روش دوم از طرح هایی روی صفحات فلزی استفاده می شود و به این ترتیب قسمتی از صفحات دارای شفافیت ۱۰۰ درصد بوده، شفافیت نسبی در الکتروود ایجاد می کنند؛ این روش بسیار هزینه بر است. در روش سوم از نانوسیم ها، نانوذرات و دیگر نانو ساختارهای فلزی در ساخت الکتروود شفاف رسانا استفاده می شود که دارای شفافیت نسبی و رسانایی الکتریکی مناسبی هستند [۱۱].

### ۳-۴ الکتروود بر پایه نانوذرات طلا

از نانوذرات طلا به علت رسانایی بالای الکتریکی، پراکندگی (Scattering) و توانایی تنظیم تابع کار مواد گرافنی، در ساخت الکتروود شفاف و رسانای سلول خورشیدی استفاده می شود.

برای مثال کی (Ki) و همکارانش با قرار دادن فیلم گرافن در محلول کلروریک اسید (Chloroauric Acid) و جذب نانوذرات طلا روی سطح گرافن باعث افزایش رسانایی الکتریکی گرافن شدند. جذب نانوذرات طلا

محققان برای ساخت الکتروود منعطف، به دنبال جاگزین کردن ایندیوم قلع اکسید با دیگر مواد رسانا هستند. ایندیوم قلع اکسید به طور ذاتی شکننده است و در ساخت سلول خورشیدی پلیمری منعطف نمی توان از آن استفاده کرد. ایندیوم قلع اکسید از ترکیب  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{SnO}_2$  تشکیل شده است که ۷۵ درصد مصرف جهانی ایندیوم را به خود اختصاص داده است. از طرفی ایندیوم فلزی نادر است و با پیشروی در این مسیر انتظار می رود که قیمت ایندیوم روند صعودی داشته باشد. در نتیجه استفاده از ایندیوم قلع اکسید اقتصادی نیز نیست [۱۱]. از دیگر دلایل نیاز به جایگزینی ایندیوم قلع اکسید، دمای فراورش بالا، منابع محدود قلع و ناپایداری در محیط های قلیایی و اسیدی است [۱۲]. نسل بعدی الکترودهای شفاف رسانا که جایگزین ایندیوم قلع اکسید می شوند باید شفاف، رسانا و برای کاربرد در دستگاه های خمش پذیر، منعطف نیز باشند. در ضمن ایندیوم قلع اکسید برای کاربرد به عنوان آند بر زیر لایه شیشه نشانده می شود، اما شیشه ساختار صلبی دارد و در دستگاه های منعطف از پلی اتیلن ترفتالات یا پلیمرهای منعطف دیگر به جای شیشه استفاده می شود [۱۳].

### ۳-۲ الکترودهای بر پایه پلیمرهای رسانا

از (۳ و ۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) پلی استایرن سولفونات دوپه شده به علت شفافیت و رسانایی بالا در ساخت الکتروود سلول خورشیدی و دیوودهای نشر نور آلی استفاده می شود. بزرگترین مشکل این پلیمر رسانا برای کاربرد به عنوان الکترودهای شفاف رسانا، ناپایداری در محیط مرطوب، تحت تابش فرابنفش و دماهای بالا است. بنابراین باید قبل از استفاده به عنوان الکتروود، پایداری آن را بهبود داد [۱۳].

در سال ۲۰۱۷، لی (Lee) و همکارانش از کامپوزیت گرافن

رسانای گرافنی در صفحات لمسی، کارت‌های حافظه، شناساگرهای نوری، حسگرهای زیستی، ترانزیستورها، دیودهای نشردهنده نور آلی و سلول‌های خورشیدی استفاده شده است. با این حال تحرک پذیری گرافن به شدت، به روش سنتز آن و کیفیت گرافن نهایی وابسته است. بنابراین چالش اصلی در جایگزین کردن ایندیوم قلع اکسید با گرافن، مقاومت صفحه‌ای بالای گرافن است. مقاومت صفحه‌ای گرافن را می‌توان با افزایش چگالی بار، تحرک پذیری و تعداد لایه‌ها، کاهش داد. تحرک پذیری گرافن وابسته به روش سنتز آن است و می‌توان با بهینه کردن روش سنتز، آن را افزایش داد. علاوه بر این، تغییر چگالی بار گرافن با فرایند دوپینگ آن امکان‌پذیر است.

تحقیقات نشان داده است که ترکیب گرافن با دیگر مواد رسانا، مانند نانولوله‌های کربنی و نانوذرات فلزی می‌تواند در بهبود خواص و رسیدن به الکتروود شفاف و رسانای بهینه، موثر باشد. در جدول ۱ مقایسه‌ای بین مواد به کار رفته در الکتروودهای شفاف رسانا برای جایگزین کردن ایندیوم قلع اکسید ارائه شده است.

#### ۴ افزایش جذب سلول‌های خورشیدی

در سال‌های اولیه (۱۹۸۰-۱۹۵۰)، سلول‌های خورشیدی معمولاً از یک ماده آلی تک جزئی تشکیل می‌شدند اما بازده بسیار پایینی داشتند. مفهوم اتصالات ناهمگن توده‌ای (BHJ) برای اولین بار در سال ۱۹۹۵ گزارش و ترکیب دو جزئی با این ساختار در لایه فعال غالب شد. در مقایسه با سلول‌های خورشیدی آلی تک جزئی، سلول‌های خورشیدی آلی دوجزئی مزایای متعددی را نشان دادند؛ از جمله: جدایش موثر بار ناشی از انتقال الکترون در اثر القای نور در سطح مشترک مواد الکترون‌دهنده/گیرنده (D/A) و بازده بالاتر جمع‌آوری بار ناشی از شبکه دو بعدی در ترکیب D/A و در نتیجه، سلول‌های خورشیدی آلی دوجزئی بازده تبدیل انرژی‌ای تا ۱۰ درصد برای تک اتصال‌ها [۲۰] و ۱۱ درصد برای اتصال دو طرفه [۲۱] نشان دادند. اگرچه بازده سلول‌های خورشیدی آلی دو جزئی نسبت به ۲۰ سال قبل بهبود یافته‌اند، اما هنوز در سلول‌های خورشیدی آلی دوجزئی نقطه ضعف‌هایی وجود دارد. به عنوان مثال ترکیب دوتایی پلی ۳-هگزیل تیوفن (P3HT) / فنیل سی ۶۱ بوتیریک اسید متیل استر

منجر به دوپه کردن قوی نوع p در گرافن می‌شوند و در این حالت به علت رسانایی بالای نانوذرات طلا، مقاومت صفحه‌ای از ۴۴۸ به  $150 \Omega/\text{sq}$  کاهش می‌یابد در حالی که شفافیت تنها ۲ درصد کم می‌شود [۱۸].

#### ۳-۵ الکتروود بر پایه نانوسیم‌های نقره

اخیراً الکتروودهای رسانا بر پایه نانوسیم‌های نقره، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کولمن و همکارانش از فیلم نانوسیم نقره به عنوان الکتروود استفاده کردند و به شفافیت ۸۵ درصد و مقاومت صفحه‌ای  $13 \Omega/\text{sq}$  رسیدند. الکتروود حاصل، منعطف بوده، مقاومت آن طی ۱۰۰۰ دوره خمش تغییر چندانی نکرد. مشکل عمده نانوسیم‌های نقره، اکسید شدن در حضور هوا و عدم پایداری شیمیایی است. که برای رفع این مشکل می‌توان از ترکیب این ماده با دیگر مواد رسانا استفاده کرد [۱۹].

در سال ۲۰۱۴، میناکشی (Meenakshi) و همکارانش از نانوسیم نقره در ساخت الکتروود شفاف رسانا استفاده کردند. آن‌ها متوجه شدند که به علت اکسید شدن نقره در حضور هوا، الکتروود حاصل مقاومت صفحه‌ای بسیار بالایی دارد. آن‌ها به منظور کاهش مقاومت از ترکیب گرافن و نانوسیم نقره در ساخت الکتروود استفاده کردند که باعث شد مقاومت الکتروود از  $2000 \Omega/\text{sq}$  به  $300 \Omega/\text{sq}$  کاهش یابد.

در سال ۲۰۱۱، مورگنسترن (Morgenstern) و همکارانش از نانوسیم نقره پوشش داده شده با نانوذره اکسید روی در ساخت الکتروود شفاف و رسانا برای سلول خورشیدی استفاده کردند. نانو ذرات اکسید روی مانع اکسید شدن نانو سیم‌های نقره شده، پایداری شیمیایی آن‌ها را بالا می‌برد [۱۹].

#### ۳-۶ الکتروود بر پایه نانولوله‌های کربنی و گرافن

نانولوله‌های کربنی موادی به نسبت ارزان هستند که می‌توان به راحتی از آن‌ها در سطح گسترده، فیلم تهیه کرد و به عنوان الکتروود برای انواع دستگاه‌های الکترونیکی استفاده کرد. اما همان‌طور که گفته شد، مقاومت در اتصالات بین لوله‌ای نانولوله‌های کربنی بسیار بالاست که در مجموع رسانایی الکترونیکی فیلم را کاهش می‌دهد.

تحقیقات نشان داده است که گرافن به علت خواص مکانیکی، الکترونیکی و نوری بسیار خوب می‌تواند جایگزین بسیار مناسبی برای ایندیوم قلع اکسید در الکتروودهای شفاف و رسانا باشد. از الکتروود شفاف و

جدول ۱ مقایسه بین مواد به کار رفته در TCE برای جایگزین کردن ITO [۱۳].

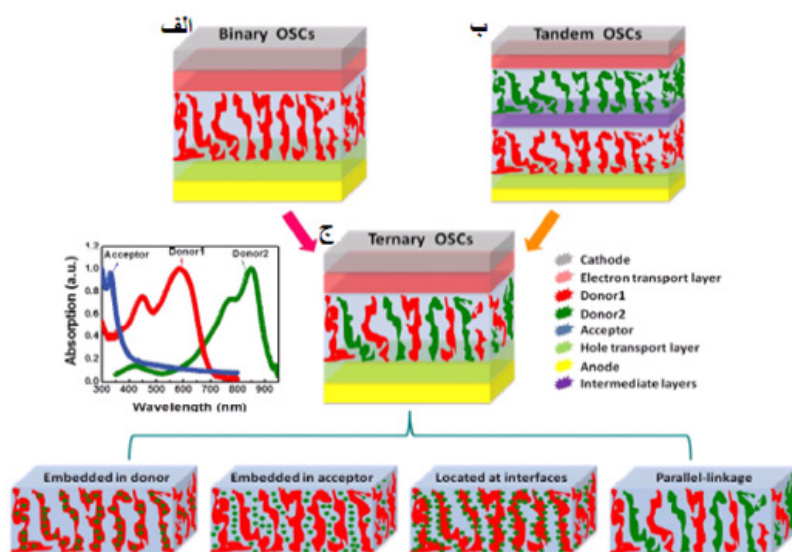
الکتروود	مقاومت ( $\Omega/\text{sq}$ )	شفافیت (%)	معایب
ایندیوم قلع اکسید	۲۵	۸۵	شکندگی، منابع محدود، ناپایداری
گرافن	۳۰	۹۰	مشکل روش سنتز در گرافن با کیفیت
نانولوله های کربنی	۱۵۰۰	۹۰	مقاومت بالا، ناخالصی
توری طلا	۵	۷۹	فرآیند پیچیده، سطح کوچک
نانوسیم نقره	۱۱۰	۹۰	چسبندگی ضعیف، ناهموازی سطح بالا
پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات	۲۵۰	۸۰	مقاومت بالا، ناپایداری شیمیایی

همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، سلول های خورشیدی سه جزئی بر اساس سامانه D1/A، مزایای متعددی از جمله ساختار ساده دستگاه و طیف وسیعی از برداشت فوتون را نشان می دهند. سازوکاری که فرایند فتوولتائیک را در سلول های خورشیدی سه جزئی کنترل می کند بسیار متفاوت از سلول های خورشیدی دوجزئی معمول است. در سلول های خورشیدی سه جزئی با توجه به محل قرارگیری جزء سوم، فرایند انتقال بار و انتقال انرژی متفاوت است (شکل ۱ (c)). بخش سوم می تواند: (i) به طور کامل در ماده الکترون دهنده قرار گیرد؛ (ii) به طور کامل در ماده الکترون گیرنده قرار بگیرد؛ (iii) در سطح مشترک مواد الکترون دهنده / الکترون گیرنده قرار گیرد یا (iv) کانال های خود را ایجاد کند [۲۲].

#### ۴-۱ الکترون دهنده / نقاط کوانتومی / الکترون گیرنده

نقاط کوانتومی (QDs) به عنوان الکترون گیرنده در سلول های خورشیدی آلی به دلیل پاسخ نوری مستقل از اندازه آن ها، تولید موثر حاملان بار و هزینه کم آن ها مورد استفاده قرار گرفتند. در سال های اخیر، از QD نیز به عنوان جزء سوم در سلول های خورشیدی آلی استفاده کردند. سولفید سرب، کادمیوم سلناید (CdSe) و کادمیوم تلوراید (CdTe) بیشترین استفاده به عنوان جزء سوم را داشتند، اما متأسفانه تنها چند پروژه به کارایی

(PC61BM)([6,6]-Phenyl C61 Butyric Acid Methyl ester) هنوز مشکلات جدی دارد: (۱) طیف جذب این فیلم مخلوط، گسترده (کمتر از ۶۵۰ نانومتر) و قوی نیست (فیلم بسیار ضخیم مورد نیاز است؛ (۲) بالاترین اوربیتال مولکولی دارای الکترون ((Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی فاقد الکترون ((Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) به طور قابل توجهی بیشتر از ۰/۳ eV است (حداقل مقدار مورد نیاز برای انتقال بار) و منجر به از دست دادن انرژی و کاهش انتقال موثر بار می شود. (۳) ترکیبی ساده از ماده الکترون دهنده و الکترون گیرنده نمی تواند مسیرهای انتقال موثر بار را ایجاد کند. (۴) اتصال شاتکی (Schottky) بین لایه فعال و الکترودها و جدایی فازی نامطلوب به صورت عمودی مانع استخراج موثر بار در الکترودها می شود. (۵) ریزساختار فیلم مخلوط در حین حرارت دهی یا مدت زمان طولانی پایدار نیست. سلول های خورشیدی آلی سه جزئی شامل ماده الکترون دهنده، الکترون پذیرنده و جزء سوم (آلی یا معدنی، نیمه هادی یا عایق) هستند. در هشت سال اخیر افزودن جزء سوم توجه زیادی را به خود جلب کرده، بازده تبدیل توان را به ۱۱ درصد افزایش داده است. در مقایسه با ترکیب دو جزئی، سلول های خورشیدی سه جزئی دارای مزایایی هستند: جذب وسیع تر و قوی تر، انتقال بار بیشتر، مسیر انتقال بار موثرتر، استخراج بار بهتر در الکتروود و بهبود پایداری.



شکل ۶ طرح‌واره پیکربندی الف) سلول‌های دو جزئی قدیمی، ب) سلول‌های پشت سر هم (ج) سلول‌های سه جزئی با چهار ریزساختار ممکن لایه فعال بر اساس محل قرارگیری جزء سوم [۲۲]

گرفته است. به تازگی گروه مشابهی از نانوذرات طلا و CNT‌های دوپ شده با بور (Au:BCNT) و نانولوله‌های کربنی دوپ شده با نیتروژن (Au:NCNT) به عنوان جزء سوم در مخلوط PTB7/PC<sub>71</sub>BM (شکل ۷) مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از مقدار کمی Au:BCNT موجب افزایش برانگیختگی نور، جدایش زوج الکترون-حفره به صورت حامل‌های بار و انتقال بار به الکترودها می‌شود. اثرات هم‌افزایی چندگانه منجر به کارایی بسیار بالای ۹/۸۱ درصد شد [۲۴].

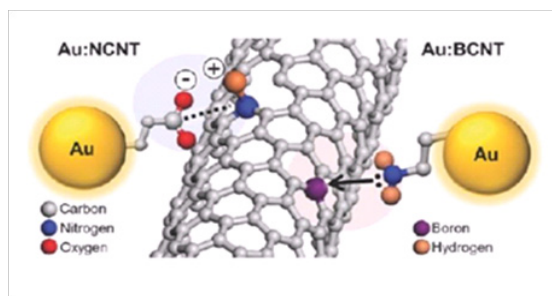
## ۵ نتیجه‌گیری

سلول‌های خورشیدی پلیمری منعطف، با داشتن الکترودهای جایگزین ایندیوم قلع اکسید می‌توانند در حوزه‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از ساختارهای کربنی و ترکیبات آن‌ها با نانو ساختارهای فلزی و پلیمرهای رسانا می‌تواند تابع کار مناسب الکترودها در سلول‌های خورشیدی پلیمری را ایجاد کند و در نتیجه جایگزینی آن‌ها با ایندیوم قلع اکسید امکان‌پذیر شود. تحقیقات زیادی بر روی مواد جایگزین ایندیوم قلع اکسید انجام گرفته، ترکیبات کربنی مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی نتایج خوبی را نشان دادند. استفاده از ساختارهای فلزی مانند نانوسیم‌های نقره، نانوذرات

بالاتر رسید. به عنوان مثال، سلول‌هایی که دارای نقاط کوانتومی کادمیوم سلناید بودند عملکرد بهتری نسبت به سامانه دو تایی P3HT/PC<sub>61</sub>BM نشان دادند [۲۳].

## ۴-۲ الکترون دهنده/ نانومواد بر پایه کربن / الکترون گیرنده

نانومواد بر پایه کربن می‌توانند مسیرهای هدایت کننده در لایه فعال را به علت تحرک بسیار زیاد حامل‌های بار، ایجاد کنند. نانولوله‌های کربنی (CNT)، یکی از نانومواد بر پایه کربنی است که به طور گسترده در سلول‌های خورشیدی به عنوان جزء سوم مورد استفاده قرار



شکل ۷ طرح‌واره برهم‌کنش‌های شیمیایی برای Au:NCNT (چپ) و Au:BCNT (راست) [۲۴]

به دست آوردن میزان بهینه رسانایی و شفافیت الکتروود آند بسیار حائز اهمیت است.

تلاش‌های زیادی برای افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی پلیمری انجام گرفته است تا امکان تجاری‌سازی این سلول‌ها میسر شود. استفاده از جزء سوم در ساختار لایه فعال سلول خورشیدی می‌تواند با افزایش جذب تابش نور خورشید میزان الکتریسیته تولیدی را افزایش دهد. نانوذرات، نقاط کوانتومی، ترکیبات برپایه کربن و پلیمرها می‌توانند به عنوان جزء سوم در ساختار سلول مورد استفاده قرار گیرند.

فلزی و نانوذرات اکسید فلزی مانند اکسید روی می‌توانند همراه با ترکیبات کربنی مورد استفاده قرار گیرند. اضافه کردن نانوساختارهای فلزی می‌تواند رسانایی گرافن و نانولوله‌های کربنی را بهبود داده، تابع کار آن را تحت تأثیر قرار دهد. الکتروود آند در سلول خورشیدی پلیمری، نیاز به رسانایی بالا همراه با شفافیت خوب دارد. بر همین اساس انتخاب نوع ماده جایگزین و نیز ضخامت لایه از اهمیت بالایی برخوردار است. برای استفاده از ترکیبات گرافنی با افزایش ضخامت لایه، رسانایی بالا می‌رود ولی میزان شفافیت کاهش می‌یابد. بر همین اساس

## مراجع

1. Weickert J., Dunbar R.B., Hesse H.C., Wiedemann W. and Schmidt Mende, L., "Nanostructured Organic and Hybrid Solar Cells", *Advanced Materials*, 23,1810-1828, **2011**.
2. Green M.A., "Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications, Englewood Cliffs, Australia, **1982**.
3. Zhu H., Wei J., Wang K. and Wu D., "Applications of Carbon Materials in Photovoltaic Solar Cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93,1461-1470, **2009**.
4. Poortmans J., Arkhipov V., eds., "Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications", John Wiley & Sons, USA, 5, **2006**.
5. Liu C., Yi C., Wang K., Yang Y., Bhatta R.S., Tsige M., Xiao S. and Gong X., "Single-junction Polymer Solar Cells with Over 10% Efficiency by a Novel Two-dimensional Donor-acceptor Conjugated Copolymer", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 4928-4935, **2015**.
6. Park H., Rowehl J.A., Kim K.K., Bulovic V. and Kong J., "Doped Graphene Electrodes for Organic Solar Cells", *Nanotechnology*, 21, 505204, **2010**.
7. Hecht D.S., Hu L., and Irvin G., "Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures", *Advanced Materials*, 23, 1482-1513, **2011**.
8. Kazuyoshi T., "Classification of Carbon." In Carbon Nanotubes and Graphene", Second Edition, Department of Molecular Engineering, Japan, 1-5, **2014**.
9. Liu Z., Lau S.P. and Yan, F., "Functionalized Graphene and Other Two-dimensional Materials for Photovoltaic Devices: Device Design and Processing", *Chemical Society Reviews*, 44, 5638-5679, **2015**.
10. Meenakshi P., Karthick R., Selvaraj M. and Ramu S., "Investigations on Reduced Graphene Oxide Film Embedded with Silver Nanowire as a Transparent Conducting Electrode", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 264-269, **2014**.
11. Zhang Y.I., Zhang L. and Zhou C., "Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications", *Accounts of Chemical Research*, 46, 2329-2339, **2013**.
12. Huang J.H., Fang J.H., Liu C.C. and Chu C.W., "Effective Work Function Modulation of Graphene/carbon Nanotube Composite Films as Transparent Cathodes for Organic Optoelectronics", *Acs Nano*, 5, 6262-6271, **2011**.
13. Chang H., Wang G., Yang A., Tao X., Liu X., Shen Y. and Zheng Z., "A Transparent, Flexible, Low Temperature, and Solution Processible Graphene Composite Electrode", *Advanced Functional Materials*, 20, 2893-2902, **2010**.
14. Lee C.P., Lai K.Y., Lin C.A., Li C.T., Ho K.C., Wu C.I., Lau S.P. and He J.H., "A Paper-Based Electrode Using a Graphene Dot/PEDOT: PSS Composite for Flexible Solar Cells", *Nano Energy*, 36, 260-267, **2017**.
15. Uikey P. Vishwakarma K., "Review of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Applications and Properties", *International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics*, 21, 239, **2016**.
16. Brintha S.R. Ajitha M. "Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Via Aqueous Solution, Sol-gel and Hydrothermal Methods", *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 8,66-72, **2015**.
17. Cho S., Jang J.W., Jung A., Lee S.H., Lee J., Lee J.S. and Lee K.H., "Formation of Amorphous Zinc Citrate Spheres and Their Conversion to Crystalline ZnO Nanostructures", *Langmuir*, 27, 371-378, **2010**.
18. Kim K.K., Reina A., Shi Y., Park, H., Li L.J., Lee Y.H. and Kong J. "Enhancing the Conductivity of Transparent Graphene Films Via Doping", *Nanotechnology*, 21, 285205, **2010**.
19. Morgenstern F.S., Kabra D., Massip S., Brenner T.J., Lyons P.E., Coleman J.N. and Friend R.H., "Ag-nanowire Films Coated with ZnO Nanoparticles as a Transparent Electrode for Solar Cells", *Applied Physics Letters*, 99, 242, **2011**.
20. Yuhang L., Zhao J., Li Z., Mu C., Ma W., Hu H., Jiang K., Lin H., Ade H., and Yan H., "Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-efficiency Polymer Solar Cells," *Nature Communications*, 5, 5293, **2014**.
21. MohdYusoff B., Rashid A., Kim D., Kim H., Kurt Shneider F., Jose da Silva W., and Jang J., "A High Efficiency Solution Processed Polymer Inverted Triple-junction Solar Cell Exhibiting a Power Conversion Efficiency of 11.83%." *Energy & Environmental Science* 8, 303-316, **2015**.
22. Qiaoshi A., Zhang F., Zhang J., Tang W., Deng Z., and Hu B., "Versatile Ternary Organic Solar Cells: A Critical Review", *Energy & Environmental Science* 9, 2, 281-322, **2016**.
23. Honghong F., Choi M., Luan W., Kim Y., and Tu S., "Hybrid Solar Cells with an Inverted Structure: Nanodots Incorporated Ternary System," *Solid-State Electronics*, 69,50-54, **2012**.
24. Zhengguo X., Yuan Y., Yang B., VanDerslice J., Chen J., Gerd Duscher O.D., and Huang J., "Universal Formation of Compositionally Graded Bulk Heterojunction for Efficiency Enhancement in Organic Photovoltaics," *Advanced Materials*, 26, 19, 3068-3075, **2014**.

## واژه‌های کلیدی:

پیوندزنی پلیمرها  
مهندسی پروتئین  
افزایش پایداری پروتئین

## کاربرد پلیمرها در مهندسی پروتئین

مریم مرادی<sup>۱</sup>، نادره گلشن ابراهیمی\*<sup>۲</sup>، سید سعید سید محمد<sup>۲</sup>  
۱ تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر  
۲ کمبریج، دانشگاه کمبریج، دانشکده‌ی زیست‌شناسی، گروه داروشناسی

## چکیده ...

امروزه پلیمرها کاربردهای گسترده‌ای در زمینه پزشکی و علوم زیستی یافته‌اند که از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده از پلیمرها در مهندسی پروتئین اشاره کرد. در این روش، پلیمرها به سطح پروتئین، پیوند زده می‌شوند که به موجب آن، پایداری پروتئین‌ها در دماهای بالا، محیط‌های اسیدی و قلیایی و حلال‌های آلی افزایش می‌یابد. اصلاح پروتئین‌ها توسط پلیمرها باعث سهولت شناسایی پروتئین‌ها، افزایش گستره کاربری آن‌ها و استفاده از آن‌ها در کاربردهای خاص و هدفمند می‌شود. انواع مختلفی از پلیمرهای طبیعی و سنتزی در مهندسی پروتئین مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از میان آن‌ها پلیمرهای هوشمند که می‌توانند در مقابل عوامل تحریک خارجی مانند دما و pH تغییر صورت‌بندی بدهند، باعث افزایش بیشتر پایداری پروتئین‌ها شده‌اند. در اصلاح پروتئین‌ها توسط پلیمرها عوامل مختلفی از جمله نوع، جرم مولکولی و ساختار پلیمر مورد استفاده، چگالی زنجیرهای پلیمری در سطح پروتئین و محل اتصال پلیمر به پروتئین بر عملکرد نهایی پروتئین اثر می‌گذارد که باید به دقت بررسی و بهینه شود. در این مقاله مزایا و معایب انواع مختلف پلیمرهای استفاده شده در مهندسی پروتئین و تأثیر عوامل مختلف بر عملکرد نهایی پروتئین بررسی می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ebrahimn@modares.ac.ir

## ۱ مقدمه

حتی پیوندهای پپتیدی نیز شکسته می‌شوند و ساختار اولیه نیز از بین می‌رود. (۳) املاح: چنانچه به محلول پروتئین، نمک (NaCl) با غلظت کم اضافه کنیم حلالیت پروتئین افزایش می‌یابد و اگر غلظت نمک بالا باشد، پروتئین رسوب می‌کند. (۴) حلال‌های آلی، غیرقطبی، عوامل فعال سطحی، اوره و برخی ترکیبات شیمیایی دیگر مانند فلزات سنگین.

## ۲ کاربرد اصلاح پروتئین‌ها توسط پلیمرها

افزایش پایداری پروتئین‌ها در شرایط غیرطبیعی آن‌ها، مزایای بسیاری در زمینه‌های پزشکی و زیست‌شیمی دارد که از جمله می‌توان به افزایش دانش ما از ساختار پروتئین‌ها اشاره کرد. برای شناسایی زیست‌فیزیکی و زیست-شیمیایی پروتئین‌ها باید آن‌ها را از محیط طبیعی خود خارج و وارد محیط آزمایشگاهی کرد. زمانی که پروتئین‌ها از محیط دوحیط دوست (Amphiphilic) خود خارج می‌شوند ساختار تاخوردشان به هم می‌ریزد و در نتیجه فعالیت زیستی پروتئین از بین می‌رود [۵]؛ بنابراین با اصلاح پروتئین‌ها می‌توان آن‌ها را در شرایط آزمایشگاهی، پایدار ساخت و مورد مطالعه قرار داد. همچنین آنزیم‌های با پایداری حرارتی بالا در صنعت بسیار مورد توجهند؛ زیرا این امکان را فراهم می‌آورند که واکنش‌ها در دمای بالاتری انجام شود که این خود موجب افزایش سرعت و بازده واکنش می‌شود. یکی از روش‌های پایدارسازی پروتئین‌ها، تهیه ترکیبات مزدوج پروتئین-پلیمر (Protein-Polymer Conjugates) است. در این روش پلیمرها به سطح پروتئین پیوند زده می‌شوند و از آن‌ها در برابر عوامل تخریبی محافظت می‌کنند. در اصلاح سطحی پروتئین‌ها توسط پلیمرها عوامل مختلفی مؤثرند که از جمله عبارتند از: نوع پلیمر مورد استفاده،

پروتئین‌ها یکی از انواع درشت‌مولکول‌های زیستی هستند که از واحدهایی به نام آمینواسید ساخته شده‌اند و نخستین و مهم‌ترین بخش موجودات زنده را تشکیل می‌دهند. پروتئین‌ها عملکردهای مهمی در تمام فرایندهای زیستی دارند، بنابراین مطالعه آن‌ها موجب فهم بهتر سلول‌ها و در نتیجه موجودات زنده می‌شود. واکنش‌های پیچیده و مرتبط به هم که فرایندهای موجودات زنده را به وجود می‌آورند؛ متکی به حضور پروتئین‌ها هستند. پروتئین‌ها بر اساس عملکرد زیستی خود، به دسته‌های مختلفی تقسیم می‌شوند که از جمله عبارتند از: پروتئین‌های ساختاری (Structural Proteins) مانند کراتین، پروتئین‌های حامل (Transport Proteins) مانند هموگلوبین، پادتن‌ها (Antibody)، هورمون‌ها (Hormones) و آنزیم‌ها (Enzymes).

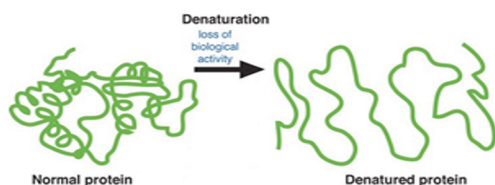
همه این عملکردها مستلزم این است که زنجیرهای آمینواسیدی موجود در پروتئین در فضا به درستی تاخورد و در کنار هم قرار گرفته باشند و در نهایت پروتئین، ساختار طبیعی سه بعدی صحیحی داشته باشد تا بتواند فعالیت حیاتی از خود نشان دهد [۱،۲].

## ۲ نیروهای مؤثر در تاخوردگی آمینواسیدها در پروتئین‌ها

در آرایش فضایی تاخورد پروتئین‌ها، عوامل و برهم‌کنش‌های مختلفی اثر می‌گذارند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: برهم‌کنش‌های آب‌گریز، پیوندهای هیدروژنی، نیروهای الکترواستاتیک و پیوندهای دی‌سولفیدی [۳]. به فرایندی که در اثر آن تاخوردگی‌های پروتئین باز می‌شود و ساختمان طبیعی سه بعدی پروتئین از بین می‌رود و اسرشتی (Denaturation) گفته می‌شود (شکل ۱). در نتیجه این فرایند، پروتئین فعالیت زیستی خود را از دست می‌دهد و قادر به انجام وظایف خود نخواهد بود. عواملی که در اسرشتی تأثیر دارند عبارت هستند از [۴]:

(۱) pH: مقادیر بسیار بالا و بسیار پایین pH از طریق افزایش میزان بار الکتریکی مشابه، سبب اسرشتی می‌شود.

(۲) دما: افزایش دما سبب شکسته شدن پیوندهای ضعیف بین مولکولی می‌شود و در دماهای بسیار بالا



شکل ۱ طرح‌واره فرایند اسرشتی شدن پروتئین‌ها



بگیرد و همیشه باید جرم مولکولی آن، پایین‌تر از جرم مولکولی آستانه‌اش باشد تا بتواند توسط کلیه، دفع بشود. همچنین به علت عدم وجود گروه‌های عاملی خاص در ساختار PEG، این پلیمر نمی‌تواند در کاربردهای خاص مانند ترکیبات پروتئین-پلیمر هوشمند، مورد استفاده قرار بگیرد.

#### • دکستران (Dextran)

دکستران‌ها احتمالاً اولین و بیشترین پلیمر مطالعه شده هستند. این پلیمرها که توسط باکتری‌ها تولید می‌شوند شامل مونومرهای گلوکز هستند که با اتصالات  $1-\alpha$  و  $6$  گلیکوزیدی به هم متصل می‌شوند و تشکیل پلیمر خطی یا تا حدی شاخه‌ای را می‌دهند. درجه شاخه‌ای شدن دکستران بین  $0/5$  تا  $60$  درصد متغیر است که بر میزان انحلال آن‌ها در آب تأثیر می‌گذارد و همچنین سینتیک عملکرد آن‌ها به شدت به جرم مولکولی مرتبط است [۶]. برای اصلاح پروتئین‌ها توسط دکستران‌ها ابتدا این پلیمر توسط ترکیبات پدیداتی، اکسید می‌شود و گروه‌های آلدهیدی در آن تشکیل می‌شوند و سپس آلدهیدها با گروه‌های آمین پروتئین واکنش می‌دهند (شکل ۲).

در سال ۱۹۸۶، ویلمن (Wileman) و همکارانش ترکیب مزدوج دکستران-اسپاراجیناز (Asparaginase) را تهیه و مشاهده کردند آنزیم اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده تا  $50$  درصد فعالیت آنزیمی خود را حفظ

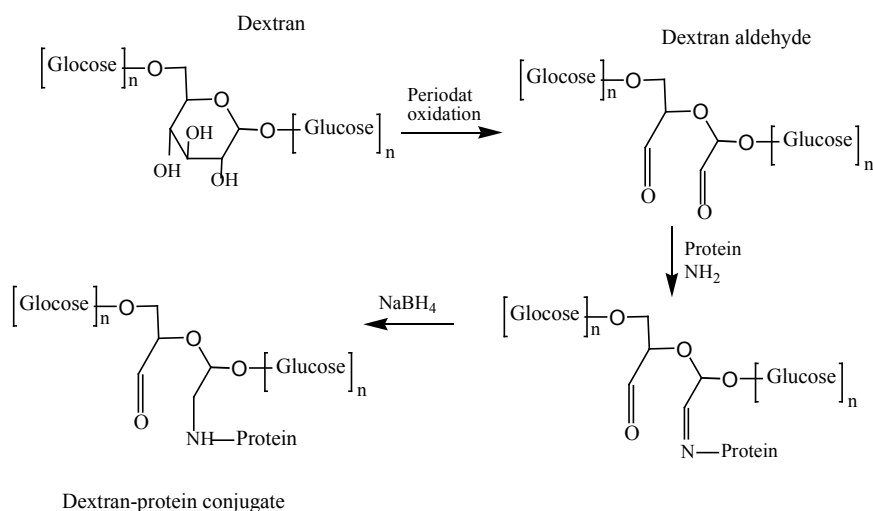
جرم مولکولی و ساختار پلیمر، چگالی اتصالات پلیمر به سطح پروتئین و محل اتصال پلیمر به پروتئین. تغییر هر یک از این عوامل، باعث تغییر کارایی و عملکرد ترکیب مزدوج نهایی می‌شود. بنابراین قبل از اصلاح پروتئین‌ها، این عوامل می‌بایست به دقت مورد بررسی قرار گیرد.

#### ۴ انواع پلیمرهای مورد استفاده در اصلاح پروتئین‌ها

##### • پلی اتیلن گلیکول ((Polyethylen Glycol (PEG))

مطالعات اولیه در مهندسی پروتئین از دهه  $1970$  و توسط داویس (Davis) و اباکویسکی (Abuckowski) با مطالعه تأثیر پلی اتیلن گلیکول بر پروتئین آلبومین آغاز شد. PEG به دلیل خواصی نظیر آب دوستی، غیر سمی بودن، انعطاف پذیری بالا و زیست سازگاری یکی از بهترین پلیمرهای استفاده شده است. تحقیقات زیادی در رابطه با افزایش پایداری، ایمنی و زمان نگهداری پروتئین‌ها، لیپوزوم‌ها و سامانه‌های دارورسانی در اثر اصلاح آن‌ها با PEG انجام شده است [۶]. به فرایند پیوندزنی PEG بر سطح پروتئین‌ها پگیله شدن (PEGylation) گفته می‌شود. با وجود خواص بسیار خوب PEG، این پلیمر نمی‌تواند در همه‌ی کاربردها بهترین انتخاب باشد زیرا ضعف‌هایی نیز دارد که عبارتند از [۶,۷]:

PEG در جرم مولکولی‌های بالا، به علت عدم زیست تخریب پذیری، نمی‌تواند مورد استفاده قرار



شکل ۲ سازوکار واکنش دکستران با پروتئین

باکتری‌ها تولید می‌شوند. سیالیک اسید یکی از اجزای اصلی گلیکان‌های پروتئین‌های گلیکوزدار شده هستند که باعث کاهش تمایل خودتجمعی داروها و افزایش زمان فعالیت آن‌ها می‌شود. PSAs در طبیعت با افزایش نقش محافظتی، باعث حفظ ساختار پروتئین‌ها و افزایش خواص دارویی و کاهش ایمنی‌زایی آن‌ها می‌شوند. زمان نیمه‌عمر ترکیب مزدوج پروتئین-پلی سیالیک اسید، مستقیماً متناسب با جرم مولکولی پلیمر است. معمولاً جرم مولکولی‌های بین ۱۰ تا ۶۰ kDa از PSAs برای اصلاح پروتئین‌ها استفاده می‌شود. در اکثر موارد از طریق اکسایش کنترل شده PSA با پریدات در انتهای این پلیمر که دارای سه گروه هیدروکسیل است، یک گروه آلدهیدی ایجاد می‌شود (شکل ۳).

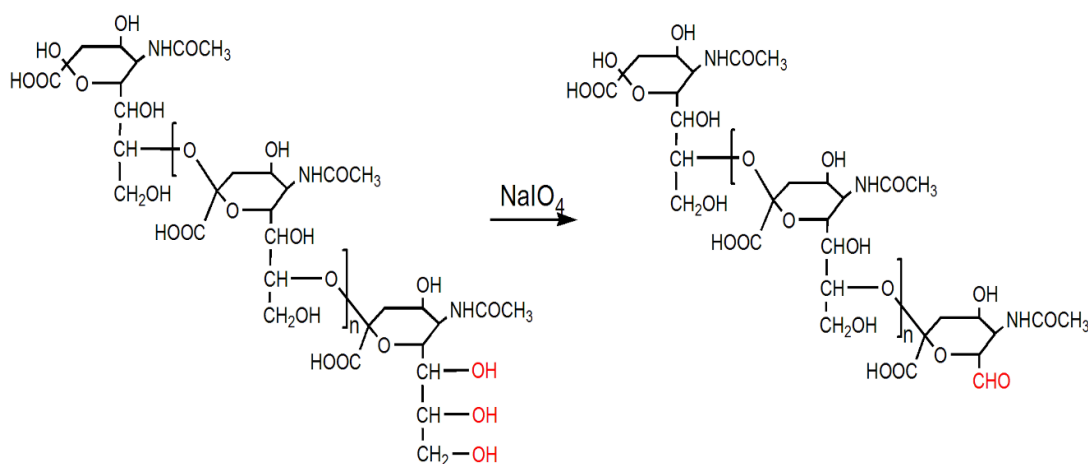
این اصلاح باعث تشکیل یک گروه آلدهیدی به ازای هر زنجیر پلیمری می‌شود، بنابراین واکنش‌های شبکه‌ای شدن در حین فرایند اتصال پلیمر به پروتئین انجام نمی‌شود. گروه آلدهیدی ایجاد شده در پلی سیالیک اسید می‌تواند با گروه‌های آمینی آمینواسید لیزین (Lysine) در پروتئین وارد واکنش شده و موجب اتصال این پلیمر به پروتئین شود [۶،۹]. همچنین پلی سیالیک اسید آلدهیددار شده می‌تواند به PSA-مالئیمید تبدیل شود و از طریق پیوندهای سولفیدی به آمینواسید سیستین (Cysteine) در پروتئین، پیوند زده شود [۶،۱۰].

اگرچه PSAs پراکندگی جرم مولکولی بیشتری نسبت به پلیمرهای سنتزی دارند که این باعث ناپیوستگی

می‌کند و مقاومت قابل توجهی در برابر تخریب توسط آنزیم‌های دیگر نشان می‌دهد. همچنین با افزایش جرم مولکولی دکستران، زمان ماندگاری آنزیم‌های اصلاح شده در بدن افزایش یافته است [۸]. اگرچه از این روش هنوز هم برای اتصال دکستران‌ها و پلی ساکاریدها به پروتئین‌ها استفاده می‌شود، اما به علت تعدد و فراوانی گروه‌های عاملی در ساختار این پلیمر، اگر شرایط اتصال پلیمر به پروتئین به خوبی کنترل نشود، واکنش نامطلوب شبکه‌ای شدن اتفاق می‌افتد. علاوه بر آن، در اثر اکسایش، دو نوع گروه آلدهیدی در مجاورت یکدیگر به وجود می‌آید که واکنش پذیری متفاوتی دارند و تشخیص این که کدام گروه آلدهیدی به پروتئین متصل شده است دشوار است. همچنین واکنش هر دو گروه آلدهیدی با پروتئین نیز امری اجتناب‌ناپذیر است؛ بنابراین اگر در این روش شرایط به‌درستی و به دقت بهینه و کنترل نشود باعث تشکیل ترکیبات پروتئین-پلیمر غیریکنواخت می‌شود. علاوه بر آن، ناپیوستگی ساختاری دکستران در اثر شاخه‌ای شدن نیز باعث افزایش غیریکنواختی و کاهش تکرارپذیری ترکیب مزدوج نهایی می‌شود. این عوامل منجر به استفاده کمتر از دکستران‌ها نسبت به پلیمرهای سنتزی شده است [۶].

#### • پلی سیالیک اسید (Polysialic Acids (PSAs))

پلی سیالیک اسیدها جزو پلیمرهای طبیعی و زیست تخریب پذیر با ساختار خطی هستند که شامل واحدهای N-استیل نورامینیک اسید هستند و توسط



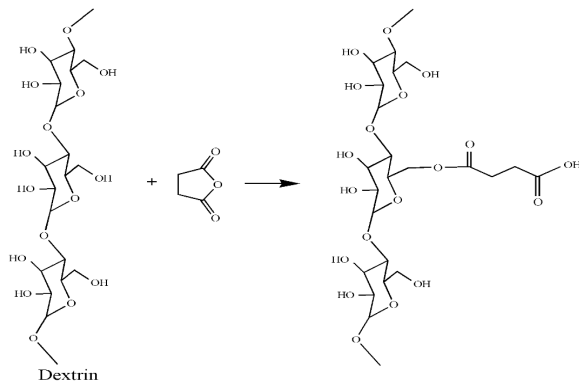
شکل ۳ اکسایش پلی سیالیک اسید

می‌شود. در این روش گروه سوکسینیک اسید یا سوکسینیک-انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل دکسترین واکنش می‌دهد؛ در نتیجه گروه‌های کربوکسیل مناسب برای اتصال به پروتئین‌ها در پلیمر ایجاد می‌شود (شکل ۴). دکسترین با درجه‌ای از سوکسله کردن و جرم مولکولی در محدوده ۴۷۲۰۰-۷۷۰۰ Da برای اصلاح پروتئین‌های مختلف مانند فسفولپاز A2، تریپسین، ملانوسیت (تحریک‌کننده هورمونی) و ضریب رشد اپیدرمی مورد استفاده قرار گرفته است [۶].

#### • هیدروکسی اتیل نشاسته ((Hydroxyethyl-Starch (HES))

هیدروکسی اتیل نشاسته، پلی ساکارید غیر یونی نیمه سنتزی است که توسط اصلاح شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل در موقعیت‌های C۲ و C۶ نشاسته به دست می‌آید. این پلیمر برای استفاده انسان به‌عنوان منبسط کننده حجم پلاسمای خون تأیید شده است. با توجه به حلالیت بالا در آب و امکان کنترل سرعت زیست تخریب پذیری این پلیمر، عده‌ای آن را جایگزین بالقوه برای PEG می‌دانند. البته تعداد مطالعات منتشر شده در ارتباط با پیوند زنی HES به پروتئین‌ها، نانوذرات و داروها، کم است و بیشتر این اطلاعات در ثبت اختراع‌ها (Patents) یافت می‌شود [۶].

ترکیب پروتئین با HES به‌طور موفقیت آمیزی با استفاده از آنزیم ترانس گلوتامیناز ((Trans Glutaminase (TGase)) حاصل شده است. به‌طور خاص، اتصال این پلیمر به آنزیم با استفاده از دو روش انجام می‌گیرد: اول با تهیه مشتقات HES حاوی توالی‌های Z-Glu-Gly که دارای گروه‌های آسیلی و با آمینواسیدلین وارد واکنش



شکل ۴ طرح‌واره واکنش دکسترین با سوکسینیک انیدرید

ترکیبات مزدوج آن‌ها با پروتئین می‌شود، اما با استفاده از جرم مولکولی‌های پایین این پلیمر (۲۰-۱۰۰ kDa)، می‌توان بر این محدودیت غلبه کرد [۶].

#### • اسید هیالورونیک ((Hyaluronic Acid (HA))

اسید هیالورونیک جزء اصلی ماتریس خارج سلولی غضروف در مهره‌داران است و پلی ساکاریدی طبیعی است. این پلیمر دارای ساختار خطی ساده‌ای است که از واحدهای دی ساکاریدی تکرار شونده شامل D-گلوکورونیک اسید و N-استیل گلوکز آمین تشکیل شده است.

اتصال مواد زیستی به HA می‌تواند از طریق فعال‌سازی گروه‌های کربوکسیلیک اسید موجود در ساختار این پلیمر انجام شود. در این روش که برای پیوند زنی HA به پروتئین از طریق گروه‌های آمینی مناسب است، امکان انجام واکنش شبکه‌ای شدن در پلیمر متصل شده به پروتئین، وجود دارد. در نتیجه روش اکسایش با پریدات که در مورد دکستران‌ها توضیح داده شد، برای تهیه ترکیب‌های مزدوج اسید هیالورونیک با پروتئین نیز به کار گرفته می‌شود [۳، ۸]. روش متفاوت دیگری برای فعال‌سازی HA پیشنهاد شده است که در آن برخی از گروه‌های کربوکسیلیک در هیالورونیک اسید با پلیمری که دارای گروه آلدهید محافظت شده است، تحت واکنش قرار می‌گیرد و سپس با حذف گروه محافظت‌کننده، گروه آلدهیدی با پروتئین وارد واکنش می‌شود. این روش نتایج خوبی را در ارتباط با ترکیب پروتئین با پروتئین‌های مختلف و پپتیدها نشان داده است [۱۲، ۶]. رایج‌ترین HA‌ها برای ترکیب با پروتئین‌ها یا داروها با جرم مولکولی در محدوده بین ۱۰۰ و ۳۰۰ kDa است. HA با جرم مولکولی بیشتر از حد بالایی، محلول آبی با گرانیروی بالایی تشکیل می‌دهد که در اصلاح پروتئین‌ها مناسب نیست [۶].

#### • دکسترین (Dextrin)

دکسترین‌ها متشکل از واحدهای D-گلوکز هستند که توسط اتصالات  $\alpha$ -۱،۴ گلوکزیدی به هم متصل شده‌اند و ساختار خطی تا حدی شاخه‌ای با اتصالات  $\alpha$ -۱،۶ گلوکزیدی دارند. این پلیمر زیست تخریب پذیر که توسط آب‌کافت کنترل شده از نشاسته تولید می‌شود، در بدن توسط  $\alpha$ -آمیلاز موجود در مایعات خارج سلولی تخریب می‌شود [۶].

این پلیمر برای اتصال به پروتئین‌ها سوکسینیل دار

تاکنون، ترکیبات پروتئین با PEOZ تنها در مدل‌های حیوانی مورد بررسی قرار گرفته است، اما این پلیمر حتی با گروه‌های جانبی آویزان که برای ترکیب شدن با داروهای با وزن مولکولی کم نیز استفاده می‌شود، هیچ‌گونه سمیتی نداشته است و نتایج مثبتی را نشان داده است [۶].

امکان سنتز PEOZ با گروه‌های جانبی آویزان شاید مزیت اصلی این پلیمر نسبت به PEG در رابطه با رهایش داروهای کوچک باشد. در هر صورت PEOZ باید کاربرد خاص خود را در زمینه ترکیبات مزدوج پروتئین-پلیمر پیدا کند. البته شباهت آن به پلیمری مانند PEG که مدت طولانی است در مصارف بالینی ایمن استفاده می‌شود، ممکن است ضعف آن محسوب شود [۶].

## ۵ ترکیبات پروتئین-پلیمر هوشمند

### (Smart Polymer-Protein Conjugation)

ترکیبات پروتئین-پلیمر هوشمند از اتصال پلیمر پاسخگو به تحریک خارجی به پروتئین تهیه می‌شوند و در آن‌ها تغییر عامل تحریک خارجی مانند pH، دما یا نور باعث تغییر صورت بندی پلیمر از حالت باز شده (Expanded) به حالت فروپاشیده (Collapsed) یا برعکس، می‌شود (شکل ۵). پلیمرهای پاسخگو به تحریک خارجی به واسطه تغییرات صورت بندی، در مقایسه با پلیمرهای معمولی ذکر شده در قسمت‌های قبل باعث پایداری بیشتر پروتئین‌ها در شرایط غیرطبیعی آن‌ها می‌شوند. مطالعه بر روی این ترکیبات از سال ۱۹۸۰ آغاز شد. در این مطالعات پلیمرهای کربوکسیلاتی به پروتئین‌ها پیوند زده می‌شد که در pH‌های پایین یا در اثر افزودن یون‌های کلسیم، جدایی فازی رخ می‌داد. در سال ۱۹۸۰ هافمن و همکارانش پلیمر حساس به دمای پلی N-ایزوپوپیل آکریلامید را بر روی پادتن بررسی کردند و روش جدید جداسازی مولکول‌های زیستی با استفاده از حرارت را گزارش کردند. از آن زمان تاکنون مطالعات زیادی در زمینه اصلاح پروتئین‌ها توسط پلیمرهای هوشمند برای کاربردهای مختلف از جمله فرایندهای آنزیمی، دارورسانی، تشخیص و درمان توسط پروتئین‌ها و حسگرهای زیستی انجام گرفته است [۱۶، ۱۷].

راسل (Russell) و همکارانش ترکیب مزدوج پروتئین-پلیمر حساس به pH را با پیوند زدن پلی (۲-دی متیل آمینو) اتیل متاکریلات) بر سطح آنزیم کیموتریپسین

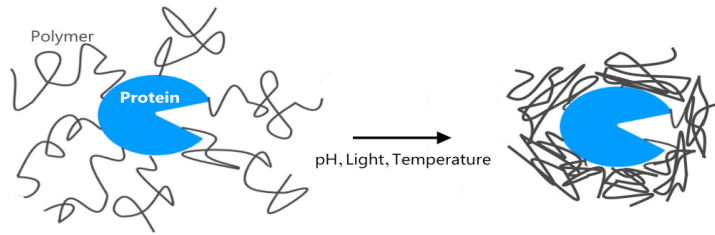
می‌شوند. دوم توسط سنتز پلیمرهای HES آمین دار شده که می‌توانند به عنوان بستر آمین دهنده عمل کنند و در واکنش TGase به سمت گلوتامین (Glutamine) پروتئینی هدایت شوند. وجود نقاط اتصال زیاد در ساختار HES ممکن است منجر به ترکیب پروتئین-پلیمر شبکه‌ای شده شود، بنابراین زمان واکنش باید به درستی بهینه شود تا از این خطر جلوگیری شود [۶].

اگرچه HES پلیمر مناسبی برای ترکیب با پروتئین به نظر می‌رسد، اما نگرانی‌هایی در مورد ایمنی آن در ارتباط با افزایش خطر مرگ و آسیب کلیوی مخصوصاً در بیمارانی که داروی منبسط کننده‌ی پلاسما مصرف می‌کنند، وجود دارد [۶، ۱۳]. با توجه به این گزارش‌ها، کمیته ارزیابی خطر اداره داروسازان اروپا توصیه کرده است که هیدروکسی اتیل نشاسته، دیگر برای درمان بیماران مبتلا به سپسیس (Sepsis) (عفونت باکتریایی در خون (یا بیماران سوختگی به علت افزایش خطر آسیب‌های کلیوی و مرگ‌ومیر، استفاده نشود [۶].

### • پلی (۲-اتیل-۲-اکسازولین)

#### (Poly(2-ethyl 2-oxazoline) (PEOZ))

PEOZ پلیمری مصنوعی خطی است که در آب و بسیاری از حلال‌های آلی محلول است و به عنوان جایگزینی مناسب برای PEG در نظر گرفته می‌شود [۶، ۱۴، ۱۵]. PEOZ مانند PEG، می‌تواند با پراکندگی کم وزن مولکولی تولید شود و دارای گروه عاملی در انتهای خود است که می‌تواند به پروتئین متصل شود. خواص PEOZ به طور مستقیم متناسب با جرم مولکولی و در نتیجه، حجم هیدرودینامیک آن است که در جرم مولکولی یکسان، اندکی کمتر از PEG است. مطالعات در موش‌ها نشان داد که این پلیمرها در بدن تجمع پیدا نمی‌کنند و عمدتاً توسط کلیه و به میزان کمی توسط کبد، از بدن زدوده می‌شوند. با توجه به شباهت PEOZ به PEG انتقال دانش شیمی و نحوه فعال کردن و اتصال این پلیمر به پروتئین نسبتاً آسان است. PEOZ با گروه انتهایی هیدروکسیل تولید می‌شود که می‌تواند فعال شود و به نوبه خود، با پلیمرهای دیگر که دارای گروه‌های عاملی مناسب هستند واکنش دهد و PEOZ‌های کربوکسیل، آمین، مالتیمید و آلدهیددار شده تهیه شود. این مشتقات انتخاب گسترده‌ای از واکنش‌های شیمیایی برای ترکیب شدن این پلیمر با پروتئین را ارائه می‌دهند.



شکل ۵ طرح‌واره عملکرد ترکیبات مزدوج پروتئین-پلیمر هوشمند

همچنین با افزایش چگالی زنجیرهای پلیمری از ۵ به ۱۱، میزان مقاومت به تخریب افزایش یافت. علاوه بر آن، میزان تخریب آلبومین اصلاح نشده در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  بیشتر از  $37^{\circ}\text{C}$  بود، درحالی‌که در اثر اصلاح، میزان تخریب آلبومین در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  کمتر از  $25^{\circ}\text{C}$  بود. این نتایج مؤید این است که pNIPAM در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  که بالاتر از دمای LCST آن است به حالت فروپاشیده درمی‌آید و از پروتئین محافظت بیشتری می‌کند [۲۰].

## ۶ عوامل مهم در تهیه ترکیبات مزدوج

### پروتئین-پلیمر

#### ۱-۶ محل‌های اصلاح

تعیین دقیق موقعیتی از پروتئین که وارد واکنش با پلیمرها می‌شود یکی از عوامل مهم در تهیه ترکیبات پروتئین-پلیمر است و به‌طور چشمگیری در عملکرد نهایی پروتئین تأثیر می‌گذارد. معمول‌ترین موقعیت‌ها در هر پروتئین برای اصلاح، گروه‌های آمینو آمینواسید لیزین، آمینواسید هیستیدین (Histidine)، گروه‌های تیول در آمینواسید سیستین و اتم‌های سولفور آزاد شده از پیوندهای دی‌سولفیدی هستند [۲۱].

لو (Lu) و همکارانش آنزیم کیموتریپسین را با پلی [N-(۲-هیدروکسی پروپیل) متاکریلامید] (pHPMA) در موقعیت‌های لیزین و اسپارتیک/گلوتامیک اسید (Aspartic/Glutamic Acid) اصلاح کردند و مشاهده کردند که ترکیبات حاصل از اتصال پلیمر به گروه‌های آمینو به لیزین، نسبت به آنزیم اصلاح نشده فعالیت بیشتری دارند درحالی‌که در ترکیباتی که در آن‌ها پلیمر به گروه‌های کربوکسیلیک اسیدی در اسپارتیک/گلوتامیک اسید متصل شد، فعالیت آنزیمی کاهش یافته است [۲۲].

به‌طورکلی تعیین مکانی که برای اصلاح پروتئین

تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که با کاهش pH، در اثر پروتون‌دار شدن آمین‌های موجود در ساختار پلیمر، فعالیت کاتالیزوری و کارایی آنزیم در شرایط اسیدی حفظ می‌شود. آن‌ها همچنین نشان دادند که در pH برابر ۷ به علت دفعه بین بارهای مثبت در ساختار پلیمر و ممانعت از نزدیک شدن پروتئین‌ها به یکدیگر و در نتیجه کاهش فرایند تخریب خودبه‌خودی (Autolysis)، فعالیت زیستی آنزیم‌های اصلاح شده در دمای  $41^{\circ}\text{C}$  پس از گذشت ۷ روز تا ۸۱ درصد فعالیت اولیه باقی مانده است [۱۸].

در تحقیق دیگری راسل و همکارانش نشان دادند که پایداری آنزیم کیموتریپسین در دماهای  $25^{\circ}\text{C}$  و  $40^{\circ}\text{C}$  پس از اصلاح با پلیمرهای پلی (N,N-دی‌متیل (متاکریلویل اتیل) آمونیوم پروپان سولفونات) [pDMAPS] و پلی (N-ایزوپروپیل آکریلامید) (pNIPAM) به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  هر دو پلیمر در حالت باز شده هستند و با ایجاد ممانعت فضایی مانع انجام فرایند تخریب خودبه‌خودی آنزیم می‌شوند، اما در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  که بالاتر از دمای پایینی بحرانی انحلال (LCST) برای pNIPAM است، این پلیمر در حالت فروپاشیده قرار می‌گیرد و مانند لایه محافظ در اطراف آنزیم، مانع از انجام فرایند تخریب خودبه‌خودی آن می‌شود و در مقایسه با pDMAPS که در حالت باز شده خود قرار دارد باعث افزایش پایداری حرارتی بیشتر آنزیم کیموتریپسین می‌شود [۱۹].

لی (Li) و همکاران، با پیوند زنی پلی (N-ایزوپروپیل آکریلامید) بر سطح پروتئین آلبومین، ترکیب مزدوج حساس به دما تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که با اتصال این پلیمر میزان آب‌کافت آنزیمی آلبومین در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و  $37^{\circ}\text{C}$  به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است.

اصلاح لیزوزیم با پلیمرهای آکرلیک اسید در  $\text{pH}=1$  به دلیل تشکیل گروه‌های آنیونی و دافعه ایجاد شده بین بارهای منفی این گروه‌ها با باکتری *M.lysodeikticu* که دارای بار منفی است، فعالیت آنزیم کاهش می‌یابد درحالی‌که در اثر اصلاح این آنزیم با پلیمرهای دارای گروه‌های کاتیونی به دلیل نیروی جاذبه بین بارهای مثبت ترکیب مزدوج و بارهای منفی باکتری *M.lysodeikticus* فعالیت آنزیمی به مراتب بیشتر خواهد بود [۲۵].

### ۳-۶ ساختار پلیمر

ساختار پلیمر از لحاظ خطی یا شاخه‌ای بودن، سفتی و سختی تأثیر زیادی بر خواص ترکیب‌های پروتئین-پلیمر دارد. در وزن مولکولی مشخص، پلیمرهای پر شاخه، ساختار فشرده و سخت تری را نسبت به پلیمرهای خطی انعطاف‌پذیر در محلول دارند، بنابراین این پلیمرها نسبت به پلیمرهای خطی منعطف که می‌توانند روی سطح پروتئین پخش شوند ممکن است اثر کمتری بر پروتئین داشته باشند. همچنین در مقایسه با پلیمرهایی که دارای صورت‌بندی مارپیچ تصادفی هستند، در پلیمرهای پر شاخه میزان در هم فرو رفتگی زنجیرهای پلیمری کمتر است و نمی‌توانند مانع یکنواختی در مقابل نفوذ مولکول‌های کوچک در اطراف پروتئین تشکیل دهند. بر اساس تحقیقات انجام شده، به‌طور دقیق مشخص نیست که چه ساختار پلیمری می‌تواند مقاومت پروتئین در برابر واسرشتی و تخریب حرارتی و پروتئینی را بدون کاهش فعالیت آنزیمی، افزایش دهد. البته مشخص شده است که پلیمر با ساختار سفت و سخت ناشی از شاخه‌ای شدن، تاخوردگی یا حضور گروه‌های جانبی حجیم به دلیل عدم توانایی این پلیمرها برای پخش روی سطح پروتئین و تداخل با محل‌های فعال در آن، به میزان کمتری بر فعالیت آنزیمی اثر می‌گذارد. علاوه بر آن، پلیمر با ساختار سخت باعث می‌شود تا ترکیب مزدوج پروتئین-پلیمر نیز ساختار سختی داشته باشد و مقاومت بیشتری برابر واسرشتی حرارتی نشان دهد [۲۳].

### ۴-۶ روش‌های اتصال پلیمرها به پروتئین‌ها

روش‌های بسیاری برای تهیه‌ی ترکیبات مزدوج پروتئین-پلیمر وجود دارد. در روش‌های قدیمی ابتدا پلیمر در حلال سنتز می‌شود و سپس انتهای آن با گروه‌های عاملی خاص برای اتصال به پروتئین‌ها، عامل دار می‌شود. این روش که فرایندهای پیگله شدن

انتخاب می‌شود برای دستیابی به خواص مورد نظر ضروری است.

### ۶-۲ جرم مولکولی پلیمر و چگالی اتصالات

جرم مولکولی پلیمر و چگالی اتصالات زنجیر پلیمر بر سطح پروتئین، از عوامل دیگری است که نقش مهمی بر عملکرد ترکیبات پروتئین-پلیمر دارد. عوامل مختلفی مانند نسبت استوکیومتری پلیمر به پروتئین، زمان و دمای واکنش بر چگالی اتصالات تأثیر می‌گذارند. به‌طور معمول تصور می‌شود که افزایش تعداد و طول زنجیر پلیمری باعث ایجاد محدودیت در نفوذ سوبسترا به آنزیم و کاهش فعالیت آنزیمی می‌شود. به‌هرحال نمی‌توان روندی کلی برای تمام ترکیبات پروتئین-پلیمر در نظر گرفت، زیرا تنها نقش ممانعت در برابر نفوذ نیست که بر خواص پروتئین اثر دارد بلکه پلیمر می‌تواند باعث تغییر ساختار سه‌بعدی پروتئین و در نتیجه فعالیت آن شود. در کل، می‌توان گفت که جرم مولکولی و چگالی اتصالات تمام پلیمرهای وینیلی اثر مشابهی مانند پیگله شدن بر یک پروتئین خاص دارند [۲۱،۲۳].

رودریگز مارتینز (Rodriguez-Martinez) و همکاران با بررسی تأثیر جرم مولکولی و تعداد زنجیرهای PEG بر فعالیت و پایداری حرارتی آنزیم کیموتریپسین نشان دادند که با افزایش جرم مولکولی و تعداد زنجیرهای PEG در سطح آنزیم، مقاومت حرارتی آن به علت ممانعت فضایی ایجاد شده توسط زنجیرهای پلیمری در اطراف آنزیم و کاهش امکان فرایند تخریب خودبه‌خودی آنزیم افزایش یافت. به‌طوری‌که با اتصال ۸ زنجیر پلیمری با جرم مولکولی ۵۰۰۰، با گذشت ۲/۵ ساعت و در دمای  $45^{\circ}\text{C}$ ، ۶۰ درصد از فعالیت اولیه آنزیم حفظ شد درحالی‌که آنزیم اصلاح نشده به‌طور کامل فعالیت خود را از دست داد [۲۴].

لیسیوس (*Licisus*) و همکاران با بررسی اثر گروه‌های عاملی و جرم مولکولی پلیمر بر پایداری آنزیم لیزوزیم، نتیجه گرفتند که در اثر افزایش جرم مولکولی و ممانعت فضایی و کاهش میزان نفوذ سوبسترا به آنزیم، فعالیت آنزیم کاهش یافته است و در جرم مولکولی‌های بالای پلیمر (بیشتر از ۱۴۰۰۰) فعالیت آنزیم از بین رفته است. همچنین به علت ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های یونی گروه‌های عاملی پلیمر با آنزیم، پایداری شیمیایی آنزیم در HCl گوانیدین افزایش یافته است. علاوه بر این، آن‌ها مشاهده کردند که در اثر

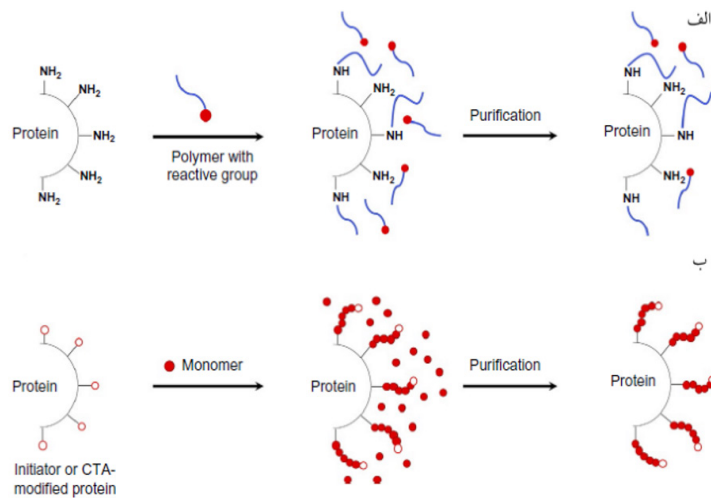
خواص بسیار مشابه با یکدیگر و با تکرارپذیری بالا نشان می‌دهند. همچنین این واکنش‌ها در شرایط مساعد برای پروتئین‌ها (حلال آبی و دمای اتاق)، انجام می‌شود [۷،۱۶،۲۵].

### ۵-۶ پایدار سازی پروتئین‌ها در حلال‌های آلی

اگر آنزیم‌ها در حلال‌های آلی حل شوند، می‌توانند بسیاری از واکنش‌ها مانند تبادل استری یا آمینولیز را با فضاگزی و اناتیوگزی بیشتری کاتالیز کنند. اما فعالیت آنزیم در محیط‌های آلی به دلیل اثرات ساختاری حلال بر آن‌ها و اتصالات ضعیف سوسترها به آنزیم، معمولاً چندین مرتبه کمتر از آب است. در حلال‌های غیر قطبی، بعضی از آنزیم‌ها پایداری ساختاری و شکل فضایی خود را حفظ می‌کنند زیرا برهم کنش‌های بین حلال غیر قطبی و آنزیم، ایجاد ساختار کروی آنزیم را مطلوب می‌کند. در مقابل، فعالیت کاتالیزوری آنزیم‌ها در این حلال‌ها به علت عدم تحرک کافی کاهش می‌یابد. در حلال‌های قطبی مانند استونیتریل، مولکول‌های آب از آنزیم خارج می‌شوند که موجب واسرشتی آنزیم می‌شود. با این هدف، راسل و همکاران ترکیب مزدوج آنزیم کیموتریپسین با پلی (۲-دی متیل آمینو) اتیل متاکریلات (CT-pDMAEMA) را برای انحلال و فعالیت در حلال استونیتریل تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که CT-pDMAEMA در حلال‌های آلی در مقیاس مولکولی حل می‌شود و میزان فعالیت کاتالیزوری CT-pDMAEMA برای واکنش تبادل استری در استونیتریل بسیار بیشتر از آنزیم اصلاح نشده است. نتایج این

نیز توسط آن انجام می‌شود "پیوند به" (Grafting to) نامیده می‌شود. در روش جدید دیگری که "پیوند از" (Grafting from) نام دارد ابتدا آغازگر به سطح پروتئین متصل می‌شود و سپس مونومرها با این آغازگرها واکنش می‌دهند و پلیمری شدن در سطح پروتئین انجام می‌شود (شکل ۶). روش "پیوند از" دارای برتری‌هایی نسبت به روش "پیوند به" است. در روش "پیوند از" خالص‌سازی ترکیب مزدوج آسان است زیرا مونومرهای واکنش نداده به راحتی توسط روش‌های فراصوت دهی یا دیالیز حذف می‌شوند. همچنین در استفاده از روش "پیوند به" به علت ممانعت فضایی زیاد زنجیرهای پلیمری، امکان تهیه ترکیب‌های مزدوج با چگالی اتصالات بالا وجود ندارد در حالی که در روش "پیوند از" به دلیل عدم ممانعت فضایی مونومرها، امکان بردن چگالی اتصالات وجود دارد [۷،۱۸،۲۵،۲۶].

در پلیمری شدن مونومرها روی سطح پروتئین با روش "پیوند از"، پلیمری شدن رادیکالی زنده از جمله پلیمری شدن رادیکالی انتقال اتم (Atom Transfer Radical Polymerization) و انتقال به زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت پذیر (Polymerization Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer) به کار گرفته می‌شود. در این روش‌ها امکان کنترل بسیار خوب جرم مولکولی زنجیر پلیمری و ضخامت لایه پلیمری تشکیل شده روی پروتئین وجود دارد. علاوه بر آن، پراکندگی جرم مولکولی زنجیرهای پلیمری بسیار کم خواهد بود و ترکیب‌های مزدوج پروتئین-پلیمر بسیار یکنواختی حاصل خواهد شد که



شکل ۶ طرح‌واره روش‌های الف) "پیوند به" و ب) "پیوند از" در اصلاح پروتئین‌ها

مطالعه گامی مهم در زمینه آنزیم شناسی در محیط های غیرآبی را فراهم کرده است [۲۷].

## ۷ نتیجه گیری

پروتئین ها و آنزیم ها جزو ترکیبات زیستی حیاتی در موجودات هستند که وظایف مختلفی را بر عهده دارند. متأسفانه این ترکیبات در برابر عواملی مانند تخریب توسط دیگر پروتئین ها، تخریب خودبه خودی، واسرشته شدن در دمای بالا و pHهای خارج از محدوده طبیعی بسیار حساس هستند و تغییر شرایط طبیعی آنها موجب از بین رفتن خواص و فعالیت زیستی آنها

می شود. از طرفی در بسیاری از کاربردها مانند شناسایی شیمیایی و فیزیولوژیکی پروتئین ها، پروتئین درمانی و سامانه های رهایش دارو، ممکن است پروتئین ها در شرایطی غیر از شرایط طبیعی قرار گیرند. اصلاح پایدارسازی پروتئین ها با استفاده از پلیمرها از جمله روش هایی است که بسیار مورد توجه قرار گرفته است و نتایج مطالعات تا به امروز بیانگر کارایی این روش بوده است. با پیوند زدن پلیمرهای مختلف بر سطح پروتئین ها می توان آنها را در شرایط نامساعد پایدار و پروتئین های ناشناخته شناسایی و مطالعه کرد و همچنین گستره کاربری آنها را افزایش داد.



## مراجع

- ۱- لامع راد ب.، رضایی زارچی س.، "پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک"، انتشارت پیام نور، ۱۳۹۰.
2. Jain J., "Fundamentals of Biochemistry", New Dehli, **2005**.
3. Privalov P. L., Gill S. J., "Stability of Protein Structure and Hydrophobic Interaction.", *Advances in Protein Chemistry*, 39, 191–234, **1988**.
4. Tanford C., "Protein Denaturation", *Adv. Protein Chem.*, 121–282, **1968**.
5. Hu Z., Ho J. C. S., Nallani M., "Synthetic (polymer) Biology (Membrane): Functionalization of Polymer Scaffolds for Membrane Proteins", *Current Opinion in Biotechnology*, 46, 51–56, **2017**.
6. Hoogenboom R., "Polymers for Protein Conjugation", *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 43, 7978–7994, **2009**.
7. Cummings C., Murata H., Koepsel R., Russell A. J., "Dramatically Increased pH and Temperature Stability of Chymotrypsin Using Dual Block Polymer-based Protein Engineering", *Biomacromolecules*, 15, 3, 763–771, **2014**.
8. Wileman T. E., Foster R. L., Elliott P. N. C., "Soluble Asparaginase-dextran Conjugates Show Increased Circulatory Persistence and Lowered Antigen Reactivity", *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 38, 4, 264–271, **1986**.
9. Jain S., Hreczuk-Hirst D. H., McCormack B., Mital M., Epenetos A., Laing P., Gregoriadis G., "Polysialylated Insulin: Synthesis, Characterization and Biological Activity in Vivo", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1622, 1, 42–49, **2003**.
10. Constantinou A., Epenetos A. A., Hreczuk-Hirst D., Jain S., Wright M., Chester K. A., Deonarin M. P., "Site-Specific Polysialylation of an Antitumor Single-Chain Fv Fragment", *Bioconjugate Chemistry*, 20, 5, 924–931, **2009**.
11. Yang J.-A., Park K., Jung H., Kim H., Hong S. W., Yoon S. K., Hahn SK., "Target Specific Hyaluronic Acid–interferon Alpha Conjugate for the Treatment of Hepatitis C Virus Infection", *Biomaterials*, 32, 33, 8722–8729, **2011**.
12. Mero A., Pasqualin M., Campisi M., Renier D., Pasut G., "Conjugation of Hyaluronan to Proteins", *Carbohydrate Polymers*, 92, 2163–2170, **2013**.
13. Zarychanski R., Abou-Setta A. M., Turgeon A. F., Houston B. L., McIntyre L., Marshall J. C., Fergusson DA., "Association of Hydroxyethyl Starch Administration With Mortality and Acute Kidney Injury in Critically Ill Patients Requiring Volume Resuscitation", *JAMA*, 309, 7, 678, **2013**.
14. Mero A., Pasut G., Via L. D., Fijten M. W. M., Schubert U. S., Hoogenboom R., "Synthesis and Characterization of Poly(2-ethyl 2-oxazoline)-conjugates with Proteins and Drugs: Suitable Alternatives to PEG-conjugates?", *Journal of Controlled Release*, 125, 2, 87–95, **2008**.
15. Hoogenboom R., "Poly(2-oxazoline): A Polymer Class with Numerous Potential Applications", *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 43, 7978–7994, **2009**.
16. Cobo I., Li M., Sumerlin B. S., Perrier S., "Smart Hybrid Materials by Conjugation of Responsive Polymers to Biomacromolecules", *Nature Materials*, Nature Publishing Group, 14, 2, 143–149, **2015**.
17. Hoffman A. S., Stayton P. S., "Conjugates of Stimuli-responsive Polymers and Proteins", *Progress in Polymer Science*, 32, 8–9, 922–932, **2007**.
18. Murata H., Cummings C. S., Koepsel R. R., Russell A. J., "Polymer-Based Protein Engineering Can Rationally Tune Enzyme Activity, pH-Dependence, and Stability", *Biomacromolecules*, 14, 6, 1919–1926, **2013**.
19. Cummings C., Murata H., Koepsel R., Russell A. J., "Tailoring Enzyme Activity and Stability Using Polymer-based Protein Engineering", *Biomaterials*, 34, 30, 7437–7443, **2013**.
20. Tan H., Zhao L., Liu W., Ren L., Xu S., Chen L., Li W., "Synthesis of Thermo-responsive Polymer–protein Conjugates Through Disulfide Bonding", *RSC Adv.*, 4, 104, 60413–60420, **2014**.
21. Carmali S., Murata H., Cummings C., Matyjaszewski K., Russell A. J., "Polymer-Based Protein Engineering: Synthesis and Characterization of Armored, High Graft Density Polymer–Protein Conjugates", 1st, Elsevier Inc., **2017**.
22. Lu Z., Kopečková P., Wu Z., Kopeček J., "Functionalized Semitelechelic Poly[ N -(2-hydroxypropyl)methacrylamide] for Protein Modification", *Bioconjugate Chemistry*, 9, 6, 793–804, **1998**.
23. Gauthier M. A., Klok H.-A., "Polymer–protein Conjugates: an Enzymatic Activity Perspective", *Polymer Chemistry*, 1, 9, 1352, **2010**.
24. Rodriguez-Martínez J. A., Rivera-Rivera I., Solá R. J., Griebenow K., "Enzymatic Activity and Thermal Stability of PEG- $\alpha$ -chymotrypsin Conjugates", *Biotechnology Letters*, 31, 6, 883–887, 2009.
25. Lucius M., Falatach R., McGlone C., Makaroff K., Dan-

ielson A., Williams C., “Investigating the Impact of Polymer Functional Groups on the Stability and Activity of Lysozyme-Polymer Conjugates”, *Biomacromolecules*, 17, 3, 1123–1134, **2016**.

26. Cummings C. S., Fein K., Murata H., Ball R. L., Russell A. J., Whitehead K. A., “ATRP-Grown Protein-polymer Conjugates Containing Phenylpiperazine Selectively Enhance Tran-

sepithelial Protein Transport”, *Journal of Controlled Release*, 255, 270–278, **2017**.

27. Cummings C. S., Murata H., Matyjaszewski K., Russell A. J., “Polymer-Based Protein Engineering Enables Molecular Dissolution of Chymotrypsin in Acetonitrile”, *ACS Macro Letters*, 5, 4, 493–497, **2016**.

## واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی  
نانومواد کربنی  
رسانش حرارتی  
بازدارندگی شعله  
رسانش الکتریکی

# بررسی بهبود عملکرد رزین‌های اپوکسی با استفاده از نانومواد کربنی

سید مرتضی نقیب\*، سیامک ایمانیان

تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده فناوری‌های نوین، گروه مهندسی نانوفناوری

## چکیده ...

اپوکسی، یکی از مهمترین پلیمرهای گرماسخت، در طیف گسترده‌ای از کاربردها به عنوان چسب، پوشش و ماده زمینه برای کامپوزیت‌ها به علت عملکرد فوق‌العاده، قابلیت عمل‌آوری و هزینه کم، استفاده می‌شود. نانومواد کربنی به دلیل خواص مناسب در رسانش حرارتی، بازدارندگی شعله، ثبات مکانیکی، رسانش الکتریکی و زیست‌سازگاری، توجه جهانی را به خود جلب کرده‌اند. در مقاله حاضر مرور پژوهش‌های گذشته در مورد بهبود عملکرد رزین اپوکسی با افزودن نانومواد کربنی ارائه شده است. ارتباط عملکرد ساختاری برای اپوکسی اصلاح شده با نانومواد مختلف کربنی از نزدیک مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. بهبود عملکرد مکانیکی، الکتریکی، رسانش حرارتی و بازدارندگی شعله برای اپوکسی رزین بررسی شده است. هدف این تحقیق، ارائه مطالب جامعی درباره رزین‌های اپوکسی چند منظوره شامل نانومواد کربنی تا به امروز و ارزیابی چشم‌انداز آینده آن است. همچنین ارتباط و مقایسه ساختار و عملکرد نانومواد کربنی مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. در نهایت، نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده و امید به تسهیل مقاله ارائه شده است

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

naghib@iust.ac.ir

## ۱ مقدمه

اپوکسی، یکی از مهم ترین پلیمرهای گرماسخت، در طیف گسترده‌ای از کاربردها به عنوان چسب، پوشش و ماده زمینه برای کامپوزیت‌ها به علت عملکرد فوق‌العاده، قابلیت عمل‌آوری و هزینه کم، استفاده می‌شود [۱]. همچنین به طور گسترده‌ای در کاربردهای هوافضا و خودرو، به عنوان زمینه برای ساخت کامپوزیت‌های تقویت شده و به عنوان چسب برای پیوند بین اجزای سازنده استفاده می‌شود. با وجود ارائه برخی خواص مطلوب، پلیمرهای گرماسخت معمولاً رسانش الکتریکی پایین و چقرمگی شکست (Fracture Toughness) کمی دارند که منجر به مقاومت ضعیف در برابر صاعقه و رشد ترک می‌شود [۲]. در صنعت هواپیمایی اپوکسی عمدتاً به عنوان ورقه استفاده می‌شود. استحکام ورق الیاف کربنی و اپوکسی، با وزن یکسان، نسبت به فولاد و آلومینیوم بسیار بالا است. در صنعت خودرو، اپوکسی عمدتاً به عنوان چسب استفاده می‌شود و در نتیجه جایگزین جوشکاری می‌شود. با این حال، ساختار شبکه سه بعدی اکثر رزین‌های اپوکسی با عملکرد بالا دارای طبیعت شکننده و مقاومت ضعیف در برابر ترک است؛ بنابراین استفاده از آن‌ها در ساخت قطعات مکانیکی محدودیت دارد. تلاش‌های متعددی مانند مخلوط کردن اپوکسی با فاز دوم (نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوصفحات و غیره) و ترکیب آن‌ها برای بهبود چقرمگی (Toughness)، سختی و استحکام و حتی خواص چند منظوره انجام شده است [۱]. با این حال، اپوکسی دارای رسانش الکتریکی پایین است. استحکام کششی و سختی پایین به علت ریزشکاف‌ها، آن‌ها را آسیب‌پذیر و کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند [۳].

مهمترین ویژگی نانوپرکننده‌ها این است که حداقل یک بعد آن‌ها در مقیاس نانو (به طور معمول ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) قرار دارد. در اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر، خواص مواد، متفاوت از خواص توده (Bulk) است زیرا اثرات محصور شدن کوانتوم بر خواص الکتریکی، حرارتی و نوری در این اندازه قابل توجه است. یکی دیگر از ویژگی‌های مهم نانومواد، کسر بسیار زیاد اتم در سطوح آن است. اتم‌های سطح به دلیل نیروهای نامتقارن (Asymmetrical) وارد بر آن‌ها رفتاری منحصر به فرد از خود نشان می‌دهند. اثر این نیروها بر روی هر اتم سطحی، تششی سطحی را ایجاد می‌کند که

فشار مرتبط با آن می‌تواند طول پیوند (Bond Length) در بلورها را تغییر دهد و بیشتر بر خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی تأثیر می‌گذارد [۴].

کشف نانوکامپوزیت‌های پلیمری، پنجره جدیدی در علم مواد باز کرده است. در ۲۰ سال گذشته، بسیاری از محققان صنعت و دانشگاه در این زمینه علمی به علت مزایای اقتصادی و وزن کم نانوکامپوزیت‌ها، جذب شده‌اند [۵]. به منظور بهبود خواص، انواع نانوپرکننده‌ها و مواد افزودنی از قبیل نانوذرات آهن و اکسید آهن، نانورشته‌های کربنی، نانولوله‌های کربنی، گرافن، نانوذرات رس، پلی‌آنیلین، سیلیکا، اکسید روی و آلومینا برای کنترل رفتار رزین اپوکسی استفاده شده است. در میان پرکننده‌های نانویی مختلف برای بهبود کارایی نانوکامپوزیت اپوکسی، نانومواد کربنی به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد جذاب‌تر هستند [۳].

هدف این پژوهش ارائه مطلبی جامع از رزین‌های اپوکسی چند منظوره حاوی نانومواد کربنی تا به امروز و ارزیابی چشم‌انداز آینده آن است. همچنین ارتباط و مقایسه ساختار و عملکرد نانومواد کربنی مختلف مورد توجه قرار می‌گیرد. بهبود خواص مکانیکی، الکتریکی، رسانش حرارتی و بازدارندگی شعله اپوکسی-نانوپرکننده‌های کربنی، به طور دقیق بررسی شده است. در نهایت، نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده ارائه شده است.

## ۲ بهبود خواص

### ۱-۲ نانومواد کربنی استفاده شده در رزین اپوکسی

شکل ۱ ساختارهای مختلف نانومواد کربنی و نام‌گذاری آن‌ها را نشان می‌دهد. گرافن می‌تواند به عنوان پایه ساختمانی تمام اشکال گرافیتی کربن (مانند نانولوله‌های کربنی و فولرین‌ها) شامل یک لایه اتمی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  که در ساختار لانه زنبوری مرتب شده است، باشد [۳]. اخیراً استفاده از نانورق‌های گرافنی به عنوان پرکننده بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. مزیت اصلی، هزینه پایین آن‌ها نسبت به نانولوله‌های کربنی است که به دلیل هزینه پایین تولید است [۶]. نانوصفحات گرافنی می‌توانند ویژگی‌های هندسی بسیار متنوعی را با توجه به تابع اندازه و تعداد لایه‌های اتمی ارائه دهند. این ویژگی‌ها به طور قابل توجهی با سطح ویژه و نسبت مساحت سطح ویژه

بسیار کمتر است. استفاده از روش ساخت رسوب بخار شیمیایی، تولید الیاف کربنی با قیمت‌های تجاری مناسب را ممکن می‌سازد [۳].

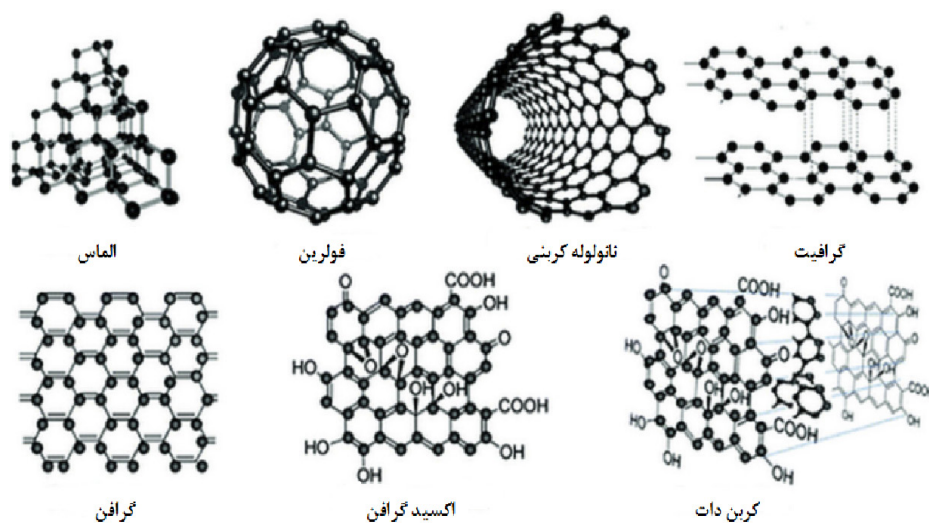
علاقه شدیدی به مطالعه ساختار و خصوصیات نانومواد کربنی وجود دارد. جدول ۱ خواص نانومواد کربنی معمولی، از جمله استحکام کششی، مدول کشسانی، انحنای شکستگی، تراکم، رسانش الکتریکی، رسانش حرارتی در دمای اتاق، پایداری حرارتی در هوا، قطر نمونه و سطح مخصوص را فهرست کرده است [۳].

## ۲-۲-۲ خواص بهبود یافته

اپوکسی دارای خواص مکانیکی خوب، خواص چسبندگی عالی، پایداری شیمیایی و مقاومت الکتریکی بالایی است. با این حال، چگالی بالای اتصالات عرضی (Crosslinking Density) اپوکسی به طور ذاتی استحکام کششی و مقاومت به ضربه را کاهش می‌دهد که ساختار بسیار شکننده‌ای را با مقاومت ضعیف نسبت به شروع و انتشار ترک ایجاد می‌کند. به منظور برآورده ساختن نیازهای خواص مکانیکی هواپیما و کاربردهای هوافضا، کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت شده با نانوپرکننده‌های کربنی تهیه شده‌اند. اثبات شده است که افزودن نانومواد کربنی به زمینه اپوکسی، روشی موثر برای افزایش سختی آن است [۹]. رسانش الکترومغناطیسی کم اپوکسی و به ویژه ضخامت آن از

ارتباط دارند [۷].

فولرین (Fullerene) مولکول کربن است که به شکل کره توخالی، بیضوی، لوله و بسیاری از اشکال دیگر وجود دارد. فولرین‌های کروی که باکی‌بال (Buckyballs) نیز نامیده می‌شوند، شبیه توپ فوتبال هستند. فولرین‌های استوانه‌ای نیز به نام نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotube (CNT)) نام‌گذاری شده‌اند. فولرین‌ها ساختاری مشابه با گرافیت دارند که از اتصال حلقه‌های شش ضلعی صفحات گرافنی انباشته شده، تشکیل می‌شوند. آن‌ها ممکن است حاوی حلقه‌های پنج ضلعی (Pentagonal) یا گاهی اوقات هفت ضلعی (Heptagonal) هم باشند. نانولوله‌های کربنی با توجه به تعداد حلقه‌های گرافن به دو نوع تقسیم می‌شود: نانولوله کربنی تک جداره (Single-Walled Nanotube (SWCNT)) و نانولوله کربنی چندجداره (Multi-Walled Nanotube (MWCNT)) [۸]. الیاف کربنی (Carbon Nanofibers (CNF))، نانوساختارهای استوانه‌ای با لایه‌های گرافنی هستند که می‌توان آن‌ها را با توجه به سه الگوی مختلف در قالب فنجان، مخروط یا صفحات قرار داد. قطر و طول آن‌ها به ترتیب از ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر و ۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر است. قدرت کششی حدود ۷ GPa دارند (کمی پایین‌تر از CNT) و قیمت سنتز آن‌ها در مقایسه با دیگر نانومواد



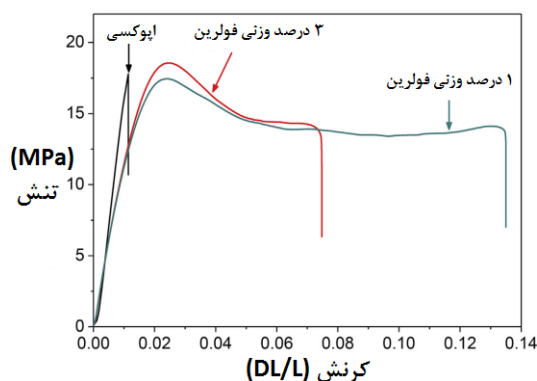
شکل ۱ انواع ساختارهای مختلف نانومواد کربنی و نام آن‌ها [۳].

جدول ۱ خواص معمولی نانومواد کربنی

خواص	فولرین	SWCNT	MWCNT	گرافن	الیاف کربنی
استحکام کششی (GPa)	-	۵۰-۵۰۰	۱۰-۶۰	۱۳۰	۳-۷
مدول الاستیک (TPa)	-	۱	۰/۱-۳	۱	۰/۵
کرنش نظیر شکست (%)	-	۵/۸	-	۲۰	۰/۰-۲/۵
چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	۱.۷	۱/۱-۳/۵	۱/۲-۸	-	۲/۲۵
رسانش الکتریکی (s/m)	۱۰ <sup>-۳</sup>	۱۰ <sup>۶</sup>	۱۰ <sup>۶</sup>	۶×۱۰ <sup>۵</sup>	۱۰ <sup>۳</sup>
رسانش حرارتی در دمای اتاق (W/m-K)	۰/۴	۶۰۰۰	۲۰۰۰	۵۰۰۰	۱۹۰۰
پایداری حرارتی (در هوا)	۶۰۰	>۷۰۰	>۷۰۰	۴۵۰-۶۵۰	-
قطر معمولی (nm)	۰/۷	۱	۲۰	-	۵۰-۵۰۰
سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	۴۲-۸۵	۱۰-۲۰	۱۰-۲۰	۲۶۷۵	۵۰

چالش‌های موجود در حفاظت از هواپیما در برابر صاعقه و تداخلات الکترومغناطیسی است. همچنین اپوکسی‌ها برای رسیدن به خواص مقاوم در برابر آتش‌سوزی برای تجهیزات معدن، ذخیره‌سازی و حمل و نقل نفت و گاز، نیازمند رسانش الکتریکی مناسبی هستند. از این رو، بهبود رسانش الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی اهمیت زیادی دارد [۱۰].

کشی نهایی ۱۷/۷ MPa نشان می‌دهد. مدول یانگ اندازه‌گیری شده آن ۱/۸ GPa است. کامپوزیت اپوکسی شامل ۱ درصد وزنی فولرن، افزایش استحکام کششی در حدود ۵٪ را نشان می‌دهد در حالی که با افزودن ۳ درصد وزنی فولرین تغییر چندانی نمی‌کند. مدول یانگ برای هر دو مقدار تقریباً ۲ GPa است که در نتیجه نسبت به اپوکسی خالص، ۱۳/۳ درصد افزایش نشان می‌دهد. تنش تسلیم ۱۳/۲ و ۱۲/۳ مگاپاسکال برای کامپوزیت اپوکسی به ترتیب با ۱ و ۳ درصد وزنی فولرین است. مهم‌ترین نتیجه این است که بیشترین شکل‌پذیری کامپوزیت با افزودن ۱ درصد وزنی فولرین با افزایش طول ۱۳/۲ درصد، رخ می‌دهد [۱۱].



شکل ۲ نتایج آزمون کشش رزین اپوکسی با افزودن ۱ و ۳ درصد وزنی فولرین [۱۱].

افزودن ۱ درصد وزنی فولرین به رزین اپوکسی باعث بهبود سختی تا ۲۰ برابر شده است. همچنین استحکام کششی، بیش از ۱۳ درصد افزایش یافته است و این نشان‌دهنده تغییر سازوکار شکست در تنش از حالت ترد (Brittle) به نرم (Ductile) است. علاوه بر این ضریب اصطکاک (Friction) از مقدار ۰/۹۱ در رزین اپوکسی ساده تا ۰/۱۵ در کامپوزیت بهینه شده کاهش می‌یابد. در کامپوزیت بهینه شده، نیروهای جانبی (Lateral Forces) با افزایش میزان مدول الاستیک و سختی به ترتیب تا ۴۳٪ و ۹۴٪ به میزان ۸۰٪ کاهش می‌یابد. کامپوزیت رزین اپوکسی تقویت شده با فولرین می‌تواند گزینه‌ای قوی برای کاربردهای پوشش باشد که در آن چقرمگی، اصطکاک کم، انعطاف‌پذیری و وزن کم، اهمیت دارند [۱۱].

### ۳ فولرین - اپوکسی

#### ۳-۱ خواص مکانیکی

نتایج آزمون کشش در شکل ۲ ارائه شده است. نمونه مرجع اپوکسی، منحنی تنش-کرنش مشخصه مواد شکننده را تقریباً بدون تغییر شکل پلاستیک و استحکام

## ۳-۲ بازدارندگی شعله

از فولرین همچنین به عنوان عاملی برای بازدارندگی شعله استفاده شد و مقدار شاخص محدودکننده اکسیژن (Limiting Oxygen Index (LOI)) از ۲۲/۵ برای اپوکسی خالص به ۳۰ برای کامپوزیت اپوکسی - BEN-(C60-O)/ BEN-(C60-O)-CL88 رسید. ضخامت ورق (Brucite) ۲/۵۴ nm و قطر متوسط ۶۰۰-۵۰۰ nm CL88 است. ساختارهای C60-O و BEN در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۲].

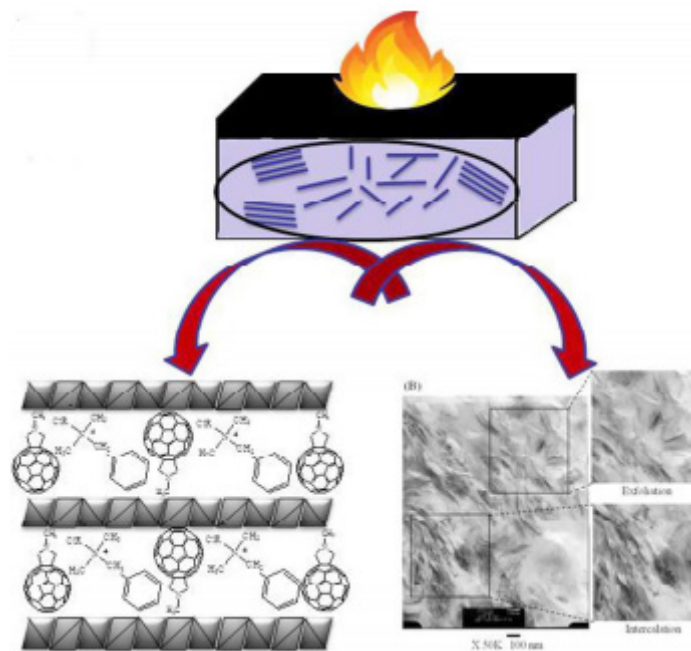
## ۴ نانولوله کربنی - اپوکسی

### ۴-۱ خواص مکانیکی

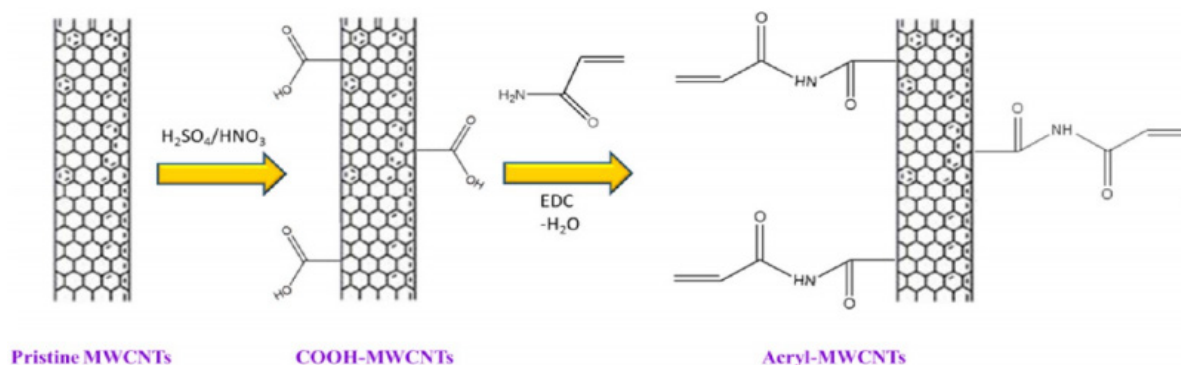
چنگ و همکاران با استفاده از CNT هم‌راستا شده، کامپوزیت‌های اپوکسی - نانولوله کربنی یک سویه‌ای با استحکام کششی ۲۳۱ MPa و مدول الاستیک ۲۳۱ GPa تولید کردند [۱۳، ۱۴]. نانولوله‌های کربنی تک جداره عامل دار شده به صورت شیمیایی، به منظور بهبود پراکندگی و اتصال فصل مشترک نانولوله و اپوکسی کاربرد دارند و باعث بهبود مقاومت کششی و مدول یانگ به ترتیب از ۸۳/۲ به ۹۵ MPa و ۲/۰۳ تا ۲/۶۳ GPa شدند [۱۴]. در مطالعه دیگری از دو نوع گروه عاملی برای

عامل دار کردن نانولوله کربنی چند جداره استفاده شد. شکل ۴ این عامل‌ها را معرفی می‌کند. در این مطالعه مقادیر استحکام خمشی و مدول‌های MWCNT COOH-MWCNTs و acrylMWCNTs در کامپوزیت مبتنی بر CF Carbon Fiber /VE Vinyl Ester در مقادیر مختلف MWCNT (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ phr) برای بررسی اثرات تقویت آن‌ها، مقایسه شد [۱۵].

پنج نمونه برای هر کامپوزیت آزمایش شد. استحکام خمشی در شکل ۵ نشان داده شده است. استحکام خمشی کامپوزیت هنگامی که محتوای MWCNT اولیه از ۰ به ۰/۵ افزایش یافت از ۳۶۸/۳ به ۴۰۶/۸ MPa (تقریباً ۱۰/۴ درصد بیشتر از کامپوزیت CF/VE) و مدول خمشی از ۴۵/۵ به ۴۷/۸ GPa (تقریباً ۵/۱ درصد بیشتر از کامپوزیت CF/VE) افزایش یافت. هرچند با تغییر مقدار MWCNT از ۰/۵ به ۰/۷۵ و ۱ phr استحکام خمشی کامپوزیت اپوکسی - نانولوله کربنی چند جداره، کمی کاهش می‌یابد. روند مشابهی برای مدول خمشی آن‌ها نیز مشاهده می‌شود. هنگامی که پرکننده به محتوای بحرانی می‌رسد، فاصله بین نانولوله‌های کربنی چند جداره بسیار کم می‌شود به طوری که نیروهای واندروالس قابل توجه شده، نانولوله‌ها ممکن است کلوخه شوند که سطح تماس موثر بین نانولوله و زمینه پلیمر را کاهش می‌دهد. در



شکل ۳ طرح‌واره رس اصلاح شده، ریزساختار کامپوزیت اپوکسی و رفتار سوختن [۱۲].



شکل ۴ روند اصلاح سطح نانولوله کربنی چند جداره [۱۵].

نانولوله) را نشان می‌دهد. رسانش مستقیم، حاصل از اتصال الکترومغناطیسی پرکننده‌های رسانا در پلیمر دی-الکتریک زمینه است. همانطور که در شکل ۶ مشخص است MWCNT توسط رسانش PEPA احاطه شده است. که در این حالت به عنوان یک جسم یکپارچه، دارای قطبیت بالاتری نسبت به اپوکسی MWCNT-e است. رسانش PEPA بالاتر از اپوکسی است زیرا پلیمر قطبی‌تری است و به عنوان نانولوله عامل‌دار دارای قطبیت بالاتری نسبت به اپوکسی MWCNT-e است. به همین دلیل است که اتصال الکترومغناطیسی MWCNT-a به زمینه اپوکسی، رسانش الکتریکی ac و دی‌الکتریک بالاتری نسبت به MWCNT-e ایجاد می‌کند [۱۶].

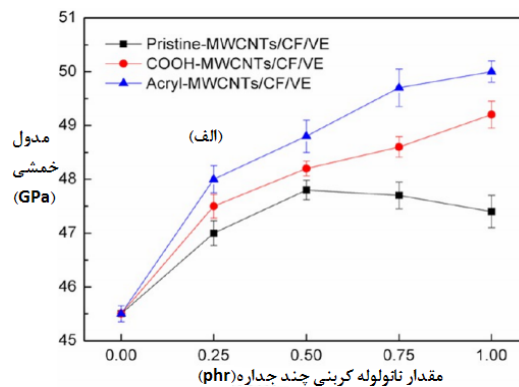
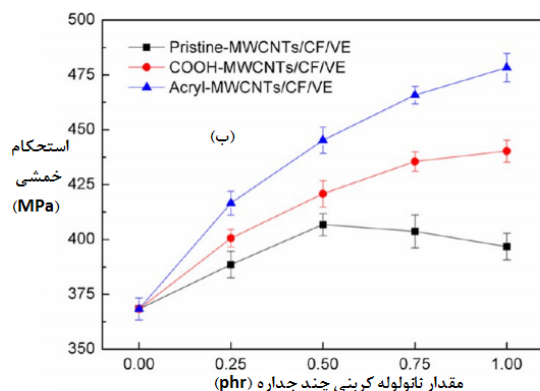
### ۴-۳ خواص حرارتی

Qiu و Wang اثر افزودن CNT بر رسانش حرارتی کامپوزیت‌های شیشه‌ای پلیمر-الیاف را بررسی کردند.

نتیجه، تقویت زمینه توسط نانولوله کاهش می‌یابد و منجر به بازده تقویتی پایین‌تر می‌شود [۱۵].

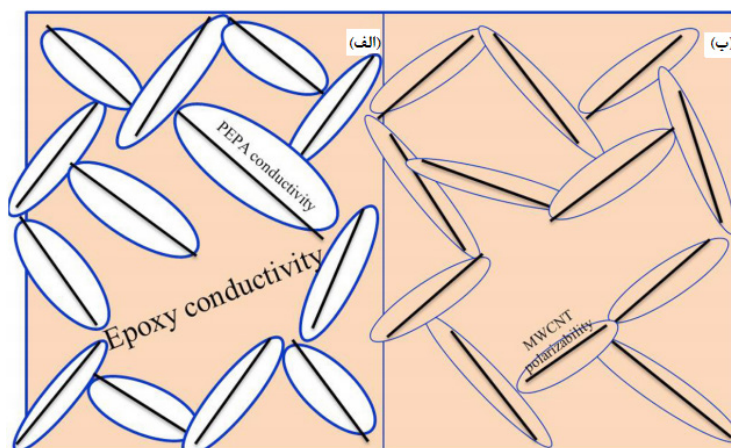
### ۴-۲ خواص الکتریکی

عامل دار کردن شیمیایی نانولوله‌های کربنی چندجداره منجر به تشکیل رابط با تعامل قوی‌تر می‌شود. اما این امر موجب کاهش قابل توجهی در رسانش الکتریکی کامپوزیت نسبت به نانولوله‌های عامل‌دار نشده می‌شود. دلیل فیزیکی این امر می‌تواند به صورت کیفی در شکل ۶ مشخص شود. در روش استاتیک، هنگامی که برای شروع رسانش الکتریکی تماس مستقیم با نانولوله‌ها رخ می‌دهد، "پوشش PEPA" از تماس مستقیم MWCNT جلوگیری می‌کند (شکل ۶ الف))، که کاهش رسانش dc کامپوزیت اپوکسی ER/MWCNT-a (با ۰/۳ درصد وزنی نانولوله) را در مقایسه با کامپوزیت آمین ER/MWCNT-e (با ۰/۰۳ درصد وزنی



شکل ۵ الف) مدول خمشی و ب) استحکام خمشی کامپوزیت CF/VE- نانولوله کربنی چند جداره [۱۵].





اثر هدایت اپوکسی - PAPE < هدایت اپوکسی

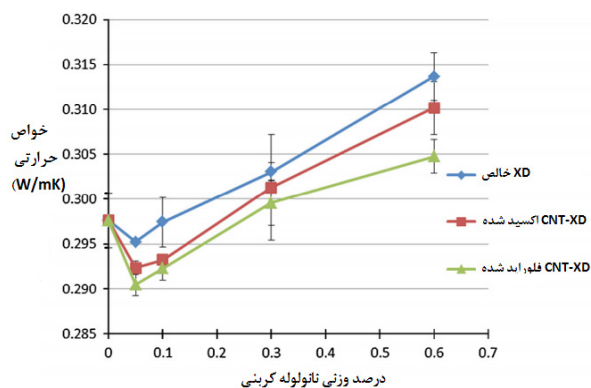
شکل ۶ طرح‌واره (الف) کامپوزیت آمین ER/MWCNT-e و (ب) کامپوزیت اپوکسی ER/MWCNT-a [۱۶].

و یکنواختی را پس از سوزش نشان می‌دهد. این اثر به سطح ویژه بسیار بالای نانولوله‌های  $CO_x$  نسبت داده می‌شود. باقی‌مانده‌های سوختن سطح، منجر به رفع آتش شد به این معنی که اپوکسی، کمتر قابل احتراق می‌شود. ظهور ساختار شبکه‌ای در سطح خارجی نمونه (شکل ۸ ب) درست پس از احتراق، به عنوان مانع حرارتی برای جدا کردن مواد سوزاننده از اکسیژن عمل کرده و همچنین از تغذیه شعله از گازهای قابل احتراق (شکل ۸ ج) جلوگیری می‌کند [۲۰].

## ۵ افزودنی‌های گرافنی - اپوکسی

### ۵-۱ خواص مکانیکی

پراکندگی گرافن در اپوکسی موجب افزایش چشمگیر



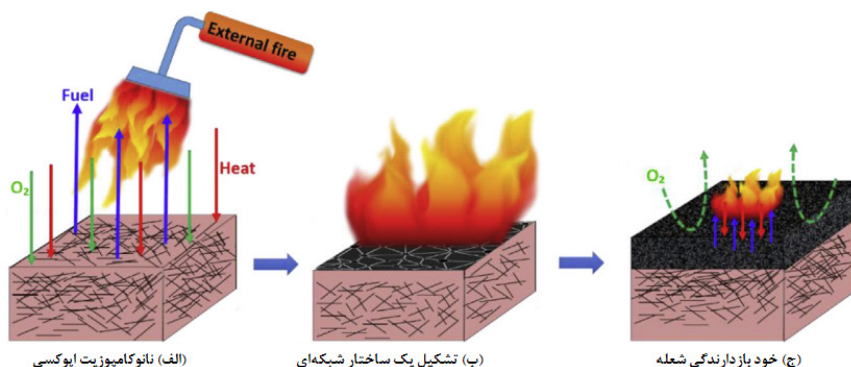
شکل ۷ رسانش حرارتی در مقابل درصد وزنی CNT برای اپوکسی XD [۱۹].

آن‌ها دریافتند که افزودن ۳ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چندجداره، رسانش حرارتی را تا ۱/۵ برابر بیشتر از کامپوزیت‌های شیشه‌ای پلیمر-الیاف شفاف افزایش می‌دهد [۱۷]. برخی از کامپوزیت‌های اپوکسی-نانولوله کربنی تک‌جداره، با ۱ درصد وزنی، افزایش ۱۲۵ درصدی و بالاتر را در رسانش حرارتی در دمای اتاق، نشان می‌دهند [۱۷, ۱۸].

رسانش حرارتی به عنوان تابع وزن کسری CNT برای کامپوزیت‌های اپوکسی-XD خالص در شکل ۷ نشان داده شده است. اپوکسی خالص، رسانش حرارتی W/mK ۰/۲۹۷ را نشان می‌دهد. رسانش حرارتی XD-CNT، با ۰/۶ درصد وزنی، ۵/۵ درصد نسبت به اپوکسی خالص افزایش یافته است. در مقابل رسانش حرارتی XD-CNT اکسید شده با ۰/۶ درصد وزنی ۴/۳ درصد افزایش یافته است. و برای XD-CNT فلوراید شده، با ۰/۶ درصد وزنی، ۴/۳ درصد افزایش یافته است [۱۹].

### ۴-۴ بازدارندگی شعله

برای غلبه بر اشتعال‌پذیری رزین‌های اپوکسی با قرار دادن (Doped) اکسیژن ( $CO_x$ ) و نیتروژن ( $CN_x$ ) روی نانولوله کربنی با استفاده از روش CVD، نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله کربنی با ۲ درصد وزنی سنتز شد. نانوکامپوزیت اپوکسی باعث کاهش اشتعال می‌شود. نتایج تعیین میکرو احتراق کالری سنجی و شاخص محدودکننده اکسیژن نشان داد که خواص بازدارندگی شعله برای نانوکامپوزیت‌ها به ویژه برای  $CO_x$  با LOI بسیار بالا (۳۵ درصد) بهبود یافته است و سطح همگن



شکل ۸ طرح بازدارندگی شعله [۲۰].

از  $1 \mu\text{m}$  توزیع شده‌اند. شکل ۹ (د) نشان می‌دهد که اندازه جانبی GnP-5 بسیار بزرگتر از قطر CTBN است و سطح GnP-5 از نزدیک با CTBN ارتباط برقرار می‌کند (نشانگرها را ببینید)، که سازگاری خوب بین GnP-5 و CTBN را نشان می‌دهد [۲۲].

خواص کششی و خمشی اپوکسی خالص و کامپوزیت اپوکسی - CTBN - GnP در شکل ۱۰ (الف) و (ب) دیده می‌شود، مدول کششی و خمشی اپوکسی پس از اضافه کردن ۱۰ درصد وزنی CTBN کاهش یافته است؛ در حالی که مدول کششی و خمشی کامپوزیت اپوکسی - CTBN پس از افزودن GnP به علت مدول بالای GnP به تدریج بهبود یافت و در ۳ درصد وزنی GnP-5 به بیشترین مقدار رسید. این افزایش تقویت کنندگی به علت افزایش محتوای نانوصفحات بزرگتر (GnP-5) با توجه به نسبت سطح ویژه بالاتر و پراکندگی بهتر GnP-5، همان‌طور که انتظار می‌رفت، افزودن ۱۰ درصد وزنی CTBN در زمینه اپوکسی منجر به کاهش استحکام کششی و خمشی شد (شکل ۱۰ (ج) و (د)). همان‌طور که برای کامپوزیت‌های سه‌تایی، ترکیب ۱ و ۳ درصد وزنی GnP-C750، استحکام مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی - CTBN، را کمی افزایش داد. در مقابل، مقاومت کششی و خمشی زمینه اپوکسی - CTBN به سختی با افزودن ۱ درصد وزنی GnP-5 تغییر می‌کند، در حالی که با افزودن ۳ درصد وزنی GnP-5، در استحکام کششی و خمشی، کمی کاهش مشاهده شد [۲۲].

خواص مکانیکی می‌شود و با اضافه شدن گرافن به میزان ۰/۳ درصد وزنی، مدول یانگ، استحکام کششی و چقرمگی شکست به ترتیب تا ۲۴٪، ۳۱٪، ۲۹٪ افزایش می‌یابد [۲۱]. عملکرد شکست کامپوزیت اپوکسی با ۰/۱ درصد وزنی گرافن خالص در مقایسه با افزودنی‌های دیگری مثل نانولوله‌های کربنی تک و چند جداره نشان می‌دهد که کامپوزیت تقویت شده با گرافن، بالاترین چقرمگی شکست را دارد [۲۲].

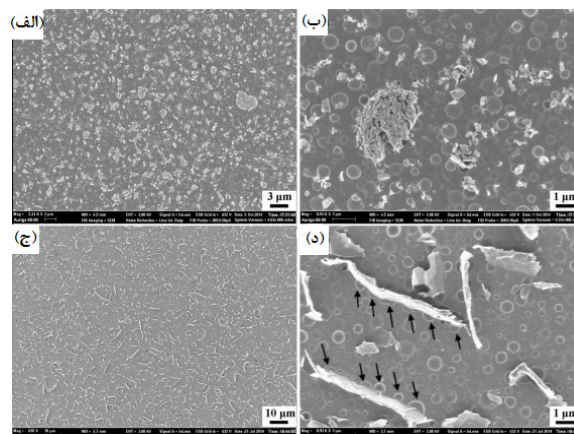
در کار دیگری از دو نوع گرافن با مشخصات جدول (۲) استفاده شد. شکل ۹ تصاویر SEM از وضعیت پراکندگی (GnP) Graphene Nanoplatelet و CTBN بزرگ‌نمایی کم و زیاد نشان می‌دهد. شکل ۹ (الف) و (ج) نشان می‌دهد که GnP-C750 پراکندگی نسبتاً خوبی در ماتریس دارد، اگر چه برخی از کلوخه‌های اولیه را می‌توان به دلیل سطح ویژه بالای GnP-C750 متوجه شد. در مقابل، GnP-5 به صورت یکنواخت و به طور تصادفی در زمینه پلیمر پراکنده شده‌اند. بزرگ‌نمایی‌های بالا (شکل ۹ (ب) و (د)) به وضوح نشان می‌دهد که ذرات CTBN به طور یکنواخت در زمینه با ابعاد کمتر

جدول ۲ مشخصات نانورق‌های گرافن خالص

دسته‌بندی	قطر	ضخامت (nm)	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
GnP-C750	کوچکتر از $1 \mu\text{m}$	۵-۷	۷۵۰
GnP-5	تقریباً $5 \mu\text{m}$	۵-۷	۱۵۰

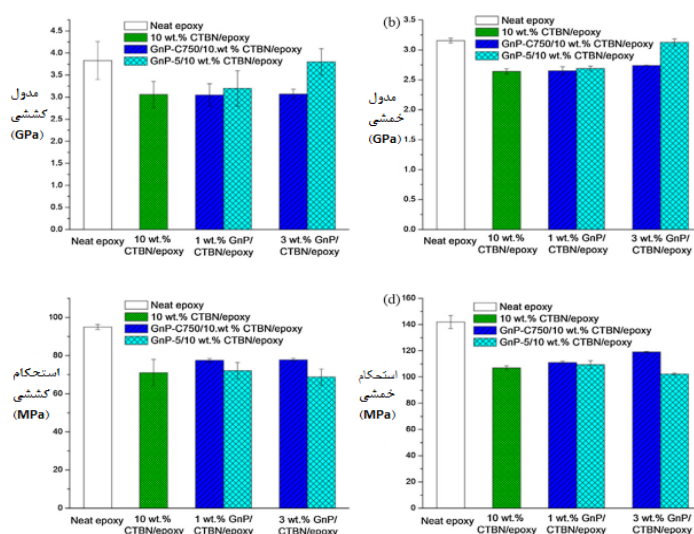
5 وجود دارد. توزیع یکنواخت GnP-5 در زمینه اپوکسی پس از استفاده از روش‌های مختلف توزیع، شامل دستگاه پروب امواج صوتی (Tip Sonication) و فرایند مخلوط کردن با High Shear Mixer به دست آمد، درحالی‌که برای کامپوزیت‌های GnP-C750 در درصد‌های بالای افزودنی، کلوخه‌هایی مشاهده شدند. نتایج خواص مکانیکی نشان داد که نانورق‌های بزرگتر (GnP-5) باعث تقویت و بهبود بیشتر مدول کامپوزیت در مقایسه با GnP-C750 می‌شوند. با این حال، کاهش استحکام در کامپوزیت‌های اپوکسی - GnP-5، به علت تعاملات ضعیف بین GnP-5 و زمینه اپوکسی بود [۲۳].

تجزیه و تحلیل XPS از GnP-5 و GnP-C750 برای تعیین ساختار شیمیایی آن‌ها انجام شد (شکل ۱۱). XPS می‌تواند نوع اتم‌ها را بر روی سطح نمونه‌ها و همچنین نوع پیوندهای شیمیایی را شناسایی کند. نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهند که غلظت اتمی اکسیژن برای GnP-C750، ۸/۷۹ درصد است که بیش از دو برابر بیشتر از غلظت اکسیژن (۴/۰۱ درصد) برای GnP-5 است و همچنین نسبت اکسیژن به کربن، فراوانی عنصر اکسیژن GnP-C750 را تأیید کرد [۲۳]. عوامل حاوی اتم‌های اکسیژن (مانند اپوکسید، کربوکسیل و هیدروکسیل) بر روی GnP-C750 بیشتر از GnP-5 هستند و به همین دلیل GnP-C750 می‌تواند با

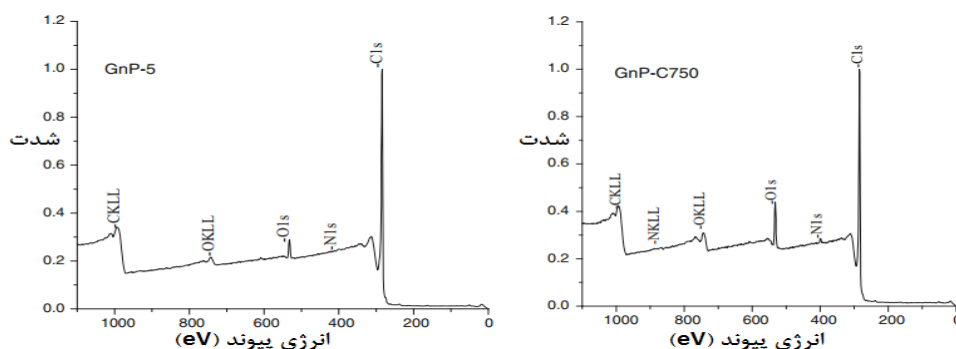


شکل ۹ تصاویر SEM: از پراکندگی ۳ درصد وزنی GnP-C750 در کامپوزیت GnP-C750/CTBN- اپوکسی با، (الف) بزرگ‌نمایی کم و (ب) بزرگ‌نمایی بالا، از پراکندگی ۳ درصد وزنی GnP-C5 در کامپوزیت GnP-C750/CTBN- اپوکسی با، (ج) بزرگ‌نمایی کم و (د) بزرگ‌نمایی بالا [۲۲].

قبلاً نیز Fuzhong Wang و همکارانش اثر اندازه و پراکندگی GnP بر خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی را بررسی کرده بودند. تحلیل GnP با XPS (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی اکسیژن بیشتری در GnP-C750 نسبت به GnP-



شکل ۱۰ خواص کششی و خمشی اپوکسی خالص، کامپوزیت اپوکسی شامل ۱۰ درصد وزنی CTBN و کامپوزیت اپوکسی - GnP/CTBN [۲۲].



شکل ۱۱ تحلیل XPS برای GnP-5 و GnP-C750 [۲۳].

و اثر کربنی شدن کاتالیستی (Catalytic Carbonization) قوی در طول احتراق، عوامل ایده‌آلی هستند [۲۵].  
Osman Eksik و همکارانش، روش جدیدی برای افزایش رسانش حرارتی نانوکامپوزیت اپوکسی با استفاده از توپ‌های پلی‌متیل-متاکریلات (Poly-Methyl-Methacrylate (PMMA) Balls پوشش داده شده با گرافن گزارش دادند. قطر PMMA در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ nm با استفاده از پلیمری شدن تعلیقی سنتز شد. این توپ‌ها با کاهش شیمیایی اکسید گرافن پوشش داده شد تا افزودنی پوسته هسته ایجاد شده و در اپوکسی پراکنده شود. اندازه‌گیری‌های رسانش حرارتی نمونه‌های بالک از نانوکامپوزیت اپوکسی-PMMA با پوشش گرافنی (GPMMA) انجام شده و با نمونه‌های پایه شامل نانورق‌های گرافنی (نه در شکل هسته پوسته) پراکنده در رزین اپوکسی، مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن ۱ درصد وزنی GPMMA رسانش حرارتی را ۷ برابر افزایش می‌دهد. در مقابل، افزودن ۱ درصد وزنی نانوساختارهای گرافن (نه در شکل هسته پوسته) رسانش حرارتی نانو کامپوزیت را تنها در حدود ۳ برابر افزایش می‌دهد. این بهبود در عملکرد حرارتی به علت پراکندگی بیشتر و بهبود مسیر رسانش فونون (Phonon)

زمینه پلیمر سازگارتر باشد. غلظت بالاتر اکسیژن در GnP-C750، به علت لبه‌های بیشتر و آن هم به علت اندازه کوچک‌تر است [۲۳].

## ۲-۵ خواص الکتریکی

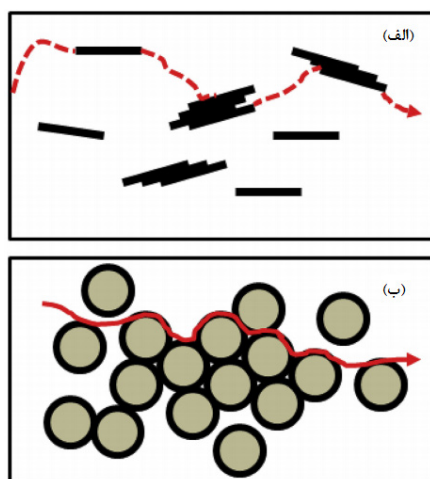
انتخاب محتوای گرافن مورد استفاده در مواد کامپوزیتی چند بعدی براساس آستانه نفوذ نانوکامپوزیت‌های عامل دار شده با  $\text{NH}_2$  است. شکل ۱۲ رسانش الکتریکی نانوکامپوزیت رزین اپوکسی تقویت شده با مقدار گرافن ۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ درصد وزنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود رسانش الکتریکی در محدوده ۸ تا ۸ درصد وزنی به شدت افزایش می‌یابد. می‌توان تأیید کرد که آستانه نفوذ در محدوده زیر ۸ درصد وزنی برای گرافن به مقدار ۱۰-۵ S/m می‌رسد. رسانش الکتریکی تا ۱۰-۴ S/m برای غلظت ۱۲ درصد وزنی گرافن، افزایش می‌یابد [۲۴].

## ۳-۵ خواص حرارتی

گرافن دو بعدی با سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی و ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی، قابلیت بیشتری را نسبت به افزودنی‌های بازدارنده شعله برای پلیمرها دارد. در میان عامل‌های شیمیایی گرافن، به نظر می‌رسد ترکیبات سفر یا نیتروژن به دلیل ویژگی‌های زیست‌سازگاری

جدول ۳ ترکیب اتمی GnP-5 و GnP-C750 بر اساس تحلیل XPS

عنصر (درصد اتمی)	C	O	N	O به C
GnP-5	۹۵/۸۲	۴/۰۱	۰/۱۷	۰/۰۴۱۸
GnP-C750	۸۹/۴۸	۸/۷۹	۱/۷۳	۰/۰۹۸۲



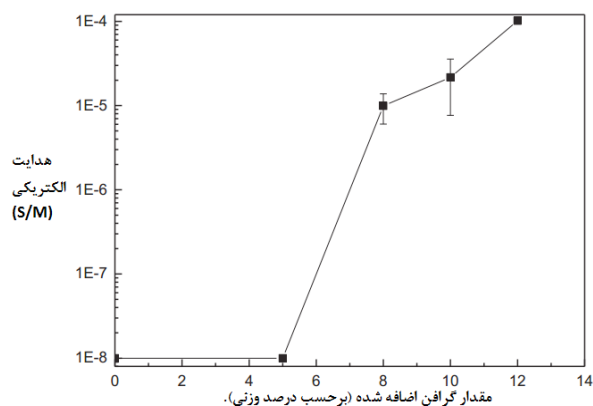
شکل ۱۳ سازوکار رسانش گرما: (الف) کامپوزیت اپوکسی - GPL و (ب) کامپوزیت اپوکسی - GPMMA [۲۶].

پلیمرها، اکسید گرافن کاهش یافته (Reduced Graphene Oxide (RGO)، اغلب به واسطه سازگاری سطحی ضعیف خود با ماتریس، محدود شده است. در پژوهشی، بازدارنده شعله جدیدی حاوی عناصر فسفر، نیتروژن و سیلیکون برای عامل دار کردن RGO استفاده شد. زنجیره‌های بازدارنده شعله باعث بهبود پراکندگی و سازگاری RGO در زمینه اپوکسی می‌شود. در نتیجه، خواص مکانیکی، حرارتی و بازدارنده شعله کامپوزیت پایه اپوکسی با افزودن عامل جدید بازدارنده شعله RGO، بهبود می‌یابد. قله انتشار گرما، انتشار گرمای کل و تولید دود کل، به ترتیب تا ۳۴، ۱۴ و ۳۰ درصد در مقایسه با رزین خالص کاهش می‌یابد. تجزیه و تحلیل بر اساس تحلیل زغال (Char Analyses) نشان می‌دهد که افزایش در بازدارندگی شعله به علت سوختن لایه‌های بالایی، با استحکام و پایداری حرارتی بالای گرافن، اثر ذغال شدن عناصر فسفر و نیتروژن و اثر افزایش عنصر سیلیکون در پیوند زنجیره‌ها در برابر شعله است [۲۵].

## ۶ اپوکسی - CNF

### ۱-۶ خواص مکانیکی

بررسی اثر افزودنی‌های CNF به زمینه SC-15 در خواص مکانیکی، افزایش ۱۷ درصدی استحکام کششی و ۱۵ درصدی سختی کششی را نشان می‌دهد [۲۷]. در پژوهش دیگری، انرژی شکست اپوکسی اصلاح شده



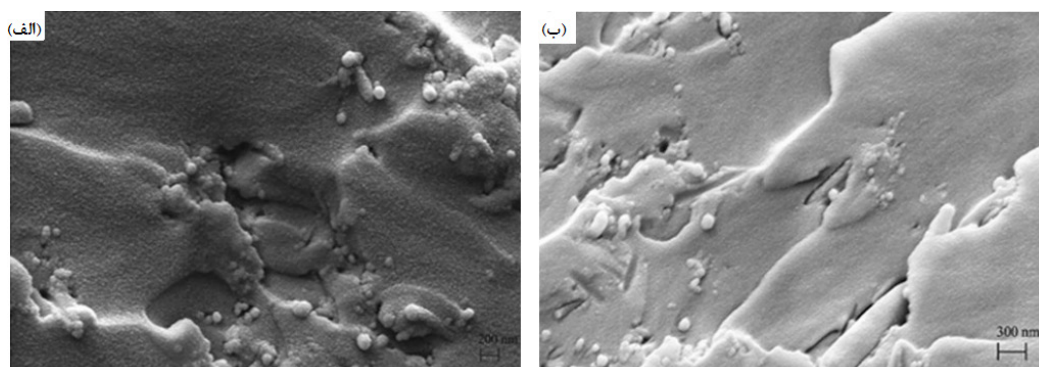
شکل ۱۲ رسانش الکتریکی نانوکامپوزیت رزین اپوکسی - گرافن [۲۴].

برای افزودنی هسته پوسته GPMMA است. همان‌طور که در شکل ۱۳ (ب) نشان داده شده است، ذرات هسته پوسته گرافن، مسیر رسانش فونون پیوسته‌تری را در مقایسه با مورد معمول (شکل ۱۳ (ب)) ایجاد می‌کنند. در موارد معمول، پراکندگی فونون در رابط گرافن-پلیمر، انتقال فونون را محدود می‌کند. مسیر آزاد فونون‌ها در هر ماده، تحت تأثیر فرایندهای پراکندگی مختلف است که می‌توانند در طول رسانش فونون اتفاق بیفتند. فونون‌های صوتی حرارتی، به واسطه موارد دیگری همچون خطوط اتصال، پراکنده می‌شوند [۲۶].

Yan-Jun Wan و همکارانش، کامپوزیت اپوکسی-اکسید گرافن و اکسید گرافن عامل دار شده با (Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) که در سطوح مختلف بارگذاری پرکننده را تهیه کردند. ارتباط بین سطح اصلاح شده، ریزساختار، پراکندگی و تعامل بین فضایی ورق‌ها و خواص مکانیکی و حرارتی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد و کارکرد لایه DGEBA به طور موثر به بهبود سازگاری و انتشار نانورق‌های GO در زمینه اپوکسی کمک می‌کند. تجزیه و تحلیل سطح شکستگی نشان داد که اثر متقابل بین DGEBA-f-GO و زمینه، بهبود یافته است. علاوه بر این، دمای انتقال شیشه‌ای و پایداری حرارتی کامپوزیت اپوکسی-DGEBA-f-GO، افزایش و خواص مکانیکی و حرارتی در مقایسه با نمونه‌های کامپوزیتی اپوکسی-GO بهبود یافته است [۱].

### ۴-۵ بازدارندگی شعله

به‌عنوان جایگزین افزودنی مقاوم در برابر شعله برای



شکل ۱۴ تصاویر FESEM از سطوح شکست برای: (الف) ۰/۰۵ درصد وزنی CNF و (ب) ۰/۱ درصد وزنی CNF در نانوکامپوزیت اپوکسی - CNF [۲۸].

## ۷ نتیجه گیری

توسعه اپوکسی با کارایی بالا مبتنی بر نانومواد کربنی در حال حاضر، تحقیقات زیادی در زمینه خواص مکانیکی، الکتریکی و مغناطیسی، رسانش حرارتی و مقاومت به شعله در کامپوزیت اپوکسی - نانوپرکننده کربنی متمرکز شده است. با این حال، هنوز چالش‌هایی وجود دارد. بهبود عملکرد کامپوزیت اپوکسی از طریق نانومواد کربنی به طور عمده به سه عامل مهم بستگی دارد: خواص ذاتی پرکننده‌ها، پراکندگی و تعامل بین پرکننده‌ها و اپوکسی. با این حال، چگونگی بهبود تعامل بین مواد کربن و زمینه اپوکسی، و جهت‌گیری پرکننده در اپوکسی، برای بررسی بیشتر مورد نیاز است.

نکته کلیدی بررسی تأثیرات نانومواد کربنی بر دمای انتقال شیشه‌ای واکنش‌های شیمیایی و میزان بهبود خواص کامپوزیت اپوکسی است. تحقیق در مورد رزین‌های اپوکسی برآق، نیمه‌انعطاف‌پذیر و سفت و سخت و همچنین بررسی تأثیر طول، عرض و ضخامت نانومواد کربنی، مورد نیاز است.

با توجه به مسائل زیست محیطی در حال رشد، توسعه مونومر اپوکسی یا الیگومر (Oligomer) مبتنی بر زیست مواد مشتق شده از منابع تجدیدپذیر برای جایگزینی اپوکسی سنتی یکی از روندهای توسعه است. یکی دیگر از انواع اپوکسی سازگار با محیط زیست، رزین اپوکسی قابل بازیافت است که زنجیره‌ها را می‌توان در شرایط خاص از شبکه اپوکسی جدا کرد. این نوع اپوکسی می‌تواند مانند مواد پلیمری گرمانرم بازیافت شود.

برای استفاده از کامپوزیت‌های اپوکسی، به خصوص

توسط نانورشسته‌های کربنی جهت‌دار و تصادفی، بررسی شده است. اضافه کردن ۱/۶ درصد وزنی CNF جهت‌دار، انرژی شکست را حدود ۱۶۰۰ درصد افزایش داد. در مقابل افزودن ۱ درصد وزنی CNF تصادفی، منجر به افزایش ۲۷ درصدی انرژی شکست شد [۱۰]. در شکل ۱۴ تصاویر FESEM از نمونه با پرکننده به مقدار کم ارائه شده است. این تصویر نشان می‌دهد که CNF به خوبی در زمینه پراکنده شده است. تصاویر FESEM از سطوح شکست برای ۰/۱ و ۰/۰۵ درصد وزنی CNF در زمینه اپوکسی نشان داده شده است. هیچ کلوخه‌شدگی وجود ندارد و پراکندگی یکنواخت نانوپرکننده‌ها مشاهده می‌شود. در این موارد، بیرون کشیدگی و قطع (Pull-Out) نانو رشته‌ها منجر به افزایش استحکام نانوکامپوزیت می‌شود. پس از اضافه کردن بیشتر پرکننده (تا ۰۵/۲۵ درصد وزنی)، زمان دستگاه تولید امواج صوتی (Sonication) افزایش می‌یابد اما هنوز هم بعضی از کلوخه‌ها وجود دارد و نانورشسته‌های کربنی به خوبی پراکنده نمی‌شوند [۲۸].

## ۲-۶ رسانش الکتریکی

حضور نقص در امتداد الیاف، نقش مهمی در خواص الکتریکی رزین‌های اپوکسی-آمین تقویت شده با CNF را نشان می‌دهد. بهبود ساختار CNF، رسانش الکتریکی رزین‌ها را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار می‌دهد و منجر به افزایش رسانش در غلظت‌های بسیار پایین CNF می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که افزودن ۱/۶ درصد وزنی نانورشسته‌های کربنی جهت‌دار، رسانش الکتریکی این نانوکامپوزیت‌ها را تا حدود هفت مرتبه به ۱۰-۲۰ افزایش می‌دهد [۱۰].

زمینه‌های در حال ظهور اپوکسی-نانومواد کربنی در سال‌های اخیر بر روی پوشش، زیست‌سازگاری و تجزیه پذیری زیست محیطی، نانوآب‌رسانی و گاز و مواد حافظه شکلی متمرکز شده است. استفاده به‌عنوان پوشش‌های چند لایه، مانند پوشش‌های ضدضربه یا ضدانفجار، ضدخوردگی برای محیط‌های دریایی و پوشش‌های جذب میکروویو برای صنایع هوافضا و برق، کامپوزیت‌های اپوکسی-نانومواد کربن را مهم ساخته است.

در مناطق با فناوری پیشرفته، اپوکسی چند منظوره با تغییر نانومواد کربن، مرحله بعدی است که موضوع تحقیق در آینده خواهد بود. به‌عنوان مثال، کامپوزیت اپوکسی به‌طور گسترده‌ای برای کاربردهای هوافضا و خودرو استفاده شده است. این کاربردها نه تنها خواص مکانیکی بالا، پایداری حرارتی، بلکه همچنین خواص ضدغفونی کننده بالا، خواص ضد شعله، خواص تریبولوژیکی و قابلیت تجزیه زیستی نیز دارند.

## مراجع

1. Wan Y.-J., Tang L.-C., Gong L.-X., Yan D., Li Y.-B., Wu L.-B., "Grafting of Epoxy Chains onto Graphene Oxide for Epoxy Composites with Improved Mechanical and Thermal Properties," *Carbon*, 69, 467-480, **2014**.
2. Ladani R. B., Wu S., Kinloch A. J., Ghorbani K., Zhang J., Mouritz A. P., Wang H., "Improving the Toughness and Electrical Conductivity of Epoxy Nanocomposites by Using Aligned Carbon Nanofibres," *Composites Science and Technology*, 117, 146-158, **2015**.
3. Liu S., Chevali V. S., Hui Z. Xu, D., Wang H., "A Review of Extending Performance of Epoxy Resins Using Carbon Nanomaterials," *Composites Part B: Engineering*, 136, 197-214, **2017**.
4. Vajtai R., Springer Handbook of Nanomaterials: Springer Science & Business Media, **2013**.
5. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N. H., Bose S., Lee J. H., "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites," *Progress in Polymer Science*, 35, 1350-1375, **2010**.
6. Prolongo S., Moriche R., Jiménez-Suárez A., Sánchez M., Ureña A., "Advantages and Disadvantages of the Addition of Graphene Nanoplatelets to Epoxy Resins," *European Polymer Journal*, 61, 206-214, **2014**.
7. Yang S.-Y., Lin W.-N., Huang Y.-L., Tien H.-W., Wang J.-Y., Ma C.-C. M., Li S., Wang Y., "Synergetic Effects of Graphene Platelets and Carbon Nanotubes on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites," *Carbon*, 49, 793-803, **2011**.
8. Zhao Y., Barrera E. V., "Asymmetric Diamino Functionalization of Nanotubes Assisted by BOC Protection and Their Epoxy Nanocomposites," *Advanced Functional Materials*, 20, 3039-3044, **2010**.
9. Baruah P., Karak N., "Bio-based Tough Hyperbranched Epoxy/graphene Oxide Nanocomposite with Enhanced Biodegradability Attribute," *Polymer Degradation and Stability*, 129, 26-33, **2016**.
10. Ladani R. B., Wu S., Kinloch A. J., Ghorbani K., Zhang J., Mouritz A.P., Wang C.H., "Improving the Toughness and Electrical Conductivity of Epoxy Nanocomposites by Using Aligned Carbon Nanofibres," *Composites Science and Technology*, 117, 146-158, **2015**.
11. Okonkwo A.O., Jagdale P., Herrera J. E. G., Hadjiev V. G., Saldaña J. M., Tagliaferro A., Hernandez F., "High-toughness/low-friction Ductile Epoxy Coatings Reinforced with Carbon Nanostructures," *Polymer Testing*, 47, 113-119, **2015**.
12. Tsai T.-Y., N. Bunekar, Huang C.-C., Huang Y.-S., Chen L.-C., "Novolac Cured Epoxy Resin/fullerene Modified Clay Composites: Applied to Copper Clad Laminates," *RSC Advances*, 5, 95649-95656, **2015**.
13. Cheng Q., Wang J., Jiang K., Li Q., Fan S., "Fabrication and Properties of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube-reinforced Epoxy Composites," *Journal of Materials Research*, 23, 2975-2983, **2008**.
14. Cheng Q., Wang J., Wen J., Liu C., Jiang K., Li Q., Fan S., "Carbon Nanotube/epoxy Composites Fabricated by Resin Transfer Molding," *Carbon*, 48, 260-266, **2010**.
15. Liao W.-H., Tien H.-W., Hsiao S.-T., Li S.-M., Wang Y.-S., Huang Y.-L., Wu Y., "Effects of Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalization on the Morphology and Mechanical and Thermal Properties of Carbon Fiber/vinyl Ester Composites," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 3975-3982, **2013**.
16. Kotsilkova R., Ivanov E., Bychanok D., Paddubskaya A., Demidenko M., Macutkevicius J., Maksimenko S., Kuzhir P., "Effects of Sonochemical Modification of Carbon Nanotubes on Electrical and Electromagnetic Shielding Properties of Epoxy Composites," *Composites Science and Technology*, 106, 85-92, **2015**.
17. Wang S., Qiu J., "Enhancing Thermal Conductivity of Glass Fiber/polymer Composites Through Carbon Nanotubes Incorporation," *Composites Part B: Engineering*, 41, 533-536, **2010**.
18. Biercuk M., Llaguno M. C., Radosavljevic M., Hyun J., Johnson A. T., Fischer J. E., "Carbon Nanotube Composites for Thermal Management," *Applied Physics Letters*, 80, 2767-2769, **2002**.
19. Gardea F., Lagoudas D. C., "Characterization of Electrical and Thermal Properties of Carbon Nanotube/epoxy Composites," *Composites Part B: Engineering*, 56, 611-620, **2014**.
20. Shabestari M. E., Kalali E. N., González V. J., Wang D.-Y., Fernández-Blázquez J. P., Basella J., "Effect of Nitrogen and Oxygen Doped Carbon Nanotubes on Flammability of Epoxy Nanocomposites," *Carbon*, 121, 193-200, **2017**.
21. Atif R., Shyha I., Inam F., "The Degradation of Mechanical Properties Due to Stress Concentration Caused by Retained Acetone in Epoxy Nanocomposites," *RSC Advances*, 6, 34188-34197, **2016**.
22. Wang F., Drzal L. T., Qin Y., Huang Z., "Enhancement



- of Fracture Toughness, Mechanical and Thermal Properties of Rubber/epoxy Composites by Incorporation of Graphene Nanoplatelets," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 87, 10-22, **2016**.
23. Wang F., Drzal L. T., Qin Y., Huang Z., "Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Graphene Nanoplatelet/epoxy Composites," *Journal of Materials Science*, 50, 1082-1093, **2015**.
24. Moriche R., Sánchez M., Jiménez-Suárez A., Prolongo S., Ureña A., "Electrically Conductive Functionalized-GNP/epoxy Based Composites: From Nanocomposite to Multiscale Glass Fibre Composite Material," *Composites Part B: Engineering*, 98, 49-55, **2016**.
25. Feng Y., He C., Wen Y., Ye Y., Zhou X., Xie X., Mai Y., "Improving Thermal and Flame Retardant Properties of Epoxy Resin by Functionalized Graphene Containing Phosphorous, Nitrogen and Silicon Elements," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 103, 74-83, **2017**.
26. Eksik O., Bartolucci S. F., Gupta T., Fard H., Borca-Tasciuc T., Koratkar N., "A Novel Approach to Enhance the Thermal Conductivity of Epoxy Nanocomposites Using Graphene Core-shell Additives," *Carbon*, 101, 239-244, **2016**.
27. Pervin F., Zhou Y., Rangari V. K., Jeelani S., "Testing and Evaluation on the Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nano Fiber Reinforced SC-15 Epoxy," *Materials Science and Engineering: A*, 405, 246-253, **2005**.
28. Shokrieh M. M., Esmkhani M., Vahedi F., Shahverdi H. R., "Improvement of Mechanical and Electrical Properties of Epoxy Resin with Carbon Nanofibers," *Iranian Polymer Journal*, 22, 721-727, **2013**.



## آموزش پلیمر در آمریکا به همت کمیته برنامه ریزی آموزشی پلیمر و شورای آموزش درون انجمن

برگرفته از نوشته چارلز کارهار و سایرین

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

### مقدمه

کمیته برنامه ریزی آموزش پلیمر در نشست پاییز انجمن شیمیایی آمریکا (ACS) در شهر آتلانتیک در سپتامبر ۱۹۷۴ تشکیل شد. این کمیته با هدف ترویج آموزش پلیمر بین اعضای انجمن و اعضای هیئت علمی دانشگاه‌ها و وظایف خود را شروع کرد. این کمیته در مدت کوتاهی خدمات قابل توجهی به آموزش پلیمر با کمک و حمایت شاخه‌های شیمی پلیمر و علوم و مهندسی پلیمر در انجمن شیمیایی آمریکا ارائه داد. کمیته وظیفه تعلیم دانشجویان و عموم جامعه را برای شناختن بنیادین علم معده گرفت، پلیمر ابزار مهمی برای فهم و درک نقش علوم و فناوری در جامعه امروز است.

### تاریخچه اولیه

پلیمر در انتقال دانش انسان‌ها و پیشرفت شرایط زندگی آن‌ها با بکارگیری پوست جانوران که به طور مشخص متشکل از پروتئین است، نقش برجسته‌ای داشته است. کتاب‌های مقدس و اندرزهای آن در ابتدا روی کاغذ پایروس و سپس سلولز و امروزه با جای گرفتن الکترون‌ها داخل ماتریس پلیمری انتشار می‌یابد. دانش اولیه ابتدا با کشفیات اتفاقی و مشاهدات معمولی به دست می‌آمد. در اوایل سال‌های ۱۹۰۰ دانشمندان با اقدامات پیوسته شروع به جمع آوری اطلاعات راجع به پلیمرها کردند. بیشترین پیشرفت‌ها بطور عمد، انگیزه تجاری داشتند و

خارج از اداره موسسات آموزشی عالی بود. هرمن استادینگر از سال ۱۹۱۰ شروع به مطالعه و پژوهش روی مولکول‌های درشت با شیوه علمی مدرن کرد. متأسفانه مجامع دانشگاهی دید مثبتی به مولکول‌های بزرگ نداشتند، گرچه در اواخر قرن نوزدهم صنایع نیز در شناساندن مواد پلیمر در فرایندهای مختلف موثر بوده‌اند.

تا سال‌های ۱۹۵۰ روشن شد که مولکول‌های درشت پلیمری با اهمیت هستند و فهم اصول بنیادین آن‌ها برای جامعه ای که در صدد استفاده از آن است، ضروری است. در این دوران بسیاری از دانشمندان در مجامع دانشگاهی لزوم ورود مولکول‌های درشت را در برنامه‌های آموزشی ضروری دیدند. در حالی که ابتدا دانشگاهیان این ضرورت را در نیافته بودند و می‌پنداشتند که پلیمرها برای صنعت است و در مطالعات علمی جایی ندارد.

هدف اولین نشست‌ها برای اصلاح این نگرش برگزار شد و به ثمر رسید. نتیجه آن شکل‌گیری گروهی از شیمیدانان پلیمری بود که در آوریل ۱۹۷۵

### برنامه‌های آینده آموزش پلیمر

کمیته برنامه ریزی آموزش پلیمر در انجمن دست به ابتکاراتی برای جلب مشارکت دانشجویان در توسعه دانش پلیمری زده است که اهم آن‌ها عبارتند از:

- جایزه مخصوص دانشجویان کارشناسی برای نگارش مقالات و ارائه در مجامع ملی پلیمر.
- جایزه ICI مخصوص دانشجویان کارشناسی ارشد برای بهترین مقالات ارائه شده در سمپوزیوم های ICI
- جایزه مخصوص دانشجویان شیمی آلی در سطح ۳۰۰ کالج و دانشگاه
- جایزه هنکل (Henkel) مخصوص دانشجویان کارشناسی ارشد در شیمی پلیمر
- جایزه دانشجویی Eastman مخصوص بهترین مقالات کاربردی پلیمر ارائه شده در همایش های ACS

از اقدامات اخیر تشویقی آنان تخصیص بورس‌های هر چند کوچک برای معلمان مقاطع دبیرستانی است که علاقه دانش آموزان به علم پلیمر بیشتر شود. این اقدام‌ها برای مقاطع راهنمایی نیز مورد بررسی است، چون تشویق و ترغیب علاقه دانش آموزان در سنین جوانی تاثیر عمیق تری در افزایش جلب آنان در مسیرهای آینده خواهد بود.

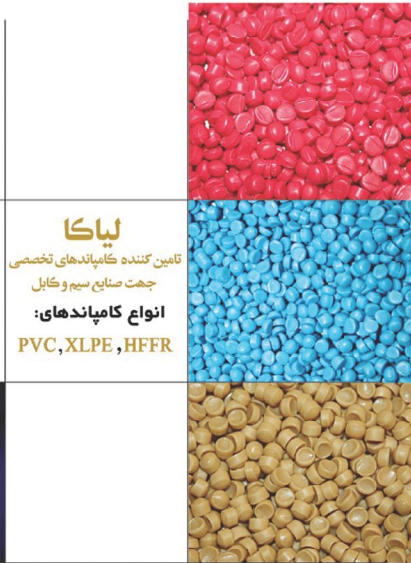
J. Chem Edu 2017 vol 14, pp1607-1609

مرجع:

در فیلادلفیا اعلام موجودیت کردند. این شکل از حمایت دو شاخه انجمن شیمیایی آمریکا: شاخه شیمی پلیمر (POLY) و علوم و مهندسی علوم پلیمر (PMSE) برخوردار بود. حمایت‌ها شامل نیروی انسانی، مالی و هم ارائه دانش علمی بود. از تلاش‌های اولیه کمیته برنامه ریزی آموزش پلیمر ارائه سرفصل‌های اساسی برای دانشجویان شیمی بود. با استفاده از تجارب مدرسان و دانشمندان، مراکز صنعتی و دولتی انتشارات مرتبط با آموزش پلیمر را شروع به چاپ و نشر کردند تا مدرسان بتوانند در دوره‌های آموزشی خود موضوع‌های مختلف پلیمر را پوشش دهند.

### تلاش‌های امروزه

توسعه پلیمرها به عنوان محصولات صنعتی بسیار جلوتر از پژوهش‌ها و آموزش‌های دانشگاهی بوجود آمد. صنعت هیچ‌گاه محدود به نظام‌های آموزشی شیمی، فیزیک و زیست‌شناسی و مهندسی نبوده و پلیمرها نیز از این قاعده مستثنی نبوده است. در آغاز تعداد اعضای هیئت علمی در آموزش‌های رسمی دوره ها اندک ولی در حال حاضر روبه افزایش است. امروز شوق و علاقه به درک مبانی پایه علم پلیمر افزایش قابل توجهی یافته است. لذا تولید مفاد آموزشی پلیمر برای تربیت دانش آموختگان در امر آموزش پلیمر ضروری است. یکی از اهداف نشریات علمی پژوهشی و ترویجی کمک به تحقق این امر است.



**لیا کا**  
 تامین کننده کامپاندهای تخصصی  
 جهت صنایع سیم و کابل  
**انواع کامپاندهای:**  
**PVC, XLPE, HFFR**



Head office : NO , 18 , hasti alley, after parkway bridge, vali-asr ave,  
 Tel : (+9821) 22669500 - 510 - 511 Fax : (+9821) 22028427  
 Tehran - iran P.O BOX : 19656-13311  
 Factory Tel : (+9886) 42347098 & 7013 Fax : (+9886) 42347099  
 Email : Liaka@kci.co.ir



**صنایع تولیدی (ایزوگام)**  
**فراز بام گستر (ارومیه)**



**واحد نمونه سازمان صنعت : معدن و تجارت در سال ۹۴**

شرکت فراز بام گستر ارومیه سال خوب و خوشی را برایتان آرزو مند است



دفتر مرکزی : ارومیه / خیابان سرداران ۱، بلاک ۱۴۹، ساختمان اسپوتا طبقه اول، واحد دوم  
 کدپستی: ۶۶۸۱۶ - ۵۷۱۳۹ - تلفن: ۳۲۲۵۳۲۰۲ - ۳۲۲۵۳۲۰۶ تلفکس: ۳۲۲۵۴۵۹۸۰ - ۰۴۴  
 کارخانه: ارومیه کیلومتر ۶ جاده اشنویه، بعد از نوشابه فرد آذربایجان (ارس کولا)  
 سمت راست صنایع تولیدی ایزوگام فراز بام گستر کدپستی: ۳۷۷۴۵ - ۵۷۱۹۱  
 لطفا جهت ارتباط مستقیم با مدیریت شرکت فراز بام گستر با شماره تلفن های زیر تماس حاصل فرمائید.  
 ۰۹۱۴ ۳۴۱ ۴۴۶۰ - ۰۹۱۴ ۳۴۱ ۶۵۲۶



**برنا باتری**

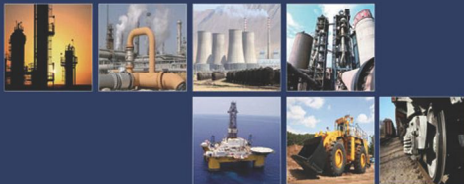
محصولی با کیفیت عالی ..... شایسته هر ایرانی



## شرکت مشاور فنی و مهندسی رویان پلیمر آریا

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

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

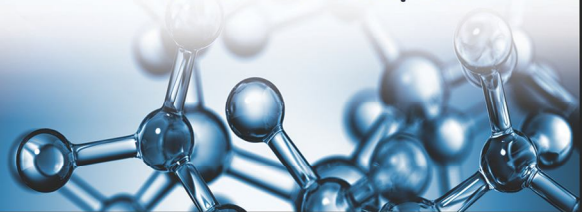


ROYAN POLYMER ARIA Co

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

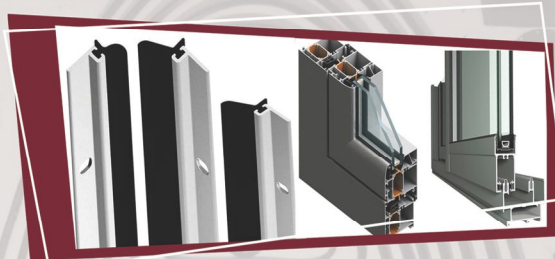
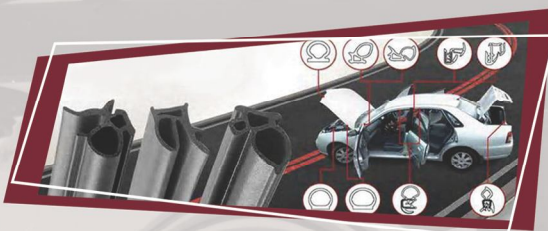
## مرکز تحقیقات شرکت پلیمر پیشرفته دانا (دانش بنیان)

- معرفی مواد اولیه و محصولات جدید
- معرفی تکنولوژی‌های نوآورانه
- همکاری با مراکز تحقیقات بین‌المللی در اجرای پروژه‌های مشترک
- مشاوره، عیب یابی و ارائه راه حل
- اجرای پروژه‌ها به صورت Turn Key



یوسف آباد، خیابان فتحی شقاقی، میدان سلماز، ابتدای خیابان شهریار، پلاک ۴، طبقه ۲ واحد ۳۳

تلفن: ۰۲۰۲۸۵۵۲۰۴۶۰۴۶۰۲ / ۸۸۰۲۸۵۵۲ فکس: ۸۸۰۲۳۵۹۴  
www.polymer-pishrafteh.com info@polymer-pishrafteh.com



GCPL Group  
ISO 9001  
ISO 14002  
ISO 45001  
CHSA S18001  
HSE-ME

Shiraz office

NO.249,22nd st.,Eram Ave.,Shiraz - IRAN  
P.o.Box 71365-1143 / Phone +98 (71) 3229 19 18 Fax +98 (71) 3227 26 97  
info@farapishstaz.com  
www.info@farapishstaz.com



سازمان صنعتی فرارپشستاز هونام

نام نام خانوادگی مدیر عامل: مریم زهیر امامی  
زمینه فعالیت: تولید کننده انواع قطعات لاستیکی  
زمینه فعالیتها:

- ۱- اورینگ ها، انواع واشرهای تخت و پروفایلی
- ۲- قطعات ترکیبی لاستیک / فلز و روکش لاستیکی غلظک ها و چرخ های صنعتی
- ۳- انواع کفشک، اسلیو، پکینگ، لاینر، سیت ولو، دیافراگم ها و کولپینگ های لاستیکی
- ۴- انواع تسمه نقاله، بالدر و تیوب های لاستیکی
- ۵- اجرای انواع پوشش های لاستیکی، کفیوش های گرانولی، ورق ها و ضربه گیرهای لاستیکی و قطعات فومی پایه لاستیک
- ۶- انواع لرزه گیرها، باندر فلی ولو، دیافراگم ولو، چک ولو و بال ولو از سایز ۳ تا ۱۰۰
- ۷- انواع قطعات پلاستیکی مهندسی مانند: PEEK, PVDF

Company Name: Farapishstaz Hoonam Rubber Industries (Fararub)  
Managing Director: Maryam ZahirEmami

### Activities

- 1-Gaskets & various kinds of Rubber profiles such as O-Ring
- 2-Combination of Metal-Rubber products such as Rolls
- 3-Different kinds of industrial rubber goods such as Sleeve, Diaphragm, Coupling
- 4-Rubber Belts, Bladders and Tubes
- 5-Rubber lining and coating and many kinds of Rubber sheets and foams
- 6-Various types of dampers, Butterfly Valves, V-shaped diaphragm, Gate Valves, Check and Wing Valves from "2 to" 100
- 7-Different products in Engineering Plastics such as PVDF & PEEK parts

شیراز خیابان ارم، کوچه ۲۲، پلاک ۲۴۹  
کدپستی ۷۱۴۲۷-۴۶۴۸ / تلفن ۰۷۱-۳۲۲۹ ۱۹ ۱۸ / فکس ۰۷۱-۳۲۲۷ ۲۶ ۹۷  
info@farapishstaz.com  
www.info@farapishstaz.com