



مجمع علمی و فنی پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال چهارم، شماره ۲
شماره پیاپی ۱۴، تابستان ۱۳۹۸، بهاء، 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 کاربرد نانوکامپوزیت های ضد میکروب بر پایه

سیاوش مرادی، الناز اسمی زاده، علی وحیدی فر

۱۳ روش های تولید، ویژگی ها، سنتز و کاربرد نانوذرات

محمد رسولی، سید مرتضی نقیب

۲۹ مروری بر روش های صنعتی استخراج لیگنین

مصطفی براتی یوسف آبادی محمد هادی آریانی منفرد، محمد رضا دهقانی فیروز آبادی، الیاس افرا

۴۱ مروری بر خواص و کاربردهای کامپوزیت های پلیمری

مریم دارایی، صدیقه صادق حسینی، امیرحسین فراهانی

۵۵ مروری بر پلیمرهای مورد استفاده در مهندسی بافت عصب

هانیه سادات غزالی، زهرا سادات غزالی، سید مرتضی نقیب

۶۷ مروری بر ویژگی های احتراقی

صیام فقیهی قاضی جهانی، علی اکبر جمالی

... معرفی انجمن ها «

۸۳ آموزش پلیمر در آکادمی علوم جمهوری چک

هوری میوه چی

... تبلیغات «

۸۷

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 ...

مجلات علمی ترویجی در میان سایر مجلات، جایگاه خاصی را به خود اختصاص داده‌اند. مقالات در این مجلات، با هدف افزایش سطح آشنایی و آگاهی مخاطبان دانشگاهی و صنعتی کشور با مباحث پیشرفته و درعین حال کاربردی در علوم، فناوری و مهندسی پلیمر و نیز آشنا کردن آنها با اطلاعات پایه در زمینه‌ای خاص، با زبانی ساده و بر اساس کارهای علمی انجام شده، نوشته و ارائه می‌شوند. تهیه مقالات علمی ترویجی، در مقایسه با مقالات علمی پژوهشی، به مراتب ساده‌تر است، زیرا مطالب آن در مقالات داوری شده و انتشار یافته سایر محققان ملی و بین‌المللی منعکس شده است و مطلب اثبات نشده و مورد تردید در آنها نیست. گرد آورنده می‌تواند با هوشمندی مطالب برجسته مقالات سایر محققان در موضوعی خاص را انتخاب و با انشای خود ضمن آشنایی مخاطبان با موضوع و سیر تاریخی آن، خواننده را با چالش‌های موجود در آن موضوع آشنا کند. اعتقاد من این است که دانشجویان کارشناسی ارشد و دکترا و اکثر پژوهشگران قادرند با هدفمند کردن مطالب سمینارها و مطالعات خود در پیشینه تحقیق و شرح و بسط آن برای اهداف ذکر شد، جمع بندی خود را در قالب مقاله علمی ترویجی با مشخصه‌های قابل قبول ارائه دهند. بدین ترتیب، ضمن برخورداری از منافع شخصی، می‌توانند علاقه‌مندان دانشگاهی و صنعتی را بازمینه‌های جدید و هم مورد نیاز کشور، یاری کنند. بدیهی است که رعایت اصول اولیه مقاله‌نویسی و ارسال آن به صورت الکترونیکی، پیگیری روند داوری و اصلاح مقاله براساس نظرات داوران، روند داوری و ارزیابی صحیح مقاله را تسریع می‌کند.

فصل‌نامه علمی ترویجی پژوهش و توسعه فناوری انجمن پلیمر ایران امیدوار است با دریافت مقالات با ارزش محققان کشور گام‌های بلندی در این زمینه بردارد. همکاری بیشتر و صمیمانه محققان بویژه دانشجویان باعث عمق بخشیدن به نگرش مخاطبان و شکوفایی بیشتر علم در کشور خواهد شد.

با امید به موفقیت روز افزون نسل جوان

نادره گلشن ابراهیمی

عضو هیئت تحریره

واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت
خواص ضد میکروب
نانوذرات نقره
بسته‌بندی مواد غذایی

کاربرد نانوکامپوزیت‌های ضد میکروب بر پایه نانوذرات نقره در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی

سیاوش مرادی، الناز اسمی‌زاده*، علی وحیدی‌فر
بناب، دانشگاه بناب، دانشکده فنی، گروه مهندسی علوم و مهندسی پلیمر

چکیده ...

بدون شک سلامت مواد غذایی یکی از موضوعات مهم و حیاتی در زندگی بشر است. به همین دلیل بسته‌بندی و نگهداری مواد غذایی که عدم توجه به آن، علاوه بر تأثیر روی سلامت مواد غذایی، موجب زیان‌های اقتصادی فراوان نیز می‌شود، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا مواد نانوکامپوزیتی پلیمری، به دلیل کاهش هزینه‌ها، افزایش ماندگاری مواد غذایی و همچنین مقاومت این نانومواد در مقابل عوامل محیطی، می‌توانند به‌عنوان ابزاری قدرتمندی در بهبود اقتصاد، نقش مهمی ایفا کنند. در این مقاله به بررسی نانوذرات نقره که یکی از پرکاربردترین نانوذرات در صنایع غذایی است، پرداخته شده که در بسته‌بندی مواد غذایی، به‌عنوان عامل ضد میکروبی قوی ظاهر می‌شود. همچنین ویژگی‌های ابعادی، سازوکار مقابله نانوذرات نقره با باکتری‌های موجود در مواد غذایی و جابه‌جایی این نانوذرات از بسته‌بندی به داخل مواد غذایی، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در پایان می‌توان گفت که امروزه بهترین گزینه برای افزایش امنیت و سلامت مواد غذایی و همچنین بهداشتی مصرفی، استفاده از نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوذرات نقره است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

E.Esmizadeh@bonabu.ac.ir

۱ مقدمه

در گذشته نقره به عنوان عامل ضد میکروبی یا حتی در نقش یک شناساگر برای شناسایی سموم و باکتری‌های مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته می‌شد. حتی این احتمال وجود دارد که ما به طور منظم نانوذرات نقره رها شده از قاشق‌ها، چنگال‌ها، چاقوها و سایر ظروف غذا را مصرف کنیم [۱]. هدف اصلی توسعه مواد نانوکامپوزیتی دارای ساختارهای نانوذرات فلزی، مانند نانوذرات نقره به حداقل رساندن رشد آلاینده‌گی توسط ریزاندام‌واره‌ها است. بنابراین رغبت به توسعه پلیمرهای زیستی با فعالیت‌های ضد میکروبی در حال افزایش است. نانوذرات نقره برای داشتن خواص مهارکنندگی و ضد میکروب بودن و مقدرار پایین سمیت شناخته شده، از طرف صنعت مورد توجه قرار گرفته است. نانوذرات نقره را همچنین می‌توان به عنوان بالشتک (پد)های جاذب در بسته‌بندی مواد غذایی برای جذب رطوبت و مایعات ترشح شده از گوشت و ماهی، ایجاد بسته‌بندی جاذب و زیبا و تازه نگه داشتن مواد غذایی استفاده کرد [۲].

دلیل اصلی رفتار مناسب نانوذرات نقره در مقابل باکتری‌ها را می‌توان ناشی از اندازه مناسب و سطح ویژه بسیار بزرگ دانست. رفتار ضد میکروبی یون‌ها و نمک‌های نقره در طول سالیان گذشته کاملاً شناخته شده است اما رفتار نانوذرات نقره در مقابل ریزاندام‌واره‌ها و عملکرد ضد میکروبی آن‌ها به طور واضح درک نشده است [۳]. نانوذرات نقره به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر، در مقایسه با فلز نقره فعالیت ضد میکروبی بهتری را نشان داده است [۴]. به تازگی تحقیقات بر روی فعالیت ضد میکروبی نانوذرات نقره با توجه به افزایش مقاومت باکتریایی به آنتی بیوتیک‌ها افزایش یافته است [۵].

البته بحث مضرات استفاده از نانوذرات در بسته‌بندی مواد غذایی همواره موضوعی جالب میان محققان، رسانه، اجتماع و دولت بوده است. در مجامع علمی، مطالعات فراوانی روی امکان انتقال نانوذرات از بسته‌بندی به داخل خود مواد غذایی متمرکز شده است. مطالعه‌ای توسط گروه آولا و همکاران انجام گرفته که در آن سبزیجاتی که با بسته‌بندی نانوپلیمری، حاوی نانوذرات نقره در تماس بودند را بررسی کرده و افزایش قابل توجه مواد پلیمری در سبزیجات مشاهده نشده است [۶]. در تحقیق دیگری گزارش شده است که تنها نانوذرات به طول ۱ نانومتر توانایی پخش شدن از سطح

مواد سازنده بسته‌بندی و انتقال به درون مواد غذایی را دارند؛ درحالی که ذرات بزرگ‌تر انتقال نمی‌یابند [۷]. برخی از پژوهش‌های انجام شده در مورد نانوذرات نقره، افزایش فعالیت ضد میکروبی را زمانی که نانوذره با آنتی بیوتیک‌ها ترکیب می‌شود گزارش می‌کنند [۸]. نکته قابل توجه در مورد نانوذرات نقره، کشنده بودن آن‌ها در برابر بسیاری از ریزاندام‌واره‌هاست که شامل باکتری‌ها، خزه (جلبک دریایی)، قارچ‌ها و احتمالاً مجموعه‌ای از ویروس‌ها می‌شوند [۹].

در مطالعه گروه فرناندز و همکاران نشان داده شد که نانوذرات ضد میکروب نقره یا اکسیدروی استفاده شده در بسته‌بندی ضد میکروبی می‌توانند وارد آب پرتقال شوند. همچنین احتمال مهاجرت نانوذرات موجود در مواد استفاده شده در بسته‌بندی به درون ترشحات گوشت موجود در بسته‌بندی به شکل یون‌های نقره نیز مورد مطالعه قرار گرفته است، که تنها نانوذرات به طول ۱ نانومتر توانایی انتقال از بسته‌بندی را به درون ترشحات گوشت موجود در بسته‌بندی را داشتند. مقدار نانوذراتی که انتقال یافته بودند، برای سلامتی انسان هیچ‌گونه خطری ایجاد نکرده و صرفاً باعث کاهش قابل توجه باکتری «ای کولای» شده است [۱۰].

با این حال، ویژگی ضد باکتری نانوذرات بستگی به ثبات آن‌ها در محیط رشد دارد. این باعث می‌شود تا مدت زمان بیشتری برای سوخت و ساز باکتری - نانوذرات به وجود آید. این امر، چالشی جدی در تهیه نانوذرات نقره‌ای است که به اندازه کافی پایدار بوده تا به طور قابل ملاحظه‌ای رشد باکتری‌ها را محدود کند [۱۱].

۲ نقش پلیمرها در پوشش‌های ضد میکروبی

مواد پلیمری گزینه‌های مناسبی برای پوشش‌های کامپوزیتی با نانوذرات نقره، به دلیل دارا بودن ساختار مناسب، انعطاف پذیری و روش‌های گوناگون در دسترس برای اتصال آن‌ها به این نانوذرات هستند. ترکیبات پلیمری در پوشش‌های ضد میکروبی، عملکردهای گوناگون فیزیکی و شیمیایی را ارائه می‌دهند:

- می‌توانند به عنوان پایدارکننده برای سنتزهای نانونقره و پیش‌گیری کننده از تجمع نانوذرات نقره در محلول یا روی سطوح مورد استفاده قرار بگیرند.

- عملکرد پلیمرها به عنوان اتصال دهنده نانوذرات نقره که مستقیماً روی سطح پلیمر بارگذاری می‌شوند یا در

نانونقره و پیش‌گیری کننده از تجمع نانوذرات نقره در محلول یا روی سطوح مورد استفاده قرار می‌گیرند. عملکرد پلیمرها به عنوان اتصال دهنده نانوذرات نقره که مستقیماً روی سطح پلیمر بارگذاری می‌شوند یا در محل سنتز شده، در پوشش‌های ضد میکروبی کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرها می‌توانند به عنوان بستر مناسبی برای کنترل آزادسازی نانوذرات توسط تغییر برهم‌کنش، بین پلیمرها و نانوذرات نقره و نیز همچنین غلظت نانوذرات نقره مورد استفاده قرار بگیرند. عملکردهای نامبرده، شباهت بسیاری به روش‌های ساخت پوشش‌های کامپوزیتی دارند [۱۲].

• نقره-سیلیکون

سرامیک‌های ضد میکروبی، در مواردی از جمله پروتزهای استخوانی، لعاب‌ها، کاشی‌های بهداشتی و صنعت آب و فاضلاب، کاربرد دارد که مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. در این سرامیک‌ها برای اضافه کردن خاصیت ضد میکروبی از نانوذرات نقره استفاده می‌شود. همچنین این ترکیبات خواص ضد باکتریایی بیشتری را نسبت به مشتقات معمول نقره مانند ژنولیت‌های نقره در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی از خود نشان داده است. نانوسیم‌های سیلیکونی که روی آن‌ها نانوذرات نقره سوار شده‌اند می‌توانند به طور چشمگیری، رشد باکتری در محیط را سرکوب کنند.

• نقره-پنبه

پنبه از دسته الیاف طبیعی است که ماده غالب سازنده آن سلولز است. با توجه به خواص فوق‌العاده پنبه در جذب و حفظ رطوبت، استفاده از آن برای پوشاک در صنایع نساجی از دیرباز مورد توجه بوده است. نکته حائز اهمیت در رابطه با این خاصیت پنبه، جنبه منفی رشد آسان و سریع ریزاندام‌واره‌ها داخل بافت پنبه به دلیل وجود رطوبت است. عملیات متعددی از جمله شیمیایی و فیزیکی، با هدف کاهش رشد میکروبی وجود دارد. در میان این فرایندها استفاده از نانوکامپوزیت‌های نقره-پنبه، خواص مطلوب نابودسازی میکروب‌ها را نشان می‌دهد.

• نقره-پلی یورتان

یکی از پرکاربردترین پلیمرهای طبیعی که در صنایع مختلفی از جمله ساختمان‌سازی و ساخت وساز، حمل و نقل، صافش، بسته‌بندی، نساجی و تجهیزات زیستی، مورد استفاده قرار می‌گیرد، پلی یورتان است. آزمایش‌هایی برای مقایسه اسفنج پلی یورتان خالص و

نانونقره و پیش‌گیری کننده از تجمع نانوذرات نقره در محلول یا روی سطوح مورد استفاده قرار می‌گیرند. عملکرد پلیمرها به عنوان اتصال دهنده نانوذرات نقره که مستقیماً روی سطح پلیمر بارگذاری می‌شوند یا در محل سنتز شده، در پوشش‌های ضد میکروبی کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرها می‌توانند به عنوان بستر مناسبی برای کنترل آزادسازی نانوذرات توسط تغییر برهم‌کنش، بین پلیمرها و نانوذرات نقره و نیز همچنین غلظت نانوذرات نقره مورد استفاده قرار بگیرند. عملکردهای نامبرده، شباهت بسیاری به روش‌های ساخت پوشش‌های کامپوزیتی دارند [۱۲].

۳ پلیمرهایی با خاصیت ضد میکروبی

به‌طور گسترده، پلیمرهای حاوی گروه‌های عاملی ضد میکروبی از نظر افزایش اثربخشی برخی از عوامل ضد میکروبی موجود، به حداقل رساندن مشکلات محیطی با عوامل ضد میکروبی متداول و افزایش طول عمر این عوامل، مورد بررسی قرار گرفته شده است. از انواع پلیمرهای با خاصیت ضد میکروبی می‌توان به پلیمرهای بر پایه ترکیبات آمونیوم چهارتایی، پلیمر طبیعی کیتوسان، ترکیب زیستی پلی‌هگزانیل، ترکیبات پلیمری فورانون، پلیمرهای متصل شده به آنتی‌بیوتیک‌ها و پپتیدهای ضد میکروبی اشاره کرد. برای این پلیمرها، سازوکارهای ضد میکروبی متفاوتی بیان می‌شود. به عنوان مثال برای پلیمر طبیعی کیتوسان، دو سازوکار کلی وجود دارد:

- گروه‌های آمین، با بار مثبت می‌توانند با غشای باکتری، با بار منفی واکنش داده، باعث نشت اجزای داخل سلول باکتری شوند.
- کیتوسان می‌تواند پس از نفوذ به هسته باکتری، به «دی‌ان‌ای» متصل شده و از سنتز «ام‌آر‌ان‌ای» و سایر نوکلئوتیدها جلوگیری کند.

اگر چه این پلیمرها دارای پتانسیل بالایی برای ترکیب با نانونقره برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی پلیمر / نانونقره هستند، اما هنوز برای این کاربرد در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گرفته نشده‌اند. ترکیبی از پلیمرهای ضد میکروبی و نانونقره، با همدیگر، اثر ضد میکروبی را افزایش می‌دهند؛ هرچند به طور کلی فعالیت ضد میکروبی در پلیمر نسبت به فعالیت

داده، باعث ایجاد تأثیرات الکترونی می‌شوند که موجب افزایش واکنش دهندگی نانوذررات می‌شود. بنابراین بستگی خاصیت ضد میکروبی نانوذررات نقره به اندازه این ذرات اثبات شده است. نانوذررات نقره نسبت سطح به جرم بزرگتری نسبت به ذرات نقره در مقیاس میکرو یا حتی توده نقره دارند، بنابراین توان آزاد کردن یون‌های نقره توسط نانوذررات خیلی بیشتر از توده آن است. چندین عملکرد برای فعالیت ضد میکروبی نقره پیشنهاد شده است. برای مثال، یکی از عملکردهای ارائه شده برای خاصیت ضد میکروبی نانوذررات نقره، حمله یون‌های آن به کیلگوپروتئین لفاف و ویروس است که پس از اتصال به آن موجب مهار نفوذ ویروس در سلول‌های بدن میزبان می‌شود [۱۳]. شکل ۱، طرح‌واره عملکرد ضد میکروبی پیشنهادی نانوذررات نقره را نشان می‌دهد که طی آن نانوذررات نقره به سطح دیواره سلولی با بار منفی جذب شده، سپس آنزیم‌های سلولی را غیرفعال کرده و باعث اختلال در نفوذپذیری غشا می‌شود [۱۵]. سطح نانوذررات نقره به عنوان حاملی برای تحویل یون‌های نقره (یون کاتیون نقره به داخل ریزاندام‌واره که باعث تخریب دی‌ان‌ای می‌شود) به کار می‌روند [۲، ۱۶، ۱۷].

شناخته شده‌ترین سازوکار ضد میکروبی نانوذررات نقره، واکنش با گروه‌های تیول آنزیم سایتین باقی مانده (آزاد شده) از پروتئین‌هاست. غیرفعال‌سازی ناشی از عملکرد آنزیمی را می‌توان به عنوان جمع‌بندی بیان کرد. خاصیت بازدارندگی نانوذررات نقره، ناشی از جذب شدن آن‌ها به سطح با بار منفی دیواره سلولی باکتری‌ها، غیرفعال کردن آنزیم‌های سلولی و اختلال در نفوذپذیری غشا است [۱۵، ۱۸].

بنابراین نانوذررات نقره با ویژگی کاتالیزوری افزایش یافته می‌توانند نسبت به هم‌تای بزرگ‌تر خود بسیار سمی‌تر و واکنش‌پذیرتر باشند. نانوذررات نقره‌ای که اندازه آن‌ها کوچک‌تر از ۵ نانومتر است می‌توانند به راحتی از بدنه میکروب‌ها گذر کنند و این میکروب‌ها با استفاده از آنزیم ترانس کریپتاز خود که این آنزیم قادر به سنتز «دی‌ان‌ای» از روی «آر‌ان‌ای» است از حمله کردن نانوذررات نقره به مواد ژنتیکی جلوگیری کنند. از این رو محققان به این باور رسیده‌اند که یون‌های نقره به قطعه‌های رونویس «دی‌ان‌ای» متصل می‌شوند در حالی که آن یون‌های نقره‌ای که به ترکیبات سطحی سلول اتصال می‌یابند موجب اختلال تنفس و پیوندهای

ترکیب شده با نانوذررات نقره انجام شد که نتیجه آن اثر بسیار مطلوب ضد میکروبی اسفنجی بود که توسط غوطه‌ور شدن در محلول نانوذررات نقره، خاصیت ضد میکروب بودن را کسب کرده بود. در واقع می‌توان از این اسفنج‌ها حتی در اتاق عمل بیمارستان‌ها برای پوشش کف زمین یا دیوار، برای جلوگیری از رشد میکروب‌ها استفاده کرد. یکی دیگر از خواص جالب توجه چنین اسفنجی، این است که اگر غلظت ذرات نقره روی آن ۳۰ ppm باشد دوام ذرات روی اسفنج به حداکثر پایداری خود می‌رسد.

• نقره- پلی استر

مواد مصنوعی مانند پلی استر، معمولاً در منسوجات استفاده می‌شود. این مواد در برابر ریزاندام‌واره‌های بیماری‌زا، مقاوم نیست که همین امر، توجه دانشمندان را به افزودن خاصیت ضد میکروبی به این مواد جلب کرده است. پس از ترکیب نقره با پلی استر و انجام آزمایش کشت باکتری‌ها، کاهش ۸۴ درصدی باکتری‌ها مشاهده شد. همچنین پس از گذشت ۱ ساعت، باکتری‌ها توسط نانوکامپوزیت نقره-پلی استر از بین رفتند.

۴ روش‌های تشکیل پوشش‌های کامپوزیتی پلیمر / نانونقره

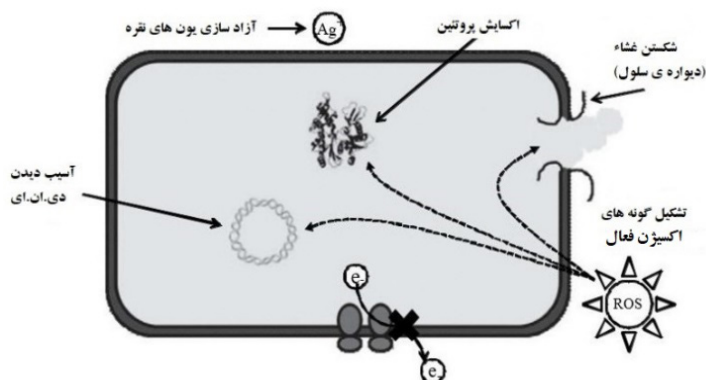
دو روش عمده برای ترکیب بسترهای پلیمری با نانوذررات نقره برای تشکیل نانوکامپوزیت استفاده می‌شود که عبارتند از:

- ابتدا نانوذررات نقره روی پلیمر سوار شده، سپس به سطح بسته‌بندی متصل می‌شوند.
- پلیمرها ابتدا روی سطح بسته‌بندی ثابت می‌شوند و سپس با نانوذررات نقره ترکیب می‌شوند.
- در هر دو مورد، اتصال موفق پلیمرها روی سطح، بسیار مهم و بحرانی است [۱۲].

۵ عملکرد ضد میکروبی نانوذررات نقره

از انواع بسته‌بندی‌های فعال می‌توان به بسته‌بندی ضد میکروبی اشاره کرد که به عنوان کاهنده، بازدارنده یا کاهش‌دهنده سرعت رشد ریزاندام‌واره‌هایی که احتمال وجودشان در ماده غذایی بسته‌بندی شده یا حتی در خود ماده سازنده بسته‌بندی زیاد است، به کار می‌روند [۱۴].

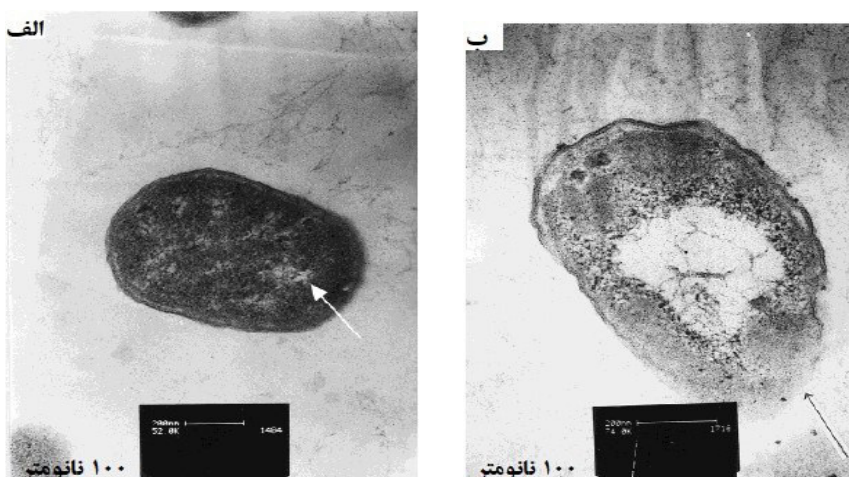
نانوذررات کوچک‌تر از ۱۰ نانومتر با باکتری‌ها واکنش



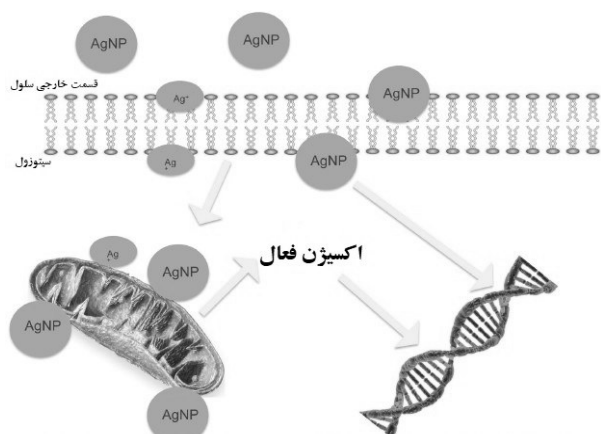
شکل ۱ طرحواره عملکرد ضد میکروبی پیشنهادی نانوذرات نقره [۱۵]

بین رفتن دیواره سلولی باکتری مورد نظر شده و باعث به هم خوردن ساختار باکتری شده است [۱۹]. مطالعاتی نیز به بررسی تأثیر نانوذرات نقره روی باکتری ای-کولای پرداخته است. به عنوان مثال شکل ۳ تعداد گروه‌های باکتری ای-کولای را به عنوان تابعی از غلظت نانوذرات نقره در صفحات غنی از مواد مغذی که برای رشد باکتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، نشان می‌دهد. این موضوع به صورت درصد تعداد گروه‌های رشد کرده روی صفحات کنترلی نقره بیان شده است [۹]. سازوکار فعالیت ضد میکروبی نانوذرات نقره تاکنون به طور کامل درک نشده است. سه سازوکار بسیار رایج عبارتند از:

آدنوزین تری فسفات (سوخت سلولی) باکتری‌ها می‌شوند [۱۹، ۲۰]. تعدادی از گزارش‌ها بیان می‌کنند که یون‌های نقره زنجیره تنفسی ریزاندام‌واره‌ها را در سیتوکروم اکسیداز و نیکوتین آمید آدنین دی نوکلئوتید - ناحیه آنزیم سوکسینات دهیدروژناز از هم دیگر جدا می‌کنند، سپس به کمپلکس آنزیم در سلول‌های باکتریایی تبدیل می‌شوند. گزارش‌های قدیمی به بازدارندگی اکسایش سوکسینات، گلیسرول، گلوکز و سایر مولکول‌های مرتبط با یون‌های نقره موجود در باکتری میله‌ای شکل گرم منفی اشرشیا کولای (ای کولای) اشاره دارند [۲۰]. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که نانوذرات نقره باعث از



شکل ۲ مقایسه قبل و بعد از مواجهه باکتری ای کولای با نانوذرات نقره الف: ساختار باکتری سالم قبل از حمله نانوذرات نقره. ب: ساختار بعد از حمله نانوذرات نقره که باعث آسیب شدید به دیواره سلولی باکتری شده است [۱۹]



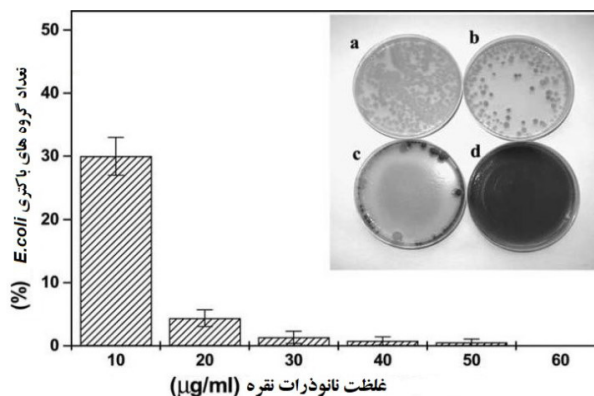
تخریب دی ان ای توسط یون نقره، نانوذررات نقره و اکسیژن فعال / تخریب میتوکندری و قطع تکثیر دی ان ای توسط نانوذررات و یون

شکل ۴ سازوکار ضد میکروبی نانوذررات نقره [۲۱]

نانوذررات نقره با یون های آن مشابه است [۲۳, ۲۲]. تعدادی از سازوکارهای واکنشی نانوذررات نقره در برابر باکتری های مشخص به طور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است [۲۱].

۶ نتیجه گیری

فناوری نانو در صنایع غذایی به ویژه بسته بندی مواد غذایی به دنبال افزایش ایمنی و سلامت مواد غذایی و همچنین کاهش هزینه ها و پسماندها نقش بسزایی دارد.



شکل ۳ تعداد کلنی های باکتری ای-کولای به عنوان تابعی از غلظت نانوذررات نقره در صفحات کشت. عکس قسمت بالایی سمت راست، نشان دهنده صفحات کشت حاوی غلظت های مختلف نانوذررات نقره است. این غلظت ها عبارتند از: (a) ۰، (b) ۱۰، (c) ۲۰، (d) ۵۰ $\mu\text{g cm}^{-3}$ [۹]

- آزادسازی آهسته یون های آزاد نقره در امتداد قطع تولید پیوندهای آدنوزین تری فسفات (سوخت سلولی) و قطع تکثیر دی ان ای (شکل ۴).
 - آسیب مستقیم نانوذررات نقره به غشای سلول
 - نانوذررات نقره و یون های نقره، تولید گونه ای از اکسیژن فعال می کنند (شکل ۵).
 مطالعات متعددی تأکید می کنند که حالت ضد میکروبی

جدول ۱ سازوکارهای واکنشی نانوذررات نقره در برابر باکتری های مختلف [۲۴]

سازوکار واکنشی	توضیحات در مورد باکتری	باکتری مورد نظر
ایجاد تغییرات در دیواره سلولی و سیتوپلاسم	از باکتری های مهم خاک	آسیتوباکتر ^۱
ایجاد تغییرات در تنفس و نفوذپذیری غشا	در روده جانوران خونگرم وجود دارد	اشریشیا کلی ^۲
ایجاد تغییرات در دیواره سلولی و سیتوپلاسم	باکتری همزیست روده انسان و سایر پستانداران	اتروکوک فکاليس ^۳
ایجاد تغییرات در غشا	یکی از باکتری های بیماری زا	کلبسیلا پنومونیه ^۴
ایجاد تغییرات ریز ساختاری، جداسازی غشای سیتوپلاسمی از دیواره سلولی	گونه ای از باکتری های بیماری زا	لیستریا مونوسیتوزنز ^۵
ایجاد تغییرات در تنفس و نفوذپذیری غشا، آسیب به سلول های باکتریایی	یکی از باکتری های بیماری زا	سودوموناس آئروژینوزا ^۶
مهار بازسازی دی ان ای های باکتری، آسیب به غشای سیتوپلاسمی، اصلاح سطح ATP داخل سلولی	در جوچه ها و تخم مرغ ها معمولاً وجود دارد	سالمونلا تیفی ^۷

و باکتری‌ها امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته که وظیفه افزایش سلامت و زمان نگهداری مواد غذایی را به خوبی انجام می‌دهد.

در کنار تمامی نانوذراتی که در بسته‌بندی مواد غذایی به کار برده می‌شوند، نانوذرات نقره اهمیت فراوانی از نظر قدرت بسیار زیاد ضد میکروبی بودن دارد. عملکرد مهارکنندگی نانوذرات نقره در برابر ویروس‌ها، قارچ‌ها

مراجع

1. Cho K. H., Park J.E., Osaka T., Park S.J., The Study of Antimicrobial Activity and Preservative Effects of Nanosilver Ingredient. *Electrochimica Acta*, 51, 956-960, **2005**.
2. Duncan T.V., Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 1-24, **2011**.
3. Kim J.S., Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3, 95-101, **2007**.
4. Samadi N., kheybari S., Hosseini S.V., Synthesis and Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction Method. *Daeu Journal of Pharmaceutical Sciences*, 18, 168, **2010**.
5. Kazlagić A., Omanović-Miklićanin E., Hamidović S., Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles. in *New Technologies, Development and Application II. Cham: Springer International Publishing*, **2020**.
6. Avella M., Vlieger J., Errico M.E., Biodegradable Starch/clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications. *Food Chemistry*, 93, 467-474, **2005**.
7. Šimon P., Chaudhr Q. y., Bakos D., Migration of Engineered Nanoparticles from Polymer Packaging to Food--a Physicochemical View. *Journal of Food & Nutrition Research*, 47, 467- 474, **2008**..
8. Fayaz A.M., Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Synergistic Effect with Antibiotics: A Study Against Gram-positive and Gram-negative Bacteria. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6,103-109, **2010**.
9. Sondi I. Salopek-Sondi B., Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E. Coli as a Model for Gram-negative Bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 177-182, **2004**..
10. Fernandez A., Picouet P., Lloret E., Reduction of the Spoilage-related Microflora in Absorbent Pads by Silver Nanotechnology During Modified Atmosphere Packaging of Beef Meat. *Journal of Food Protection*, 73, 2263-2269, **2010**.
11. Shrivastava S., Characterization of Enhanced Antibacterial Effects of Novel Silver Nanoparticles. *Nanotechnology*, 18, 225103, **2007**.
12. GuoL., Polymer/nanosilver Composite Coatings for Antibacterial Applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 69-83, **2013**.
13. Matharu R.K., Ciric L., Edirisinghe M., Nanocomposites: Suitable Alternatives as Antimicrobial Agents. *Nanotechnology*, 29, 282001, **2018**.
14. Raimondi F., Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2190-2209, **2005**.
15. Dibrov P., Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag⁺ in Vibrio Cholerae. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46,2668-2670, **2002**.
16. de Azeredo H.M., Antimicrobial Nanostructures in Food Packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 30,56-69, **2013**.
17. Morones J.R., The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, 2346- 2353., **2005**.
18. Gordon O., Silver Coordination Polymers for Prevention of Implant Infection: Thiol Interaction, Impact on Respiratory Chain Enzymes, and Hydroxyl Radical Induction. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 54,4208-4218, **2010**.
19. Feng Q., A mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus. *Journal of Biomedical Materials Research*, 52,662-668, **2000**.
20. Kumar R., Howdle S., Münstedt H., Polyamide/silver Antimicrobials: Effect of Filler Types on the Silver ion Release. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 75, 311-319, **2005**.
21. Franci G., Falanga A., Galdiero S., Palomba L., Rai M., Morelli G., Galdiero M., Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. *Molecules*, 20, 8856-8874, **2015**.
22. Korani, M., Effects of Silver Nanoparticles on Human Health. *European Journal of Nanomedicine*, 7,B51-62, 2015.
23. Inoue Y., Hoshino M., Takahashi H., Noguchi T., Murata T., Bactericidal Activity of Ag-zeolite Mediated by Reactive Oxygen Species Under Aerated Conditions. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 92,37-42, **2002**.
24. Kotsilkova R., V. Petkova, and Y. Pelovski, Thermal Analysis of Polymer-silicate Nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 591-598, **2001**.

واژه‌های کلیدی:

نانوذرات
پلیمر
ژلاتین
دارورسانی

روش‌های تولید، ویژگی‌ها، سنتز و کاربرد نانوذرات ژلاتین در دارورسانی

محمد رسولی^۱، سید مرتضی نقیب^{۲*}

۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشجوی کارشناسی ارشد گروه نانو فناوری نانو مواد

۲ تهران، دانشگاه علم و صنعت، دکترای مهندسی پزشکی (استاد)، گروه نانو فناوری

نانو مواد

چکیده ...

در میان نانوذرات پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر، پروتئین‌ها به دلیل خواص منحصر به فردشان، بیشتر مورد توجه واقع شده‌اند. یکی از مواد پروتئینی که در ساخت نانوذرات، مورد توجه قرار می‌گیرد، ژلاتین است که دارای مزایایی از جمله زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، سمیت کم‌تر و گروه‌های فعال فراوان در دسترس برای اتصال مولکول‌های هدف است. بنابراین دارای کاربردهای فراوانی در دارورسانی است.

در این بررسی به انواع نانوذرات پلیمری، ساختار ژلاتین، روش‌های سنتز نانوذرات ژلاتین و کاربرد ژلاتین در دارورسانی می‌پردازیم.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

naghieb@iust.ac.ir

۱ مقدمه

ژلاتین از مواد کلاژنی به وسیله تغییر ماهیت حرارتی مشتق شده است. عملاً، ژلاتین با آب داغی که دمای آن بالاتر از دمای حرارتی کلاژن اصلی است، استخراج می‌شود. این محصول به طور گسترده‌ای در صنایع غذایی، دارویی، زیست پزشکی، لوازم آرایشی و عکاسی کاربرد دارد. نیازهای جهانی ژلاتین برای محصولات غذایی و غیر غذایی افزایش یافته است. تحقیقات بزرگ نشان داد که حجم بازار جهانی ژلاتین در سال ۲۰۱۵ به میزان ۴۱۲،۷۰۰ تن بوده است و تقاضای افزایش مصرف مواد غذایی و نوشیدنی و دارویی براساس ویژگی‌های تثبیت کننده و ویژگی‌های مناسب آن، برای رشد بازار مداوم، انتظار می‌رود.

ژلاتین تولید شده از مواد کلاژن، عمدتاً از گوشت، پوست و استخوان خوک تولید می‌شود. به علت محدودیت آن‌ها و افزایش تقاضا از ژلاتین‌های حلال و پاک، منابع جایگزین برای تولید ژلاتین مانند ماهی، مرغ و دیگر پستانداران (شتر و بز) و غیره، توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند [۱].

منابع جدید، مانند دوزیستان نیز بوده‌اند که برای تولید ژلاتین مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲]. عملکرد و خواص ژلاتین‌های مختلف متفاوت هستند. فرایندهای تولید شامل پیش تصفیه و شرایط استخراج، صافش و خشک شدن در نظر گرفته می‌شود تا کیفیت نهایی ژلاتین را تحت تأثیر قرار دهد [۳]. با توجه به خواص مختلف مولکولی و عملکردی، ژلاتین‌های مختلف برای کاربردهای خاص با مقاصد مختلف استفاده می‌شوند.

در سال‌های اخیر توجه به سامانه‌های دارورسانی نوین، نظیر نانوداروها به منظور درمان بیماری‌ها، به طور چشمگیری افزایش داشته است. برای رساندن مقدار مناسب دارو به محل اثر و اجتناب از عوارض جانبی داروها، دنیای داروسازی به حامل‌ها و فرمول‌بندی‌های مناسبی نیاز دارد. در دنیای امروز با خیل عظیم داروهای پپتیدی و پروتئینی نو ترکیب و آنالوگ هورمون‌ها در بدن سروکار داریم که قسمت اعظم این داروها برای درمان بیماری‌های مهم و حیاتی مانند سرطان، دیابت، بیماری خود ایمنی و ... مصرف می‌شوند. بر این اساس نیاز به طراحی سامانه‌های دارورسانی جدید کاملاً ضروری به نظر می‌رسد. با سامانه‌های دارورسانی سنتی عملاً هیچ کنترلی بر روی زمان، مکان و سرعت آزادسازی

دارو وجود ندارد [۴]. با سامانه‌های دارورسانی نوین که به آن‌ها سامانه‌های دارورسانی با رهایش کنترل شده نیز گفته می‌شود قادر خواهیم بود سه حوزه سرعت، زمان و مکان آزادسازی دارو را تحت کنترل درآورده، تعیین کنیم. این روش‌های جدید، اغلب، سامانه‌های دارورسانی کنترل شده نامیده می‌شوند. در نتیجه در این بررسی نانوذرات ژلاتین را به عنوان حامل‌های دارویی مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲ تولید (ساخت محصول)

تولید ژلاتین را می‌توان به ۳ مرحله عمده تقسیم کرد: پیش تصفیه (حذف مواد غیرکلاژنی و فرایند تورم)، استخراج با آب در دمای بالا و تصفیه شدن/خشک کردن (خشک کردن هوای داغ یا خشک کردن پاششی یا خشک کردن انجمادی) [۴].

تبخیر، شفاف سازی (تصفیه)، ضد عفونی کردن (فقط برای ژلاتین ماهی) و سترون کردن می‌تواند قبل از خشک شدن به عنوان گام‌های انتخابی انجام شود. این امر بستگی به نوع مواد و مشخصات محصولات نهایی دارد. حذف مواد غیرکلاژنی، از جمله پروتئین غیرکلاژنی، چربی و مواد معدنی، به منظور افزایش بهره‌وری استخراج و خلوص ژلاتین است. پروتئین‌های غیرکلاژنی به طور کلی با محلول قلیایی مانند هیدروکسید سدیم، حذف می‌شوند؛ در حالی که چربی و مواد معدنی به ترتیب با حلال غیرقطبی و EDTA / HCl حذف می‌شوند.

فرایند افزایش حجم ژلاتین (تورم) با فرایندهای اسیدی یا قلیایی بر اساس پیچیدگی موجود در مواد آن، صورت می‌گیرد.

فرایندهای اسیدی و قلیایی به ترتیب برای مواد با درجه پایین و درجه بالا با استفاده از پیوندهای عرضی (X-link) انجام می‌شود. ژلاتین به دست آمده توسط فرایندهای اسیدی ژلاتین نوع A نامیده می‌شود، در حالی که ژلاتین نوع B از فرایندهای قلیایی بدست می‌آید [۵].

برای تزریق اسید، معمولاً از اسید آلی، به ویژه اسیداستیک استفاده می‌شود، در حالی که برای تزریق ماده قلیایی از هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید کلسیم استفاده می‌شود. استخراج ژلاتین از مواد پیش پردازش شده انجام می‌شود که در آن آب داغ برای از بین بردن تثبیت پیوند هیدروژنی استفاده می‌شود و از پیوند سه گانه

۲-۳ ترکیبات اسید آمینه

ترکیبات اسید آمینه ژلاتین با گونه های حیوانی، عملیات مقدماتی و فرایندهای استخراج متفاوت است. مقدار اسیدآسپارتیک و اسیدگلوتامیک در ژلاتین نوع B بالاتر از ژلاتین نوع A است [۱۵].

به طور کلی، ژلاتین شباهت ترکیب آمینواسید به کلاژن را نشان می دهد. ژلاتین شامل گلیسین (۳۳٪)، پرولین (۱۲٪)، آلانین (۱۱٪) و هیدروکسی پرولین (۱۰٪) مانند اسید آمینه اصلی، اما دارای محتوای کم هیستیدین، متیونین و تیروزین است [۱۶]. پرولین و هیدروکسی پرولین که به اصطلاح اسید آمینو نامیده می شوند، نقش مهمی در خواص ژل، به خصوص، خاصیت رئولوژی و قدرت ژل دارد. محتوای اسید ادموئین ژلاتین در میان گونه های حیوانی متفاوت و وابسته به زیست گاه طبیعی آن ها است.

۳-۳ توزیع وزن مولکولی

ژلاتین، مخلوط پلی پپتید ناهمگن، زنجیره آلفا (تک زنجیره ای)، زنجیره بتا (دو زنجیره ای پیوند عرضی کووالانسی زنجیره a) است [۱۷]. آب کافت ژلاتین باعث می شود اجزای آن به روش القای الکتریکی، توسط شرایط سخت استخراج، پپتیدهایی با وزن مولکولی بین ۱۵ تا ۴۰۰ کیلو دالتون را تشکیل دهند.

تورم و پارگی پیوندهای داخلی و بین مولکولی می تواند باعث تخریب این مولکول ها شود؛ به ویژه هنگامی که استخراج در دمای بالا انجام می شود [۱۸]. تخریب این اجزا، به ویژه یک جزء، تأثیرات منفی بر خواص ژله ای ژلاتین ایجاد می کند. بنابراین، جزء آلفای ژلاتین برای پایداری آن باید حفظ شود [۱۹]. به طور کلی، ژلاتین با دمای بالاتر با طول زنجیره کوتاه تر استخراج می شود که در مقایسه با آنچه که از فرایند خفیف تر به دست می آید، دارای بازده بالاتری است، اما کم ترین خاصیت ژله ای را دارد.

۴-۳ عملکردها

خواص عملکردی ژلاتین را می توان به دو گروه تقسیم کرد. گروه اول قابلیت های مرتبط با سطح یا رفتار بین دو سطح، مانند تشکیل امولسیون، کف و غشا است. گروه دوم عملکرد مربوط به خواص ژل سازی است [۲۰].

برای کلاژن اصلی استفاده می شود.

در طول انتقال کلاژن به ژلاتین، پیوندهای غیر کووالانسی همراه با برخی از پیوندهای بین مولکولی شکسته می شوند و چندین پیوند پپتیدی جدا می شود [۶]. دما تأثیر عمیقی در خاصیت مولکولی دارد.

گرمای بیش از حد بر ژلاتین، باعث کاهش طول زنجیره ژلاتین و همچنین تأثیر منفی بر روی پیوندهای آن می شود [۷].

برای افزایش بهره وری استخراج، به خصوص از فلس و استخوان ماهی، نمک زدایی باید اجرا شود [۸]. علاوه بر این، فراصوت یا میدان الکتریکی پالس می تواند برای افزایش عملکرد به کار گرفته شود [۹]. روش های فوق می توانند عوامل مختل کننده تولید را خنثی کنند. در نتیجه، ژلاتین می تواند بیش تر از مواد اولیه آزاد شود [۱۰]. صافش و تصفیه برای ایجاد ژلاتین با وضوح مورد نظر، ضروری است. محلول ژلاتین با خاک دیاتومه (خاک تولید شده از نوعی جلبک تک سلولی) یا کربن فعال، به عمل می آید [۱۱]. پس از آن، محلول ژلاتین خشک می شود. به طور کلی، روش خشک کردن و شرایط مورد استفاده بر روی خصوصیات و خواص ژلاتین تأثیرگذار است [۱۲]. خشک کردن پاششی (Spray Drying) وسیله مناسبی برای کاهش بوی ژلاتین ماهی از طریق تبخیر فرار است که موجب کاهش بوی بد می شود [۱۳].

۳ خصوصیات ژلاتین

عوامل درونی و بیرونی شامل ایزوالکتریک، ترکیبات آمینواسید و توزیع وزن مولکولی و غیره به عنوان عوامل تعیین کننده خواص عملکردی و کاربردی ژلاتین در نظر گرفته می شود.

۳-۱ نقطه ایزوالکتریک (هم برق) (PI)

با توجه به فرایند پیش درمانی (گام تورم)، ژلاتین ها دارای PI های مختلف هستند. ژلاتین نوع A دارای PI با محدوده ۶-۹، در حالی که PI ژلاتین نوع B از ۴/۸ تا ۵/۲ است [۱۴]. به علت وجود PI بالاتر در ژلاتین نوع A آب کافت محدود در زنجیره جانبی آسپاراژین و گلوتامین وجود دارد، در حالی که زنجیره جانبی این اسیدهای آمینه به راحتی به اسیدآسپارتیک و گلوتامیک، آب کافت می شود و منجر به کاهش PI ژلاتین نوع B می شود [۱۵].

۳-۶ تشکیل پوسته (غشا)

ژلاتین پروتئینی است که برای پوشش و پوسته‌های خوراکی استفاده شده است. پوسته ژلاتین به‌طور کلی خواص مکانیکی خوبی دارد با خواص سد اکسیژن عالی، اما هنوز هم جذب آب بالا است. ژلاتین براساس پوسته آماده تورم، تا اندازه‌ای با تماس با سطح مرطوب، حل یا تجزیه می‌شود [۲۱]. برای حل این مشکل، ژلاتین بر اساس پوسته با ترکیب با مواد مختلف مانند ترکیب فنلی به‌عنوان پروتئین پیوند عرضی و غیره است. نرم شدگی آب‌گریزی و عامل فعال سطح انتخاب شده برای تأثیر بر مقاومت در برابر آب از طریق افزایش ویژگی آب‌گریزی، از مولکول‌های ژلاتین استفاده می‌شود، پوسته ژلاتین از ماهی‌های آب گرم، کنش و کشش قابل مقایسه‌ای را نسبت به ژلاتین گاو و خوک داشت [۲۲].

۳-۷ ویژگی‌های میان سطحی

ژلاتین، عامل فعال سطحی است که می‌تواند به‌عنوان عوامل امولسیون و فوم (کف) در برنامه‌های غذایی و غیرغذایی عمل کند. امولسیون، پراکندگی یا تعلیق دو مایع مخلوط‌نشده است، در حالی که فوم (کف)، فاز گازی است که در مایع پخش می‌شود. قسمت‌های آب‌گریز یا باقی‌مانده‌های ژلاتین در زنجیره پپتیدی مسئولیت خواص امولسیون و کف‌سازی آن را بر عهده دارند [۲۳]. غلظت ژلاتین بر خواص میان‌سطحی اثر می‌گذارد، اما این خواص نیز توسط منبع ژلاتین کنترل می‌شود. این‌ها روش‌های توزیع وزن مولکولی و محیط امولسیون (pH، دما و نمک) و آماده‌سازی فوم (کف) است. افزایش غلظت ژلاتین موجب کاهش توانایی امولسیون، اما افزایش پایداری امولسیون، موجب توانایی فوم و ثبات آن می‌شود [۲۲]. ژلاتین گوساله توانایی امولسیون و پایداری امولسیون بهتری نسبت به ژلاتین پای اردک دارد. ژلاتین گربه‌ماهی، پایداری امولسیون بهتری دارد، درحالی‌که پایداری امولسیون ضعیف‌تری را نشان داد. ژلاتین حاوی پپتید با وزن مولکولی بالاتری است که تمایل به امولسیون بهتر دارد [۲۲]. اصلاح ژلاتین با استفاده از اسیدتانیک اکسید می‌تواند ثبات امولسیون را افزایش دهد [۲۳]. علاوه بر این، ژلاتین با اسیدلینولئیک اکسید اصلاح شده، خواص امولسیون و کف‌سازی بهتری دارد. [۲۴].

ژلاتین می‌تواند به‌عنوان عامل ژله‌ای یا کشسان استفاده شود و ثبات را برای محصولات غذایی فراهم کند. ژلاتین می‌تواند به‌عنوان پوشش و بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر خوراکی به‌کار گرفته شود و به‌علت توانایی تشکیل غشا از انتقال نور و اکسیژن به تولیدات کشاورزی یا غذاها در طول ذخیره‌سازی، ممانعت کند [۲۱].

۳-۵ خواص ژلینگ (ژله‌ای کردن)

خواص ژله‌ای ژلاتین، از جمله مقاومت ژل و دمای ذوب تنظیم شده به وسیله تحلیل بافت و رئومتر (دستگاهی برای خواص گرانش و کشسان الاستومرها)، به ترتیب شاخص‌هایی است که کاربرد آن را تعیین می‌کند. استحکام یا ارزش ژل که با توجه به روش استاندارد آن تعیین می‌شود (BSI, ۱۹۷۵) مهم‌ترین ویژگی برای رتبه‌بندی کیفیت ژلاتین است [۲۰ و ۲۱]. ژلاتین تجاری دارای مقادیر بلوم از ۵۰ تا ۳۰۰ گرم است که به‌عنوان بلوم کم (۱۵۰ گرم)، بلوم متوسط (۱۵۰-۲۰۰ گرم) و بلوم بالا (۲۲۰ گرم) طبقه‌بندی می‌شود [۲۱]. ژلاتین بلوم بالا به‌طور کلی نیاز به مقدار کم‌تر ژلاتین برای رسیدن به مقاومت ژل مورد نظر در محصول نهایی، در مقایسه با ژلاتین بلوم کم است. درجه حرارت تنظیم و ذوب شدن مورد نیاز برای انتقال فاز از مایع به جامد و جامد به مایع ژلاتین است. ژل ژلاتین عمدتاً توسط پیوند هیدروژنی تثبیت شده است. آب‌گریزی و تعامل یونی نیز در ژل شدن دخیل هستند [۲۰]. خواص توسط منبع، عملیات مقدماتی، شرایط استخراج و پروتئاز درون مواد موجود در مواد خام، اداره می‌شود. همچنین، غلظت ژلاتین، دما و زمان برای ساخت ژل بر خصوصیات ژلاتین تأثیر می‌گذارد. زنجیره‌های آلفا و بتای ژلاتین به دلیل خواص ژله‌ای ضعیف، تخریب بیشتری نسبت به سایر نواحی آن نشان می‌دهند. به‌طور کلی، ژلاتین ماهی، به ویژه از ماهی‌های آب سرد، ژله‌های ضعیف‌تری نسبت به خواص ژلاتین پستانداران دارد زیرا مقدار کم‌تری اسیدهای آمینه دارد. ژلاتین از برخی از ماهی‌های آب گرم دارای املاح ژله مشابه با همتایان پستاندار است. ویژگی ژلاتین ماهی بستگی به توزیع وزن مولکولی دارد که تحت شرایط عملیات مقدماتی و استخراج قرار می‌گیرد [۲۱].

۴ برنامه های کاربردی

کاربردی مانند سس، سوپ، محصول یخ زده، پوشش خوراکی و ژلاتین آب کافتی (جدول ۱).

بلوم کم ژلاتین ماهی آب سرد را، می توان استخراج و از آن برای جلوگیری از چسبندگی محصولات یخ زده استفاده کرد. شیرینی هایی مانند پاستیل خرسی حاوی درصد نسبتاً بالایی از ژلاتین هستند. این آب نبات ها به آرامی حل می شود. ژلاتین در مخلوط تورمی (پف شونده، ازدیاد) مانند مارشمالوها استفاده می شود. کف را از طریق ژله سازی تنظیم می کند و از بلور شدن قند جلوگیری می کند [۲۵].

ژلاتین به طور گسترده ای در بستنی به عنوان تثبیت کننده با آب استفاده می شود، در تشکیل شبکه ژل در دمای پایین و همچنین کاهش بلورینگی یخ استفاده می شود. اضافه کردن ژلاتین در ماست می تواند باعث کاهش چسبندگی شود و ثبات ماست را بهبود می بخشد [۱۹].

اضافه کردن ژلاتین ۰/۴% (w/v) با درجه ۲۴۶ گرم در ماست ذرت به محصول با پذیرش خوب تبدیل شد.

ژلاتین به طور گسترده ای در محصولات غذایی و غیر غذایی مورد استفاده قرار گرفته است. در کاربردهای غذایی، ژلاتین به عنوان افزودنی مواد غذایی به شکل تثبیت کننده، ضخیم کننده، عامل ژل سازی، پوسته، عامل پف کردن (ازدیاد)، عامل تصفیه کننده و غیره استفاده می شود. همچنین ژلاتین را می توان در صنایع لوازم آرایشی و بهداشتی (شامپو، تهویه هوا، رژ لب و لاک ناخن) و صنعت عکاسی (ترکیب منحصربه فرد از ژل-سازی و فعالیت سطح برای تعلیق ذرات از کلرید نقره) به کار برد [۲۴].

خصوصیات منحصربه فرد ژلاتین تولید مولکول مذاب در دهان و تشکیل ژل مقاوم در برابر حرارت است. علاوه بر این، دارای حلالیت بالا در محدوده pH گسترده است. برنامه های کاربردی ژلاتین را می توان به ۵ گروه تقسیم کرد: دسرهای قنادی و ژله، محصولات لبنی، محصولات گوشتی، نوشیدنی ها و سایر برنامه های

جدول ۱ استفاده از ژلاتین با مقادیر و ویژگی های مختلف و عملکردها در غذاهای مختلف [۲۴].

مشخصات	محصول	مقدار درجه بندی (g)	گروه های محصولات
غلظت کننده عامل تورم (ازدیاد) عامل تورم (ازدیاد) عامل تورم (ازدیاد) غلظت کننده محافظ کلوئیدی - چسبنده	صمغ مارشمالو بادام عسلی شیفان (نوعی کیک) پودینگ (نوعی دسر) دسر یخ زده	۵۰ - ۳۰۰	شیرینی جات
تثبیت کننده تثبیت کننده عامل تورم، امولسون کننده محافظ کلوئیدی - چسبنده عامل پیوندی	ماست پنیر خامه ای خامه ی پف کرده (تورم) بستی پنیر	۱۵۰ - ۲۵۰	فراورده های لبنی
عامل پیوندی عامل پیوندی زل سازنده - آب دارنده	رول گوشت گوشت کنسرو شده سوسیس	۱۷۵ - ۲۷۵	محصولات گوشتی
عامل تصفیه عامل تصفیه عامل تصفیه غلظت کننده	آبجو شراب آب میوه مخلوط نوشیدنی	۱۰۰ - ۲۰۰	نوشیدنی هوا
غلظت کننده سازنده پوسته فراپند کمک / مواد	آبگوشت، سس، سوپ پوشش خوراکی برای میوه و گوشت ریز پوشینه سازی (رنگ، طعم، روغن، ویتامین)		دیگران

میکرو حامل در مواد زیستی دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به ویژگی‌های ژله‌ای، می‌توان آن را به عنوان عنصر مهمی برای کپسول نرم و سخت استفاده کرد. ژلاتین می‌تواند در دستگاه گوارش انسان ذوب شود و داروهای حاوی آن می‌توانند آزاد شوند و به هدف مورد نظر برسند [۲۶].

ژلاتین برای تولید مواد زیست پزشکی، مانند دریچه قلب، مهندسی بافت قلبی، پوست مصنوعی، روده کوچک، کبد، پانسمان زخم، بازسازی عصب، رگ‌های خونی، جایگزین استخوان، غضروف، لنزهای تماسی، جایگزین‌های پلازما و غیره استفاده می‌شود [۲۷].

۵ گونه‌شناسی ژلاتین

گرچه ژلاتین عنصری است که معمولاً در بسیاری از کاربردها استفاده می‌شود، نگرانی عمده برخی از گروه‌های مصرف‌کننده مرتبط با عمل و باور مذهبی است. مواد اولیه و فرایند مورد استفاده برای ژلاتین باید مورد تأیید قرار گیرد. برای مثال، ژلاتین حلال (پاک از نظر مذهبی) و محصولات آن باید بر روی بسته‌بندی، برچسب‌گذاری شوند. علاوه بر این، برخی از مصرف‌کنندگان به مواد غذایی حاوی ژلاتین پستانداران و ماهی حساسیت دارند [۲۶]. بنابراین، نوع ژلاتین بارگذاری شده در محصول لازم است تعیین شود. بسیاری از محققان روش‌های تحلیلی مانند رسوب شیمیایی، طیف‌نگاری فروسرخ تبدیل فوریه، NanoUPLC-ESI-Q-TOF-MSE، واکنش زنجیره‌ای پلیمرز (PCR)، تجزیه و تحلیل الکتروفورز، سوانگاری مایع با عملکرد بالا، طیف‌سنج جرمی آنزیم (ELIAS) را برای تشخیص وجود گونه‌های اصلی ژلاتین پیشنهاد کرده‌اند [۲۸].

این روش‌ها از مزایا و محدودیت‌های مختلفی برخوردار است. برای انتخاب هر روش برای تشخیص ژلاتین و شناسایی آن باید مشخصات، حساسیت، دقت، سرعت، سادگی و هزینه مورد توجه قرار گیرد. توسعه روش سریع و دقیق برای تعیین منبع ژلاتین در مواد غذایی و دارویی هنوز مورد نیاز است.

۶ دیگر منابع تولید ژلاتین

اکثر مواد اولیه برای تولید ژل از کشتار حیوانات و یا فرایند تولید مواد غذایی حیوانی است. مواد اولیه اصلی تولید ژلاتین عموماً از استخوان یا پوست گوساله

چسبندگی این ژل می‌تواند بدون ایجاد ساختار متراکم و فشرده کاهش یابد. ژلاتین برای استفاده از ژله‌ای‌ها، سس، رول مرغ، گوشت خوک کنسرو شده و محصولات گوشتی استفاده می‌شود. ژلاتین توانایی جذب آب گوشت را دارد و به عنوان گیرنده عمل می‌کند. سطح استفاده معمولی از ۱٪ تا ۵٪ است که بسته به نوع گوشت، محیط آبی، درجه ژلاتین و بافت مورد نیاز در محصول نهایی است [۲۵].

ژلاتین می‌تواند به عنوان عامل تصفیه‌کننده در آبجو و آب سیب استفاده شود [۲۲]. ژلاتین در شکل آب کافتی آن که معمولاً از آب کافت آنزیمی به دست می‌آید، مورد توجه مصرف‌کنندگان است. آب کافت ژلاتین، به طور کلی به عنوان "کلاژن آب کافت شده" در چند غذای رژیمی و نوشیدنی تقویت شده، شناخته شده است. کلاژن آب کافت شده، قابلیت هضم و فعالیت زیستی بالایی دارد. از جمله فعالیت ضد اکسایشی، فعالیت مهارکننده ACE، فعالیت مهارکننده اکسایش LDL کلسترول انسان، فعالیت مهارکننده دیپتیدیل پپتیداز (DPP-IV)، فعالیت ضد میکروبی، ظرفیت اتصال مواد معدنی، اثر کاهش چربی و فعالیت ایمنی است. این فعالیت‌های زیستی بستگی به نوع و مقدار آنزیم مورد استفاده، ترکیب اسید آمینه و توالی و اندازه پپتید دارد [۲۶].

مهم‌تر از همه، تأثیرات مثبت بر روی تغذیه پوست، توجهات را جلب می‌کند؛ زیرا می‌تواند باعث تولید کلاژن و همچنین کاهش کلاژن از طریق مهار متالوپروتئاز شود. مصرف روزانه کلاژن آب کافت شده بر روی پروتئین‌های منشأ پوست خارج از سلول‌های موش ویستار نر می‌تواند محتوای کلاژن نوع I و IV آن‌ها را افزایش دهد. سلامت استخوان یا مفصل نیز با مصرف کلاژن آب کافت شده بهبود می‌یابد [۲۵].

از جنبه مطالعات بالینی در بیماران مبتلا به آرتروز یا فرسایش زانو، تجویز ۱۰ گرم کلاژن آب کافت شده به مدت ۲ ماه می‌تواند درد در بیماران مبتلا به آرتروز زانو یا ران را با افزایش سنتز کلاژن در مفصل و غضروف کاهش دهد. همچنین مصرف کلاژن آب کافت شده اثر مهمی در مهار شکستگی کلاژن استخوان در بیماران مبتلا به پوکی استخوان داشت [۲۶].

در برنامه‌های کاربردی دارویی و زیست پزشکی، ژلاتین به عنوان عنصری برای پانسمان زخم، سامانه‌های تحویل دارو (کپسول نرم و سخت)، پوشش سلولی تعاملی یا

در بدن فراهم کند. ۲) باید غیر سمی و غیر ایمنی زایی باشد و محصولات تخریب آن نیز، در صورت وجود، غیر سمی باشند. ۳) باید بتواند در قالب نانوذرات پلیمری با خواص مناسب و با توجه به هدف دارویی خاص طراحی شود. جدول ۲ فهرست پلیمرهایی را که در طول دهه گذشته، به طور گسترده در ترکیب نانوحامل ها مورد استفاده قرار گرفته است نشان می دهد.

به طور کلی، نانوذرات پلیمری سامانه های جامد کلونیدی هستند که دارو در آن ها به صورت فیزیکی پخش یا حل شده، یا به صورت شیمیایی به زنجیر اصلی پلیمری آن ها متصل می شود. اغلب نانوذرات پلیمری، از هسته آب گریز حاوی دارو و لایه ای آب دوست بر روی سطح تشکیل می شوند که همین ساختار باعث پایداری آن ها در محیط آبی می شود [۳۱]. بر اساس ویژگی های ساختاری، نانوذرات پلیمری به دو دسته نانوکپسول و نانوکره تقسیم می شوند. نانوکره ها سامانه هایی هستند که دارو داخل زنجیره های پلیمری آن ها پراکنده می شود و عمدتاً به شکل توده جامد هستند. در مقابل، نانوکپسول ها سامانه هایی مخزنی هستند که فضای درون آن ها را مایع حاوی دارو اشغال کرده است (محلول آبی یا چربی دوست) و پیرامون آن ها توسط غشای پلیمری پیوسته احاطه می شود. در فرمول بندی نانوکپسول های اولیه، هسته تشکیل دهنده، روغنی بوده، تنها امکان حمل داروهای محلول در چربی را فراهم می کرد. پس از آن نانوکپسول های متشکل از هسته های آبی که قادر به بارگذاری ترکیبات محلول در آب هستند، توسعه یافتند. به همین دلیل نانوکپسول ها به عنوان سامانه مخزنی در نظر گرفته می شوند (شکل ۱) [۱۷]. از مزایای استفاده از نانوذرات پلیمری، می توان به توانایی ترکیب داروهای آب گریز در غلظت هایی بیشتر از حلالیت آن ها در آب اشاره کرد. همچنین می توان سطح نانوذرات پلیمری را به شیوه های مختلف اصلاح کرد و زمان گردش آن ها در خون یا رهایش دارو را تا حد زیادی تغییر داد [۱۷-۱۹].

۷-۱ نانوذرات ژلاتین

ژلاتین نوعی ماده پلی آمفولیت متشکل از بخش های آنیونی و کاتیونی و همچنین گروه های آب گریز است. مولکول ژلاتین دارای حدود ۱۳ درصد بار مثبت (لازین و آرژنین)، حدود ۱۲ درصد بار منفی (لوسین، ایزولوسین، متیونین و والین) است و گلايسين، پرولين و هیدروپرولین

و خوک هستند که به ترتیب تقریباً ۴۶٪ و ۵۲٪ از تقاضای جهانی است. مواد اولیه از پستانداران دیگر مانند پوست بز و استخوان شتر به عنوان منابع محتمل و مستعد برای تولید ژلاتین ثابت شده اند [۲۹].

پوست ماهی، استخوان و فلس و غیره، به دست آمده از پردازش ماهی، به طور گسترده ای برای تولید ژلاتین و مشتقات آن استفاده می شود. این مواد خام، فراوان و ارزان هستند. علاوه بر این، ژلاتین از سایر قسمت های ماهی نیز مانند سر و کیسه هوایی (کیسه ای مملو از گاز) آن تولید می شود [۲۸].

با این وجود، ژلاتین ماهی، به ویژه ژلاتین حاصل از پوست آن، دارای بوی ماهی است و در نتیجه باعث محدود کردن کاربرد آن می شود. بوی ماهی در ژلاتین ماهی می تواند با استفاده از روش های مختلف مانند پیش آماده سازی، خشک شدن و خشک شدن پاششی تحت شرایط مناسب کاهش یابد. در مقابل، ژلاتین از فلس ماهی دارای بوی کم تری است، اما بازده آن بسیار کم است. به غیر از مواد کلاژنیک گوساله و خوک و ماهی، پرندگان و دوزیستان نیز برای تولید ژلاتین استفاده می شوند [۳۰].

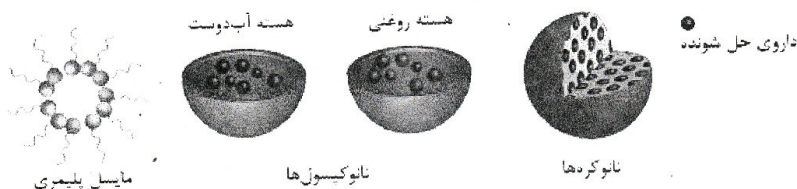
پای مرغ و اردک و سر مرغ و بوقلمون که از کشتار یا پانسما حاصل می شود می تواند به عنوان مواد اولیه جایگزین برای تولید ژلاتین بدون انتقال BSE استفاده شود، اما آنفولانزای مرغی همچنان نگران کننده است. خواص ژلاتین حاصل از این مواد، مشابه با ژلاتین حاصل از پستانداران است. با این حال، عملکرد آن ها در مقایسه با منابع دیگر بسیار پایین است [۳۰]. علاوه بر این، پوست قورباغه هم برای تولید ژلاتین مورد استفاده قرار می گیرد [۲۹ و ۳۰].

۷ انواع نانوذرات پلیمری

حامل های پلیمری، به دلیل عملکردهای چندگانه و توانایی عامل دار شدن، در چند دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. با توجه به شیمی پلیمرها، تنها تعداد محدودی از آن ها می توانند در ساخت نانوذرات و انتقال دارو در داخل بدن به شکل موثر مورد استفاده قرار گیرند. باید در نظر داشت که پلیمر مناسب باید دارای چند ویژگی باشد. ۱) باید زیست تخریب پذیر بوده و پس از یک دوره کوتاه از بدن حذف شود و امکان استفاده مجدد را بدون هیچگونه خطر تجمع

جدول ۲ پلیمرهای مورد استفاده در طراحی نانوذرات پلیمری [۲۹].

نام پلیمر و علامت اختصاری آن	مواد
پلی لاکتیک اسید (PLA) پلی گلایکولیک اسید (PGA) پلی کاپرولاکتون (PCL) پلی ایزوبوتیل سیانوآکریلات (PICBA) پلی n بوتیل سیانوآکریلات (PBCA) پلی آکریلات و پلی متاکریلات	پلیمرهای مصنوعی
کتوسان آلژینات ژلاتین آلبومین	پلیمرهای طبیعی
پلی لاکتیک - پلی اتیلن گلیکول (PLA-PEG) پلی لاکتیک کو گلایکولیک - پلی اتیلن گلیکول (PLGA-PEG) پلی کاپرولاکتون - پلی اتیلن گلیکول (PCL-PEG)	کوپلیمر
داکستران پلورونیک F68 پلی وینیل الکل توبین 120 و توبین 280	پایدار کننده‌های کلونیدی



شکل ۱ انواع نانوذرات پلیمری [۱۷].

شمار می‌آید. در واقع، با انتخاب فرایندهای مناسب تهیه اسیدی یا قلیایی، می‌توان نقطه ایزوالکتریک ژلاتین را به گونه‌ای تنظیم کرد که بسته به خواص الکترواستاتیک، مولکول‌های زیستی باردار، حداکثر میزان بارگذاری را در آن داشته باشند. علاوه بر این چون سرعت رهایش دارو از سامانه ژلاتینی به تخریب حامل بستگی دارد؛ لذا می‌توان این مسئله را به کمک تغییر وزن مولکولی یا ایجاد اتصالات عرضی تعدیل کرد و بارگذاری و رهایش دارو را به صورت مستقل بهینه کرد. به همین دلیل ژلاتین به عنوان حاملی تطبیق پذیر برای رهایش طیف گسترده‌ای از داروها استفاده شده است [۲۹].

مابقی زنجیره را تشکیل می‌دهند. ژلاتین به عنوان پروتئین طبیعی مشتق شده از آب کافت کلاژن، در محیط فیزیولوژیک بسیار زیست‌سازگار و زیست‌تخریب پذیر است [۲۸]. اگرچه این ماده عمدتاً از بافت بدن پستانداران به دست می‌آید، با این وجود آنتی ژنیسیته کمی داشته و محصولات متابولیکی ناشی از تخریب آن بی‌ضرر هستند. به منظور پیشگیری از انتقال بیماری‌های عفونی، مهندسی پروتئین و ژنتیک، دست به تولید ژلاتین نوترکیب انسانی زده است. حضور ترتیب‌های آمینواسیدی نظیر Arg-Gly-Asp (آرژنین - گلايسين - آسپارژین) در ساختار ژلاتین، مزیتی برای عملکرد زیستی آن نسبت به پلیمرهای مصنوعی به

۲-۲-۷ روش های تهیه نانوذرات ژلاتینی

۲-۲-۷-۱ حلال زدایی

روش حلال زدایی، شامل افزودن عامل حلال زدا (نظیر الکل یا استون) به محلول آبی ژلاتین به منظور آب زدایی مولکول های ژلاتینی و در نتیجه تغییر صورت بندی از حالت کشیده به شکل ماریچ است. در مرحله بعد به منظور استحکام بخشیدن به ذرات اولیه، ایجاد اتصالات عرضی الزامی است. ذرات تهیه شده به دلیل ناهمگونی در وزن مولکولی ژلاتین، از نظر اندازه، ذراتی بزرگ با محدوده اندازه ذرات گسترده به شمار می آیند. ایجاد اتصالات عرضی می تواند این ذرات را کوچک تر و یکنواخت تر کند. در مرحله اول حلال زدایی، ژلاتین با وزن مولکولی کم را از زنجیره های ژلاتینی سنگین تر جدا کرد. با این وجود، روش حلال زدایی دارای دو اشکال عمده است که عبارتند از استفاده از حلال های آلی و استفاده از اتصال دهنده های عرضی سمی [۲۷].

اضافه می شود و به صورت امولسیون در می آید. سپس این امولسیون تا دمای ۵ درجه سانتی گراد سرد شده و طی این مرحله نانوذرات ژلاتینی حاوی دارو شکل می گیرند [۲۹].

۲-۲-۷-۴ روش نانو هم رسوبی

در روش نانو هم رسوبی، آب به عنوان فاز حلال (شامل ژلاتین و دارو) به آهستگی به اتانول که فاز غیرحلال حاوی پولوگزامر است (به عنوان تثبیت کننده) اضافه می شود و پس از آن نیز از عوامل اتصال دهنده عرضی استفاده می شود. پس از ایجاد تلاطم سطحی، به دلیل عدم امتزاج دو فاز، پراکنندگی گسترده ای روی سطح مشاهده می شود و در نهایت نیز ذرات نانومتری از فصل مشترک آن دو شکل می گیرد. از جمله مزایای روش هم رسوبی می توان به سادگی و سریع بودن آن اشاره کرد [۲۷].

۸ کاربرد نانوذرات ژلاتین در زمینه رهایش دارو

نانوذرات ژلاتینی، به منظور افزایش تأثیرگذاری دارو و رهایش کنترل شده و هدفمند آن و همچنین به منظور کاهش سمیت ناشی از دارو، تاکنون به صورت وسیعی در رهایش داروهای ضدسرطانی آب دوست و آب گریز نظیر متوترکسات، سیتارابین، کامپوتسین، کورکومین، سیکلوهگزیمید و دوکسوروبیسین استفاده شده اند. مزیت استفاده از ژلاتین به عنوان حامل داروی ضدسرطان در سمیت کم، روش تهیه ساده و قیمت پایین آن است. مزیت مهم دیگر نانوذرات ژلاتینی این است که قادرند به منظور رهایش داروی ضدسرطانی، حتی در دوزهای پایین و دفعات مصرف کم، با غلظت موضعی بالا، برای مدت زمان کافی در ناحیه تومور باقی بمانند. در پژوهشی مشخص شد که پکلیتاکسل بارگذاری شده در نانوذرات ژلاتینی نسبت به فرمول بندی تجاری آن، حدود ۲/۶ برابر غلظت بیشتری در بافت تومور مthane سگ دارد [۲۸].

با توجه به این مسئله که ژلاتین از کلاژن مشتق می شود و کلاژن به عنوان ماده ای ضروری در چشم حضور دارد. از ژلاتین به طور گسترده ای برای کپسوله کردن داروهای آب گریز (پیلوکارپین هیدروکلراید) و آب دوست (هیدروکورتیزون) در کاربردهای موضعی چشمی استفاده شده است [۲۹].

۲-۲-۷-۲ کوآسرواسیون

کوآسرواسیون فرایندی است که طی آن محلول همگن حاوی مولکول های باردار، تحت جدایش فاز مایع - مایع قرار می گیرد و باعث به وجود آمدن فازی متراکم و غنی از پلیمر در پایین و محلول شفاف و رقیق در بالا می شود. معمولاً افزودن نمک طبیعی یا الکل، فرایند کوآسرواسیون را بهبود داده و منجر به تشکیل نانوذرات مورد نظر می شود [۲۸].

۲-۲-۷-۳ تبخیر حلال - امولسیون

در این روش، نانوذرات ژلاتینی (۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر) از طریق تبخیر حلال و بر اساس امولسیون آب در روغن تهیه می شوند. فاز آبی که حاوی ژلاتین و دارو است به کمک تکان های شدید با فازی روغنی (همچون محلول آلی پلی متیل متاکریلات یا روغن پارافین) ترکیب می شود و اتصال عرضی در آن ایجاد می شود. اخیراً روش امولسیون جدید آب در آب، برای آماده سازی نانوذرات ژلاتینی و حمل و بارگذاری داروی انسولین تحت شرایط طبیعی مورد استفاده قرار گرفته، توانسته زیست فعالی انسولین را حفظ کند به طور خلاصه، در این روش محلول ژلاتینی حاوی انسولین، تحت هم زدن شدید، قطره قطره به محلول پلوگزامر (پلیمر تمیز کننده)

همچنین ثابت شده است که نانوذرات ژلاتینی می‌توانند حامل‌های نویدبخشی برای انتقال موثر دارو به ریه و از طریق استنشاق باشند و در عین حال از ایجاد آسیب ناخواسته به لایه مخاطی اجتناب کنند. تسنگ و همکاران گزارش کرده‌اند که نانوذرات ژلاتینی قابل استنشاق، باعث ایجاد واکنش‌های التهابی نمی‌شوند و زیست‌سازگاری مناسبی دارند. بنابراین در پژوهشی، نانوذرات ژلاتین قابل استنشاق به عنوان حامل سیس پلاتین به منظور درمان سرطان ریه و به منظور افزایش تأثیرگذاری و کاهش عوارض جانبی دارو استفاده شدند. در این تحقیق مشخص شد غلظت سیس پلاتین در ریه‌های سرطانی به مقدار زیادی افزایش می‌یابد [۲۵]. با این وجود انتظار می‌رود درصد بالایی از دوز وارد شده به ریه در اثر بازدم خارج شده و ترکیب کمی در ریه‌ها باقی بماند. شم و همکاران برای برطرف کردن این مشکل از ذرات دارای ابعاد میکرونی خشک شده توسط اسپری استفاده کردند تا ذرات بتوانند به مناطق پایین تر ریه انتقال پیدا کنند. در این حالت، نانوذرات ژلاتینی به همراه لاکتوز، اسپری می‌شوند. انتظار می‌رود پس از قرارگیری در بافت ریه، لاکتوز به عنوان ماتریس حامل به سرعت حل شده و نانوذرات را آزاد کند؛ پس در چنین حالتی اثرگذاری دارو افزایش می‌یابد [۲۹]. نانوذرات ژلاتین به عنوان حامل داروهای پپتیدی - پروتئینی نیز استفاده شده‌اند. لی و همکاران بر روی رهایش آلبومین سرم گاوی به عنوان مدل پپتیدی، از طریق نانوذرات ژلاتینی تحقیق کردند. سامانه کامپوزیتی متشکل از نانوذرات ژلاتین بارگذاری شده توسط آلبومین سرم گاوی و کیسوله شده داخل میکروذرات پلی لاکتیک کوگلایکولیک اسید نشان داد که این ذرات به خوبی قادرند نرخ رهایش را کنترل و از ماده پروتئینی حفاظت کنند [۲۹]. همچنین داروهای پروتئینی دیگری نظیر انسولین $PA - 2$ پروتئین مورفوژنیک استخوان 3_2 ، آلکالین فسفاتاز و فاکتور رشد فیروبلست، با موفقیت در نانوذرات ژلاتینی بارگذاری شده و فعالیت دارویی آن‌ها در محیط درون‌تنی حفظ شد [۲۸].

در پژوهشی، زینالی و همکاران از مدل ریاضی، با استفاده از نانوذرات ژلاتین ترکیب شده با هیدروژل - گرافن برای رهایش دارو استفاده کردند. آن‌ها شرایط ضمیمه (Additional Term) را برای ضریب انتشار دارو در نظر گرفته‌اند که این مدل را قادر می‌سازد تا حداکثر

آزاد شدن دارو از هیدروژل - ژلاتین را پیش‌بینی کند. نتایج مدل‌ها با استفاده از مجموعه داده‌های حاصل از آزمایش‌ها روی زلدرونیک اسید، مدل دارو و نمونه‌های هیدروژل بارگیری شده از چندین نسبت وزنی ژلاتین به گرافن با مقادیر مختلف گلوکارالددئید به دست می‌آیند [۳۱ و ۳۰]. زینالی و همکاران در کار دیگر نیز از سنتز و مشخصه‌یابی، ژلاتین متاکریلات (GelMa)، پلی اتیلن گلیکول دی اکریلات (PEGDA) و اکسیدگرافن (GO) با طیف‌نگاری فروسرخ فوریه (FTIR) و طیف‌نگاری مرئی فرابنفش (UV-Vis)، برای کاربردهای پزشکی از جمله دارورسانی استفاده کردند [۳۲ و ۳۱]. در پژوهشی دیگر آلایتنز و همکاران از داربست‌های سه‌بعدی ژلاتینی به عنوان سامانه‌های دارورسانی برای دگزامتازون استفاده کردند. در این روش داربست‌های ژلاتینی به وسیله واکنش‌گرهای اتصال‌دهنده عرضی به لاکتوز متصل شدند که این واکنش‌گرها باعث بهبود پایداری داربست‌ها می‌شوند که این داربست‌های ژلاتینی به عنوان حامل‌های دارویی ضدالتهابی و ایمنی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۳]. با چارچوب فلز ارگانیک (Cu-based metal-organic framework) که داروی ایوپروفرن با موفقیت در آن قرار گرفت و از نانوذرات ژلاتین به عنوان حامل که ترکیب فوق در آن بارگذاری و از طریق بلعیدن وارد دستگاه گوارش شد. آن‌ها پی بردند که ترکیب ژلاتین-مس برای انتشار ایوپروفرن عملکرد بهتری نسبت به ترکیب بدون ژلاتین دارند و همچنین در آزمایش درون‌تنی (In vivo) ترکیب مس - ژلاتین می‌تواند به عنوان حامل ایمن در نظر گرفته شود [۳۴]. گلوکوم اختلالی مادام‌العمر است که نیاز به درمان مداوم برای مدیریت علائم و حفظ بینایی بیماران دارد. بر این اساس، بسیار مفید است که سامانه تزریقی طولانی مدت داشته باشیم که بتواند توانایی تحویل دارو را بهتر نشان دهد. به همین دلیل لی و همکاران به بررسی اثر میزان آمیناز ژلاتین بر پیوند بخش‌های پلی (N-ایزوپروپیل آریل آمید) مقاوم در برابر ترمیم واکنش با کاربویدی‌مید بر مولکول‌های ستون فقرات پروتئین زیست‌تخریب‌پذیر را پرداخته‌اند. آن‌ها از ژلاتین با درجات مختلف آدیپیک اسید دی‌هیدرازین آماده بیشتر برای سنتز کوپلیمرهای پیوند استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که میزان آمیناسیون ژلاتین در هدایت توسعه ساختار-ویژگی‌های عملکرد-

در تحقیق دیگر پاینولی و همکاران اثر آزمایشگاهی (In vitro) بارگذاری داروهای ضد بارداری تکی و دوتایی با استفاده از فرایند ریسندگی الکتریکی نانوذرات ژلاتین را بررسی کردند. هدف از مطالعه آن ها بررسی مناسب بودن فرایند الکتروفیزین برای ایجاد سامانه تحویل دارو برای دو داروی پیشگیرانه لونورژسترل (LNG) و اتینلئسترایادیول (EE) بود. آن ها خواص بارگیری و سینتیک رهایش داروها را در ماتریس ژلاتین مورد بررسی قرار دادند و نتایج آن ها نشان داد که ماتریس ژلاتین توانایی بارگذاری داروهای ضد بارداری را دارد [۳۹]. در تحقیق دیگر لی و همکاران کامپوزیت نانوذرات متخلخل سیلیکا با پلیمر ژلاتین برای بارگذاری داروی ضد سرطان دوکسوروبیسین را بررسی کردند. نتایج آن ها نشان داد که این ترکیب می تواند به طور موثر سلول های A549 (سلول های اپیتلیال سلول های سرطانی انسان کارسینومیک) را جذب که منجر به بهبود سمیت سلول های ضدسرطانی در مقایسه با دوکسوروبیسین آزاد می شود که نشان دهنده قابلیت بالای آن ها به عنوان یک زمینه ای برای حامل های دارویی است [۴۰]. در پژوهشی دیگر توشیکا و همکاران از نانوکامپوزیت سیلیکون-ژلاتین/کیتوسان به عنوان سامانه تحویل دارو برای شبکه چشم استفاده کردند که می توان از آن ها به عنوان ابزار امیدوارکننده با تهاجم کم تر و نرخ تزریقی بیش تر با استفاده از سوزن به بافت های داخل چشم استفاده کرد [۴۱]. در بررسی دیگر، علی خان و همکاران از ترکیب هیدروژل-ژلاتین برای بارگذاری دارو استفاده کردند. نتایج آن ها نشان داد که با افزایش غلظت اکریلیک اسید و تورم آن بارگیری دارو افزایش می یابد. در حالی که ژلاتین و متیل پروفون سولفونیک اسید برعکس عمل می کند و همچنین آزمون برون تنی (In-vitro) نشان داد که با اضافه کردن ژلاتین، هیدروژل ها نسبت به آنزیم ها پایدارتر می شوند و می توان به عنوان حامل دارویی استفاده کرد [۴۲]. در تحقیق دیگر علمدار و همکاران از مدل فیلم نانوکامپوزیت با کپسول سازی اکسیدگرافن با ژلاتین / پلی اتیلن اکسید/ هیالورنیک اسید به عنوان سامانه بارگذاری داروی ایربساتان (Irbesartan) برای درمان بیماری های قلبی استفاده کردند [۴۳]. قربانی و همکاران از سامانه نانوذرات هوشمند ژلاتین- پلی اتیلن گلیکول اسید- پلی اتیلن ایتانیک اسید به دلیل داشتن گروه های عاملی برای بارگذاری داروی بتانین و دوکسوروبیسین استفاده

تابع گرماژل های زیست تخریب پذیر به عنوان سامانه های تحویل داروهای داخل (Intracameral) جمعی عمل می کند [۳۵]. در پژوهش دیگر عمران سالم و همکاران از نانوذرات ژلاتین به عنوان حامل داروی متوتروکسات برای درمان سرطان ریه استفاده کردند. ژلاتین پروتئین دنا توره قابل تجزیه است که دارای چندین گروه کاربردی است که می تواند اصلاح شوند. علاوه بر این، ژلاتین دارای بخش های آب دوست و آب گریز متعادل است که بارگذاری مواد شیمی درمانی را تسهیل می کند. آن ها از روش جعبه بهینه (Box Behnken) برای آماده سازی ژلاتین استفاده کردند. نتایج نشان داد که طراحی جعبه قادر به بهینه سازی مولفه های آماده سازی برای تولید نانوذرات یکنواخت با اندازه ذرات مناسب برای جذب سلول های سرطانی است. نانوذرات آماده شده با سلول های سرطانی ریه جذب ترجیحی شده است. علاوه بر این، نانوذرات بارگذاری شده توسط متوتروکسات تا چهار برابر کاهش قابل توجهی در متوتروکسات IC₅₀ نشان داد. پراکندگی نانوذرات ژلاتین خشک شده نشان داد که می توان خواص هوازدگی خوبی را در ریه ایجاد کرد. بنابراین، ژلاتین روش امیدوارکننده ای برای درمان سرطان ریه ارائه کرده است [۳۶]. در تحقیق دیگر ژانگ نیو و همکاران با گسترش داربست های هیدروژل تزریقی، هیدروژل کیتوسان-آلژینات خوددرمانی (Self-healing) با نانوذرات ژلاتین مغناطیسی برای تحویل داروهای ضدسرطان استفاده کردند. در کار آن ها نانوذرات ژلاتین مغناطیسی باعث بهبود خواص مکانیکی هیدروژل شد. داربست های کیتوسان-آلژینات بر پایه واکنش های اتصال عرضی، باعث ایجاد خاصیت خوددرمانی (Self-healing) کامپوزیت هیدروژل-ژلاتین می شود [۳۷]. در کار دیگر بوکانی و همکاران سامانه زیست پزشکی شامل ژلاتین - کیتوسان با قابلیت حمل دارو با استفاده از رسوب الکتروفورز (Electrophoretic Deposition (EPD)) را ایجاد کردند. آن ها برای اطمینان از اتصال مناسب پوشش به بستر، از کیتوسان به عنوان ماتریس پلیمری که در آن نانوذره های ژلاتین جاسازی شده بود استفاده کردند. برای ایجاد واکنش تخریبی مناسب، از نانوذرات ژلاتین با دو درجه مختلف (بالا و پایین) اتصال عرضی (Cross-linking) استفاده کردند. با توجه به ویژگی های زیستی ترکیب ژلاتین - کیتوسان می توان از آن ها به عنوان حامل های دارویی استفاده کرد [۳۸].

دارورسانی به خود جلب کرده‌اند. از جمله مهم‌ترین نانوذرات پروتئینی به کار رفته در سامانه‌های دارورسانی، نانوذرات ژلاتین است که با توجه به خواص منحصر به فرد خود، به عنوان گزینه مناسبی برای مصارف مختلف پزشکی و برنامه‌های کاربردی زیستی از جمله دارورسانی انواع متعدد داروهای آب دوست و آب گریز، داروهای ضدسرطان، درمان بیماری‌های عفونی، داروهای شل‌کننده عضلات، ضد التهابی، داروهای درمان دیابت، داروهای موضعی چشمی، ژن‌رسانی و رسانش داروهای پروتئینی و واکسن‌ها به کار می‌روند. همچنین می‌توان گفت که نانوذرات ژلاتین در حضور نانومواد لومینسانس دهنده در زمینه تصویربرداری سلولی نیز به کار می‌روند. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب پلیمرهایی مانند ژلاتین با سرامیک‌هایی مانند هیدروکسی آپاتیت، گزینه مناسبی برای کاربردهای پزشکی از جمله سامانه‌های دارورسانی است که آینده مناسبی را در این حوزه به وجود می‌آورند.

کردند. نتایج نشان داد که بارگذاری این داروها بر روی سامانه هوشمند، موجب کاهش میزان سلول‌های سرطانی پستان (MCF-7) نسبت به حالت آزاد داروی دوکسوروبیسین و بتانین شد که نشان می‌دهد ترکیب ژلاتین - پلی اتیلن گلیکو اسید، ترکیب هوشمند و امیدوارکننده‌ای برای درمان سرطان خواهند بود [۴۴]. در تحقیق دیگر، چن و همکاران از کامپوزیت هیدروژل- آلژینات/ژلاتین به عنوان حامل‌های دارویی دهانی برای داروی آنتی‌اکسیدان استفاده کردند [۴۵].

۹ نتیجه‌گیری

استفاده از فناوری نانو در پزشکی مخصوصاً دارورسانی، به سرعت در حال گسترش است. از جمله نانوحامل‌های دارویی می‌توان به نانوذرات پلیمری، نانوکپسول‌ها، دندریمرها، لیپوزوم‌ها، میسل‌های پلیمری، پلیمرزوم‌ها اشاره کرد. در طول چنددهه گذشته، از بین نانوحامل‌های دارویی، نانوذرات پروتئینی توجهات علمی زیادی را به دلیل کاربردهای متنوع و گسترده در زمینه سامانه‌های

مراجع

- Mohanty B., Aswal V.K., Kohlbrecher J., Bohidar H.B., Synthesis of Gelatin Nanoparticles via Simple Coacervation, *Journal of Surface Science and Technology*, 21, 149-160, **2005**.
- Saraogi G.K., Gupta P., Gupta U.D., Jain N.K., Agrawal G.P., Gelatin Nanocarriers as Potential Vectors for Effective Management of Tuberculosis, *International Journal of Pharmaceutics*, 385, 143-149, **2010**.
- Kumari A., Yadav S.K., Yadav S.C., Biodegradable Polymeric Nanoparticles Based Drug Delivery Systems, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75, 1-18, **2010**.
- Elzoghby A.O., Samy W.M., Elgindy N.A., Protein Based Nanocarriers as Promising Drug and Gene Delivery Systems, *Journal of Controlled Release*, 161, 38-49, **2012**.
- Weber C., Coester C., Kreuter J., Langer K., Desolvation Process and Surface Characterization of Protein Nanoparticles, *International Journal of Pharmaceutics*, 194, 91-102, **2000**.
- Fries W., Collagen-Biomaterial for Drug Delivery, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 45, 113-136, **1998**.
- Ninan G., Jose J., Abubacker Z., Preparation and Characterization of Gelatin Extracted from the Skins of Rohu (Labeo Rohita) and Common Carp (Cyprinus Carpio), *Journal of Food Processing and Preservation*, 35, 143-162, **2010**.
- Kommareddy S., Shenoy D.B., Amiji M.M., Gelatin Nanoparticles and Their Biofunctionalization, in: C.S.S.R. Kumar (ed), *Nanotechnologies for the Life Sciences: Online*, 1, 330-352, **2010**.
- Narayanan D., Geena M.G., Lakshmi H., Koyakutty M., Nair S., Menon D., Poly-(ethylene glycol) Modified Gelatin Nanoparticles for Sustained Delivery of the Anti-Inflammatory Drug Ibuprofen-Sodium: An In Vitro and In Vivo Analysis, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 9, 818-828, **2013**.
- Karthikeyana S., Prasada N.R., Ganamani A., Balamurugana E., Anticancer Activity of Resveratrol-Loaded Gelatin Nanoparticles on NCI-H460 Non-Small Cell Lung Cancer Cells, *Biomedicine & Preventive Nutrition*, 3, 64-73, **2013**.
- Coester C., Kreuter J., Briesen H.V., Langer K., Preparation of Avidin-Labelled Gelatin Nanoparticles as Carriers for Biotinylated Peptide Nucleic Acid (PNA), *International Journal of Pharmaceutics*, 196, 147-149, **2000**.
- Zwiorek K., Gelatin Nanoparticles as Delivery System for Nucleotide-Based Drugs, in Department of Pharmacy, Ludwig-Maximilians-University, München, **2003**.
- Zillies J.C., Gelatin Nanoparticles for Targeted Oligonucleotide Delivery to Kupffer Cells Analytics, Ludwig Maximilians-University München, **2007**.
- Farrugia C.A., Groves M.J., Gelatin Behaviour in Dilute Aqueous Solution: Designing a Nanoparticulate Formulation, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 51, 643-649, 1999.
- Mohanty B., Bohidar H.B., Systematic of Alcohol-Induced Simple Coacervation in Aqueous Gelatin Solutions, *Biomacromolecules*, 4, 1080-1086, **2003**.
- Marty J.J., Oppenheim R.C., Speiser P., Nanoparticles-a New Colloidal Drug Delivery System, *Pharm. Acta Helv*, 53, 17-23, **1978**.
- Leo E., Vandelli M.A., Cameroni R., Forni F., Doxorubicin-Loaded Gelatin Nanoparticles Stabilized by Glutaraldehyde: Involvement of the Drug in the Cross-Linking Process, *International Journal of Pharmaceutics*, 155, 75-82, **1997**.
- Cascone M.G., Lazzeri L., Zhu Z., Gelatin Nanoparticles Prepared by a Simple W/O Emulsion as Delivery System for Methotrexate, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13, 523-526, **2002**.
- Bajpai A.K., Choubey J., Design of Gelatin Nanoparticles as Swelling Controlled Delivery System for Chloroquine Phosphate, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17, 345-358, 2006.
- Bajpai A.K., Choubey J., In Vitro Release Dynamics of an Anticancer Drug from Swellable Gelatin Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2320-2332, **2006**.
- Choubey J., Bajpai A.K., Investigation on Magnetically Controlled Delivery of Doxorubicin from Super Paramagnetic Nanocarriers of Gelatin Crosslinked with Genipin, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21, 1573-1586, **2010**.
- Rao J.P., Geckeler K.E., Polymer Nanoparticles: Preparation Techniques and Size Control Parameters, *Progress in Polymer Science*, 36, 887-913, **2011**.
- Pinto R.C., Neufeld R.J., Ribeiro A.J., Veiga F., Nanocapsulation I. Methods for Preparation of Drug-Loaded Polymeric Nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2, 8-21, **2006**.
- Zhao Y.Z., Li X., Lu C.T., Xu Y.Y., Lv H.F., Dai D.D., Experiment on the Feasibility of Using Modified Gelatin Nanoparticles as Insulin Pulmonary Administration System for

- Diabetes Therapy, *Acta Diabetologica*, 49, 315-325, **2012**.
25. Gupta A.K., Gupta M., Yarwood S.J., Curtis A.S.G., Effect of Cellular Uptake of Gelatin Nanoparticles on Adhesion, Morphology and Cytoskeleton Organization of Human Fibroblasts, *Journal of Controlled Release*, 95, 197-207, **2004**.
26. Hou M.J., Kim M., Shah D.O., A Light Scattering Study on the Droplet Size and Inter Droplet Interaction in Microemulsion of AOT-Oil Water Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 123, 398-412, **1998**.
27. Lee E.J., Khan S.A., Park J.K., Lim K.H., Studies on the Characteristics of Drug Loaded Gelatin Nanoparticles Prepared by Nanoprecipitation, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 35, 297-307, **2012**.
28. Barichello J.M., Morishita M., Takayama K., Nagai T., Encapsulation of Hydrophilic and Lipophilic Drugs in PLGA Nanoparticles by the Nanoprecipitation Method, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 25, 471-476, **1999**.
29. Rodriguez S.G., Allemann E., Fessi H., Doelker E., Physicochemical Parameters Associated with Nanoparticles Formation in the Salting-Out, Emulsification-Diffusion, and Nanoprecipitation Methods, *Pharmaceutical Research*, 21, 1428-39, **2004**.
30. Guerrero D.Q., Allemann E., Fessi H., Doelker E., Preparation Techniques and Mechanisms of Formation of Biodegradable Nanoparticles from Preformed Polymers, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 24, 1113-1128, **1998**.
31. Zeinali Kalkhoran A.O., Vahidi O., Naghib S. M., A New Mathematical Approach to Predict the Actual Drug Release from Hydrogels, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 111, 303-310, **2018**.
32. Rahimi Mamaghani K., Naghib S. M., Zahedi A., Mozafari M., Synthesis and Microstructural Characterization of GelMa/PEGDA Hybrid Hydrogel Containing Graphene Oxide for Biomedical Purposes, *Materials Today: Proceedings*, 5, 15635-15644, **2018**.
33. Rahimi Mamaghani K., Naghib S. M., Zahedi A., Rahmani M., Mozafari M., GelMa/PEGDA Containing Graphene Oxide as an IPN Hydrogel with Superior Mechanical Performance, *Materials Today: Proceedings*, 5, 15790-15799, **2018**.
34. Etxabide A., Long J., Guerrero P., dela Caba K., Seyfoddin A., 3D Printed Lactose-Crosslinked Gelatin Scaffolds as a Drug Delivery System for Dexamethasone, *European Polymer Journal*, 114, 90-97, **2019**.
35. Javanbakht S., Nezhad-Mokhtari P., Shaabani A., Arsalani N., Ghorbani M., Incorporating Cu-Based Metal-Organic Framework/Drug Nanohybrids into Gelatin Microsphere for Ibuprofen Oral Delivery, *Materials Science and Engineering: C*, 96, 302-309, **2019**.
36. Luo Li-J., Lai J-Y., Amination Degree of Gelatin is Critical for Establishing Structure-Property-Function Relationships of Biodegradable Thermogels as Intracameral Drug Delivery systems, *Materials Science and Engineering: C*, 98, 897-909, **2019**.
37. Nouri-Felekori M., Khakbiz M., Nezafati N., Mohammadi J., Baghaban Eslaminejad M., Comparative Analysis and Properties Evaluation of Gelatin Microspheres Crosslinked with Glutaraldehyde and 3-Glycidoxypolytrimethoxysilane as Drug Delivery Systems for the Antibiotic Vancomycin, *International Journal of Pharmaceutics*, 557, 208-220, **2019**.
38. Abdelrady H., Hathout R. M., Osman R., Saleem I., Mortada N. D., Exploiting Gelatin Nanocarriers in the Pulmonary Delivery of Methotrexate for Lung Cancer Therapy, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 133, 115-126, **2019**.
39. Chen X., Fan M., Tan H., Ren B., Hu X., Magnetic and Self-Healing Chitosan-Alginate Hydrogel Encapsulated Gelatin Microspheres via Covalent Cross-Linking for Drug Delivery, *Materials Science and Engineering: C*, 101, 619-629, **2019**.
40. Heise S., Forster C., Heer S., Qi H., Boccaccini A. R., Electrophoretic Deposition of Gelatine Nanoparticle/Chitosan Coatings, *Electrochimica Acta*, 307, 318-325, **2019**.
41. Painuly D., Nisha U., Arya S., Sangeeth Krishnan J. B., Effect on in-Vitro Release of Individual and Dual Contraceptive Drug Loading From Gelatin Electrospun Fibers, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 51, 454-463, **2019**.
42. Luo W., Xu X., Zhou B., He P., Liu Ch., Formation of Enzymatic/Redox-Switching Nanogates on Mesoporous Silica Nanoparticles for Anticancer Drug Delivery, *Materials Science and Engineering: C*, 100, 855-861, **2019**.
43. Kaya D., Küçükada K., Alemdar N., Modeling the Drug Release from Reduced Graphene Oxide-Reinforced Hyaluronic Acid/Gelatin/Poly(Ethylene Oxide) Polymeric Films Carbohydrate Polymers, *Carbohydrate Polymers*, 215, 189-197, **2019**.
44. Amjadi S., Hamishehkar H., Ghorbani M., A Novel Smart PEGylated Gelatin Nanoparticle for Co-Delivery of Doxorubicin and Betanin: A Strategy for Enhancing the Therapeutic Efficacy of Chemotherapy, *Materials Science and Engineering: C*, 97, 833-841, **2019**.
45. Li Y., Liang M., Dou X., Feng Ch., Chen X., Development

of Alginate Hydrogel/Gum Arabic/Gelatin Based Composite Capsules and Their Application as Oral Delivery Carriers for

Antioxidant, *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, 1090-1097, **2019**.

مروری بر روش‌های صنعتی استخراج لیگنین از مایع سیاه پخت خمیر کاغذ و کاربردهای صنعتی آن

مصطفی براتی یوسف آبادی^۱، محمدهادی آریائی منفرد^{۲*}، محمد رضا دهقانی فیروز
آبادی^۳، الیاس افرا^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و
منابع طبیعی گرگان

۲ استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم
کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳ دانشیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم
کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده ...

لیگنین بعد از سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی طبیعی است و یکی از منابع مهم ترکیبات آروماتیک در روی زمین محسوب می‌شود. لیگنین درشت مولکول فنولی و دارای ساختار پیچیده‌ای است که بسته به نوع گیاه و فرایند جداسازی، ساختار مولکولی آن به‌طور قابل توجهی تغییر می‌کند. لیگنین عمدتاً در فرایند تولید خمیر کاغذ به‌عنوان محصول جانبی به‌دست می‌آید. در حال حاضر بخش عمده این ماده در کاربردهای با ارزش افزوده بالا استفاده نمی‌شود. وابستگی شدید صنعت به منابع فسیلی برای تولید سوخت و مواد شیمیایی مشکلاتی از جمله کاهش منابع فسیلی سوخت، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای و افزایش آلودگی‌های زیست محیطی به همراه داشته است که برای رفع این مشکلات تلاش‌های زیادی برای تبدیل زیست توده به سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی شده است؛ با این‌که فناوری‌های تبدیل کربوهیدرات‌ها به مواد با ارزش افزوده مانند خمیر و کاغذ، مونومرهای قند و اتانول، توسعه زیادی یافته است. در این مقاله ابتدا به ساختار و ویژگی‌های لیگنین پرداخته شده است و سپس نحوه استخراج لیگنین را در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی به‌طور کامل توضیح داده است و در انتها به کاربردهای لیگنین در صنایع مختلف اشاره کرده است.

واژه‌های کلیدی:

لیگنین
زیست توده
زیست پالایشگاه
کامپوزیت زیستی
سوخت زیستی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Hadiaryaie@gmail.com

۱ مقدمه

ایجاد محصول‌های جدید و نوآورانه لازمه پایداری محصول و رشد آن در زمینه تولید مواد، برای کاربردهای مصرفی و مهندسی است. در روش‌های پیشرفته از مواد جدید کامپوزیت‌های زیستی استفاده می‌شود که باید به مسائلی همچون صرفه جویی در منابع، تغییر در ویژگی‌ها و قابلیت‌ها، وزن سبک، هزینه کم و بهره‌وری اقتصادی در تمام چرخه عمر محصول، توجه شود. نبود شدن منابع سوخت فسیلی و تأثیرهای زیست محیطی مواد پلاستیکی مبتنی بر نفت، منجر به علاقه شدید جهان به کامپوزیت‌ها و پلیمرهای زیستی تجدیدشونده حاصل از منابع طبیعی تجدیدشونده شده است. مواد خام مورد استفاده در اکثر صنایع از زیست توده‌ها، الیاف و سایر موادی که از چوب استخراج می‌شود تشکیل شده‌اند. با استفاده از این مواد به طور قابل توجهی در مصرف نفت خام صرفه جویی می‌شود [۱].

پلیمرهای زیستی تشکیل دهنده چوب سلولز، همی سلولز و لیگنین هستند که به عنوان مواد اولیه در سوخت‌های زیستی، چندانسازها، تقویت کننده‌ها و تولید سایر مواد شیمیایی کاربرد دارند [۲]. مقدار تولید سالانه لیگنین در این فرایندها پنج میلیون تن است که تنها ۲ درصد از این پلیمر برای کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود. امروزه ۲۳۰ هزار تن در سال، مواد نفتی پلاستیک تولید می‌شود. تولید کامپوزیت زیستی پلی الفین جدید حاوی لیگنین صنعتی می‌تواند به ایجاد محصول جدید با ارزش افزوده بالا منجر شود [۳، ۴]. لیگنین اصلی ترین منبع تجدیدپذیر، دارای ساختار آروماتیک، در زمین است. علاوه بر استفاده بالقوه از آن به عنوان پلیمر، انتظار می‌رود که نقش اصلی در تولید مواد شیمیایی آروماتیک، مونومرهای مانند فنول، وانیلین، اسیدفرولیک و ... داشته باشد [۵]. کامپوزیت‌های بر پایه لیگنین دارای ویژگی‌هایی از جمله سفتی بالا، پایداری ابعادی و انتقال حرارتی کم، هستند [۶].

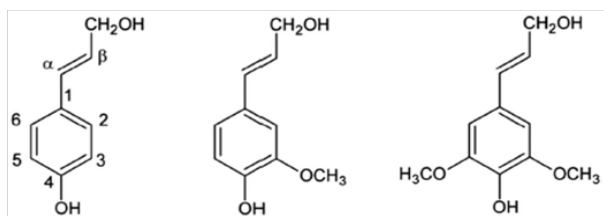
لیگنین هم دسترسی آسان و هم ساختار آروماتیک دارد که باعث علاقه مندی بسیاری از پژوهشگران شده است، اما به دلیل ساختار پیچیده درشت مولکولی لیگنین که به منشأ گیاهی و روش جداسازی بستگی دارد، محدودیت‌های زیادی ایجاد کرده است.

۲ ساختار لیگنین و ویژگی‌های آن

ساختار شیمیایی لیگنین با روش‌های شیمیایی و

طیف‌سنجی متفاوت مورد بررسی قرار گرفته و معمولاً به عنوان پلی فنول در نظر گرفته می‌شود. لیگنین، پلیمری متشکل از واحدهای فنیل پروپان است که از مجموعه‌ای از پیش-ترکیب‌ها تشکیل شده است. این پیش ترکیب‌ها از D-گلوکز و بر اثر مجموعه متنوعی از واکنش‌های آنزیمی ساخته شده‌اند، این پیش ترکیب‌ها عبارتند از p-کوماریل الکل، کانفیریل الکل و سیناپیل الکل (شکل ۱) که از بسپارش این پیش ترکیب‌ها لیگنین ساخته می‌شود. ساختار اصلی لیگنین از دو جزء آروماتیک و زنجیره سه کربنی تشکیل شده که مهم ترین محل واکنش پذیر لیگنین، گروه‌های هیدروکسیل فنولیک و الکی هستند. لیگنین‌ها به سه دسته p-هیدروکسی فنیل، گویاسیل و سیرینجیل طبقه بندی می‌شوند [۴].

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، لیگنین دارای گروه‌های عاملی متعددی است که گروه‌های هیدروکسیل، گروه غالب بوده و همچنین دارای گروه‌های کربونیل و کربوکسیل نیز است. استفاده از لیگنین به منظور تولید مواد شیمیایی مختلف، مستلزم شناخت دقیق گروه‌های عاملی است که مسئولیت واکنش پذیری را برعهده دارند. در گذشته، برای تعیین مقدار گروه‌های هیدروکسیل، از روش‌های شیمیایی مرطوب (اکسایش پریدات، آمینولیز و غیره) استفاده شده است؛ اما با پیشرفت‌های بیشتر از روش‌های طیف‌سنجی مانند، طیف‌سنجی UV، H^1 NMR، C^{13} NMR، برای اندازه‌گیری گروه‌های هیدروکسیل در لیگنین استفاده کردند. اما امروزه از روش P^{31} NMR برای اندازه‌گیری استفاده می‌کنند که ساده ترین روش اندازه‌گیری است [۷].



سیناپیل الکل کانفیریل الکل p-کوماریل الکل

شکل ۱ سه پیش ترکیب اصلی لیگنین [۷]

۳-۱-۲ لیگنین آنزیم سلولولیتیک ((Cellulolytic) CEL) (enzyme lignin)

استخراج لیگنین آنزیمی از طریق تجزیه سلولز و همی X سلولز موجود در چوب آسیاب شده با استفاده از آنزیم‌های سلولولاز و همی سلولولاز صورت می‌گیرد، نتیجه‌ی آن هضم شدن کربوهیدرات‌ها است. سپس لیگنین از کربوهیدرات آزاد می‌شود و می‌توان با روشی مشابه لیگنین چوب آسیاب شده آن را استخراج کرد. این روش بیشترین بازده را دارد. از نظر ساختاری، لیگنین آنزیم سلولولیتیک، شبیه لیگنین چوب آسیاب شده است [۱۰].

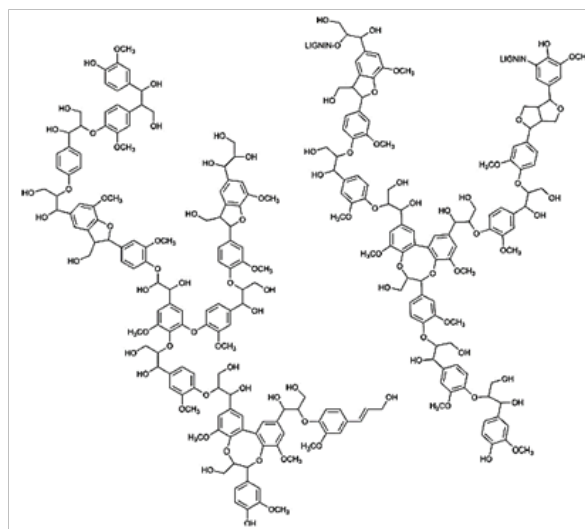
۳-۲ مقیاس صنعتی

۳-۲-۱ لیگنین کرافت (Kraft lignin (KL))

فرایند کرافت، محلول آبی حاوی هیدروکسید سدیم (NaOH) و سولفید سدیم (Na₂S) است که برای حل کردن لیگنین و همی سلولز از چوب و تهیه کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طول پخت، لیگنین با شکسته شدن پیوندهای آریل اتر پلیمری می‌شود [۱۱]. عمدتاً لیکور سیاه که حاوی لیگنین کرافت است، برای تولید انرژی در واحد خمیرسازی سوزانده می‌شود. مقدار لیکور سیاه به قدری زیاد است که از آن به‌عنوان سوخت در کارخانه‌ها استفاده شده ولی با این حال مقدار قابل توجهی از آن دور ریخته می‌شود. استخراج لیگنین کرافت از لیکور سیاه با اسیدهای معدنی و دی‌اکسید کربن انجام می‌شود. در ساختار لیگنین کرافت، مقداری گوگرد وجود دارد [۶].

۳-۲-۲ لیگنوسولفونات (Lignosulfonates (LS))

در فرایند پخت، مقدار زیادی سولفور به درون ساختار لیگنین وارد شده و به شکل گروه‌های سولفونات (SO₃⁻) به کربن بنزیل از واحد فنیل پروپان در لیگنین متصل می‌شوند [۱۲]. لیگنوسولفونات بسیار آب دوست بوده، در آب حل می‌شود، لیگنوسولفونات دارای ویژگی فعال کننده سطح (Surfactant) است و به‌عنوان پراکنده‌ساز، کاهش آب در بتن، وانیلین، افزودن در دوغاب زغال سنگ یا کاهش گرانیروی استفاده می‌شود. روش‌های مختلفی برای جداسازی لیگنوسولفوناتاز لیکور سیاه پیشنهاد شده است؛ اما قدیمی‌ترین و پرکاربردترین روش برای جداسازی، روش هوارد (Howard) است. در این روش از



شکل ۲ ساختار پیشنهادی برای درشت مولکول لیگنین [۷]

۳ روش‌های استخراج لیگنین

روش‌های زیادی در مورد جداسازی اجزای چوب توصیه شده است، اما به‌طور کلی بر مبنای مقیاس استخراج، به دو دسته آزمایشگاهی و صنعتی تقسیم می‌شوند.

۳-۱ مقیاس آزمایشگاهی

۳-۱-۱ لیگنین چوب آسیاب شده (Milled wood lignin (MWL))

روش استخراج لیگنین چوب آسیاب شده به این ترتیب است که در ابتدا خرده چوب‌ها توسط آسیاب سنگی به ذرات ریزتر تبدیل می‌شوند؛ سپس توسط ۱،۴ دی‌اکسان، پودر چوب ریز، استخراج شده و در نهایت لیگنین استخراج شده در آب رسوب می‌کند [۸]. مقدار بازیابی لیگنین چوب آسیاب شده کم است و به‌طور معمول ۲۰-۴۰ درصد از لیگنین بازیابی می‌شود. فرایند آسیاب کردن چوب باعث تغییرات ساختاری در لیگنین می‌شود. برخی از اتصالات آریل اتر (اتصالات ۵-β-۴) شکسته شده که نتیجه آن به وجود آمدن قطعاتی از لیگنین با وزن مولکولی کم و همین‌طور افزایش گروه‌های آزاد OH فنولیک، است [۹].

آهک زیاد برای رسوب کردن لیگنین استفاده می‌شود [۱۳].

۳-۲-۳ لیگنین سودا (Soda lignin (SL))

لیگنین در فرایند سودا، همانند فرایند کرافت توسط محلول قلیایی از خرده‌چوب خارج می‌شود؛ با این تفاوت که ماده شیمیایی فرایند سودا فقط هیدروکسید سدیم (NaOH) است و در فرایند سودا گوگرد آزاد وجود ندارد. عدم جذب گوگرد توسط لیگنین، باعث شده که برای تولید پلیمر صنعتی مناسب تر باشد. استخراج لیگنین سودا با اسیدسولفوریک انجام می‌شود [۱۴].

۳-۲-۴ لیگنین ارگانوسالو (Organosolv lignins (OSL))

اسیدها و حلال‌های آلی همچون برای تولید خمیرها، به وسیله حل کردن لیگنین تخریب شده، مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرایندهای مختلفی که به طور کلی به عنوان خمیر ارگانوسالو شناخته شده است و لیگنین آن را به نام لیگنین ارگانوسالو، نام‌گذاری کرده‌اند. در دهه ۱۹۹۰ چند فرایند قابل استفاده ارگانوسالو مانند فناوری آسل با استفاده از اتانول به عنوان حلال، ارگانوسالو با استفاده از متانول، روش متانول آنتراکینون سولفیت قلیایی (ASAM)، استوسلو با استفاده از اسیداستیک و میلوکس با استفاده از اسیدپروکسی فرمیک، شد یافته‌اند. به طور ساختاری، لیگنین‌های ارگانوسالو گروه‌های عاملی فنولیک افزایش یافته است که ناشی از اسیدولیتیک یا شکافت قلیایی از اتصال‌های آریل اتر بوده است. واکنش‌های تراکمی به دلیل حضور حلال‌های آلی کاملاً محدود است؛ بنابراین از لحاظ ساختاری بسیار شبیه لیگنین‌های موجود در چوب هستند [۱۵].

۴ نانوذرات لیگنین

بیشتر لیگنین‌ها تنها در pH قلیایی در آب حل می‌شوند که محدودیت بزرگی برای استفاده از لیگنین در بیشتر کاربردهای صنعتی است. به منظور رفع این عیب از جایگزین نانوذرات لیگنین به جای لیگنین استفاده شده است. مواد نانوساختار به ویژه در بازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، به دلیل افزایش سطح آن‌ها، خواص منحصر به فردی دارند. اثرات متقابل فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به واسطه خواص سطحی آن‌ها کنترل می‌شود. نانوذرات لیگنین به جای لیگنین، کاربردهایی همچون نانوذرات سمی، سامانه‌های

دارورسانی، رسانش مولکول‌های آب‌گریز، بالابردن خواص ممانعتی UV، ضدباکتریایی، خواص ضد اکسایش، تقویت‌کننده‌ی پلیمرها یا به عنوان مواد الکتروود دارد [۱۶]. نانوذرات لیگنین به شیوه‌های مختلفی تولید می‌شود. به طور کلی نانوذرات به سه دسته تقسیم می‌شوند: (۱) مونومرها در طول فرایند آماده‌سازی، پلیمری شده تا نانوساختارهای نهایی تشکیل شود، (۲) پلیمر نامحلول تحت فرایند فیزیکی تبدیل به نانوذرات می‌شود، (۳) پلیمر محلول با روش مناسب، اتصالات عرضی می‌دهد.

۵ زیست پالایشگاه

لیگنین فرصت قابل توجهی برای افزایش بهره‌برداری از زیست پالایشگاه لیگنوسلولزی دارد. این ماده خام بسیار فراوان بوده به طوری که ۳۰ درصد از وزن و ۴۰ درصد از محتوای انرژی در زیست توده لیگنوسلولزی را تشکیل می‌دهد. ساختار لیگنین نشان می‌دهد می‌توان نقش اصلی در ساختار ماده شیمیایی جدید، به خصوص در تشکیل مواد شیمیایی آروماتیک، ایفا کند.

وزارت انرژی ایالت متحده (Department of Energy DOE) در سال ۲۰۰۷ مطالعاتی انجام داد و به این نتیجه رسید که سالانه حدود ۱/۳ میلیارد تن زیست توده در ایالت متحده در دسترس است. این مقدار زیست توده ظرفیت آن را دارد که حدود ۱۳۰ میلیارد گالن سوخت حمل و نقل مایع (اتانول، الکل مخلوط، بنزین سبز، دیزل زیستی، دیزل سبز) تولید کند [۱۷].

۵-۱ لیگنین به عنوان سوخت زیستی

کاهش ذخایر نفتی و افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای منجر به علاقه شدید به تولید سوخت‌های جایگزین و غیر فسیلی شده است. اتانول زیستی به دست آمده از زیست توده لیگنوسلولزی به دلیل فراوانی این مواد، جایگزین خوبی به جای اتانول زیستی تهیه شده از مواد غذایی قندی است. لیگنین عمدتاً از فرایند خمیر و کاغذ جداسازی می‌شود. به دست آوردن خمیر سلولز به روش ارگانوسالو بسیار جذاب بوده است زیرا این روش، لیگنینی به شکل مایع می‌دهد که می‌تواند به راحتی سوخت گرم‌خانه‌ها و بویلرها را فراهم کند. همچنین لیگنین ارگانوسالو دارای خاکستر کم تری نسبت به سایر انواع لیگنین‌های صنعتی است که باعث احیای آن می‌شود [۱۵].

بوتادین (Styrene-butadiene Rubber (SBR))/LDH) استفاده کردند. تجزیه و تحلیل مکانیکی کامپوزیت ها نشان داد که کامپوزیت لیگنین-SBR/LDH نسبت به LDH/SBR، از لحاظ مدول، مقاومت کششی، مقاومت به پارگی و سختی، بهتر است [۲۱].

لیگنین به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت های پلیمری استفاده می شود اما در برخی از کاربردها لیگنین میل ترکیب کم تری با پلیمرهای زیستی نشان می دهد. برخی از محققان تلاش کرده اند که با تغییر لیگنین، سازگاری آن را با پلیمرهای زیستی افزایش دهند. چونچ و همکاران به بررسی بهبود ترکیب پذیری بین لیگنین و PLA با استفاده از کاتالیزور و بدون استفاده از حلال برای تولید کوپلیمر لیگنین/PLA پرداختند. لیگنین توسط تریازابیسیکلودسن (Triazabicyclodecene (TBD)) و لاکتید فعال، به درون لیگنین، پیوند و ترکیب شده است که منجر به تشکیل کوپلیمر لیگنین-g- پلی لاکتیک اسید می شود. تجزیه و تحلیل $^1\text{H NMR}$ نشان داد که ظرفیت پیوند لیگنین بالا می رود و پیوندها به طور عمده بر روی آلفاتیك به جای گروه های هیدروکسیل فنول اتفاق می افتد [۷].

۸ چسب های ساخته شده از لیگنین

مطالعاتی که مهندران و همکاران بر روی کاربرد لیگنین در تولید کامپوزیت های چوبی داشتند نشان داد که لیگنین تأثیر زیادی در چسبندگی چسب فنول فرمالدئید دارد [۲۲]. لیگنین با توجه به داشتن گروه های فنولی فراوان می تواند جایگزین فنول در رزین های فنول-فرمالدئید (Phenol Formaldehyde (PF))، در چسب های مورد استفاده برای تولید چندسازه های بر پایه چوب شود. چنین چسب هایی می توانند در تولید تخته لایه، تخته خرده چوب و دیگر انواع کامپوزیت های چوب کاربرد داشته باشند [۲۳]. رزین های PF دارای معایبی از جمله قیمت و سمیت بالا هستند که استفاده از آن ها را محدود می کند. به منظور رفع این عیب از لیگنین استفاده شده است. لیگنین واکنش پذیری بالایی ندارد و عامل محدودکننده آن در چسب است. اخیراً یوان و همکاران، لیگنوسولفونات آمونیوم اصلاح شده (Modified Ammonium Lignosulfonate (MAL)) و پلی اتیلن ایمین (Polyethylenimine (PEI)) را به عنوان چسب طبیعی در تولید تخته الیاف مورد بررسی قرار دادند. کامپوزیت های

۵-۲ پلیمرهای زیستی از لیگنین

لیگنین، به عنوان افزودنی سیمان باهدف بهبود درجه روانی (Freeness) و افزایش میزان چسبندگی، به عنوان چسب و در مایع حفاری برای چاه های نفت زیر آب، استفاده می شود [۱۸]. از آنجایی که ارزش این محصولات کم و مقدار لیگنین در دسترس زیاد است، تلاش برای استفاده بالقوه از لیگنین برای کسب درآمد بیشتر انجام می شود. لیگنین نسبت به مواد مصنوعی و پلاستیکی دارای مزایایی از جمله زیست تخریب پذیری، داشتن CO_2 طبیعی، دسترسی آسان در پساب های صنعتی، هزینه کم و خواص ضد اکسایش و ضد میکروبی است [۱۹].

۶ لیگنین به عنوان کوپلیمر در کامپوزیت های زیستی

بیشتر محصولات پلاستیکی همچون پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی متیلنتن و پلی الفین ها، دارای محدودیت هایی از جمله تحمل بار و مقاومت کم هستند. به منظور رفع این محدودیت ها از کامپوزیت الفین با پلیمرهای دیگر استفاده می شود. اخیراً از انواع لیگنین برای تولید کامپوزیت ها استفاده می شود که در میان این لیگنین ها، لیگنین کرافت با وزن مولکولی بالا، بهترین ترکیب را با پلی الفین داده است [۱].

استفاده گسترده از پلیمرهای زیستی باتوجه به پایداری و زیست تخریب پذیری آن ها از اهمیت بالایی برخوردار است. پلی لاکتید (Polylactide (PLA))، پلیمر زیست تخریب پذیری است که از بسپارش پلی لاکتیک به دست می آید. کامپوزیت پلی لاکتید، معایبی از جمله مقاومت به ضربه پایین، مقاومت به پارگی کم، خواص حرارتی پایین و ممانعت کم در برابر اشعه ماورای بنفش، دارد [۲۰]. برای رفع این معایب از لیگنین استفاده شد. کامپوزیت های لیگنین/PLA باعث افزایش خواص حرارتی و مکانیکی PLA شده است.

۷ لیگنین به عنوان تقویت کننده پلیمر

در صنعت لاستیک سازی از لیگنین به عنوان تقویت کننده استفاده می کنند. زایو و همکاران، مخلوط لیگنین-هیدروکسید دولایه (لیگنین-Layered Double Hydroxide (LDH)) را از طریق LDH، آماده و از روش ترکیبی ذوب، برای ساخت کامپوزیت های لاستیک های استایرن-

MAL/ PEL دارای مدول ذخیره سازی بالاتر و ویژگی قدرت پیوندیابی بیشتر است [۲۴].

۹ لیگنین به عنوان افزودنی ضد اکسایش مواد بسته بندی غذایی

موادی که برای بسته بندی مواد غذایی به کار می روند، باید ویژگی ممانعتی خوبی در برابر شرایط محیطی از جمله رطوبت، نور و اکسیژن داشته باشند. انتخاب مواد بسته بندی بسیار مهم است؛ به طوری که باید مواد غذایی درون بسته بندی از عوامل خارجی محافظت شوند و در عین حال از لحاظ اقتصادی و زیست محیطی به صرفه باشد. در این زمینه تحقیق های زیادی بر روی بسته بندی های زیستی انجام شده است [۲۵]. لیگنین دارای ضد اکسایش فعال بوده، به دلیل داشتن گروه های هیدروکسیل فنولی در بسته بندی مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته است. افزودن لیگنین به PLA، به خوبی پوشش های نشاسته و لاتکس بوده است و با هدف بهبود ضد اکسایش فعال، اضافه شده است.

فیلم های لیگنین-PLA توسط استخراج جفت پیچ و به دنبال آن پرس داغ مورد استفاده در دو منبع تجاری مختلف از لیگنین های قلیایی و درجه های گرمایی مختلف، تهیه شدند. خواص مکانیکی ترکیب ها، به دلیل اثر متعادل کننده بین تقویت کننده توسط لیگنین با وزن مولکولی بالا و نرم کننده توسط لیگنین با وزن مولکولی کم، مقداری تقلیل یافته است. فعالیت ضد اکسایش ها با افزایش عملیات حرارتی به دلیل تولید مونومر های فنولی آزاد در طول فرایند، افزایش می یابد. محققان به این نتیجه رسیده اند که مواد بسته بندی حاوی لیگنین دارای خواص مکانیکی یکسان و ممانعتی بیشتری هستند و می تواند به عنوان ماده اولیه اصلی بسته بندی استفاده شود [۲۶].

یکی دیگر از ویژگی های لیگنین فعالیت ضد باکتریایی آن است. این ویژگی لیگنین، باعث حفظ مواد غذایی درون بسته بندی از ریزندام واره های خطرناک می شود [۲۷]. این اثر توسط دومنک و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت، به این صورت که لیگنین به عنوان ضد اکسایش طبیعی جایگزین ضد اکسایش مصنوعی در مواد بسته بندی مواد غذایی شد و برای حفاظت از مواد، مورد بررسی قرار گرفت [۲۶].

۱۰ لیگنین به عنوان تقویت کننده در صنایع بسته بندی

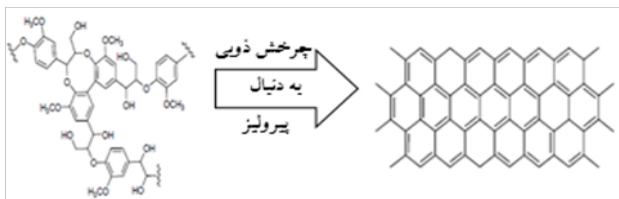
نفوذ پذیری بالای کاغذ های بسته بندی در برابر آب و گاز، عامل محدود کننده ای در صنعت به شمار می آید که برای رفع این محدودیت از روش های پوشش دهی استفاده شده است. پوشش های پلاستیکی، پوشش های مطلوبی برای جلوگیری از نفوذ آب و گاز هستند. این پوشش ها از پلیمر هایی مانند پلی استر، پلی وینیل کلرید و پلی استیرن ساخته می شود. پوشش های پلاستیکی معایبی از جمله کمبود منابع فسیلی و آلودگی محیط زیستی را به همراه دارد [۲۸].

استفاده از مواد طبیعی تجدید پذیر برای پوشش دهی کاغذ های بسته بندی، منجر به کاهش آلودگی محیط زیست می شود. نشاسته ماده طبیعی است که برای پوشش دهی به کار می رود. این ماده پوشش دهی مزایایی از جمله تجدید پذیری، زیست سازگاری دارد. اما نشاسته به علت آب دوستی، ویژگی ممانعتی مطلوبی به کاغذ بسته بندی نمی دهد و همچنین ویژگی های مکانیکی کم تری نسبت به پوشش های پلاستیکی دارد. به منظور رفع این مشکل از موادی تجدید پذیر به عنوان تقویت کننده پوشش های نشاسته استفاده شده است [۲۸].

لیگنین ماده تقویت کننده ای است که به منظور تقویت ویژگی های مکانیکی و ممانعتی پوشش های نشاسته استفاده می شود. بهات و همکاران [۲۹] به بررسی استفاده از لیگنین به عنوان تقویت کننده پوشش های نشاسته پرداخته است. نتایج نشان داد که استفاده از لیگنین به عنوان تقویت کننده، منجر به بهبود خواص ترمومکانیکی و خواص ممانعتی با کاهش قابل توجهی در نفوذ پذیری بخار آب و بهبود مقاومت در برابر آب شده است.

۱۱ لیگنین به عنوان ماده پیشگام در تولید الیاف کربن

با افزایش تقاضا در راستای نسبت وزن به کارایی و تمایل به مواد ارزان قیمت در سال های اخیر توجه تولید کنندگان به تولید الیاف کربن جلب شده است. به دلیل هزینه بالای مواد اولیه الیاف کربن، همچون پلی اکریلونیتریل ((Polyacrylonitrile (PAN)، قیر، ابریشم مصنوعی، رزین های فنولی، استفاده از این الیاف برای



شکل ۳ تولید الیاف کربن از لیگنین [۱۷]

بعدی درهم آمیخته الکتریکی می‌تواند به عنوان مایع جمع‌کننده و لیتیوم عمل کند. در مقایسه با باتری‌های معمولی که دارای مواد غیرفعال هستند، این باتری‌ها دارای قیمت و حجم کم‌تر هستند. مواد آند، خواص الکتروشیمیایی مناسبی را در کاربرد و انرژی بالا نشان می‌دهد. الکترودهای مبتنی بر لیگنین در مقایسه با آندهای مبتنی بر کربن دارای خواص الکتروشیمیایی تقریباً برابری بوده، اما از هزینه کم‌تر فرایند و مواد برخوردار هستند [۳۴].

۱۳ کاربرد لیگنین در تهیه وانیلین

بررسی‌های شاکری و همکاران در زمینه‌ی تهیه وانیلین از مایع پخت کرافت گونه کاج آلداریکا بوده است. هدف از این بررسی تهیه وانیلین به عنوان محصول جانبی کارخانه کاغذ بود که با رسوب دادن لیگنین و اکسید کردن آن ساخته می‌شود [۳۵].

۱۴ جایگزین لیگنین به عنوان کربن سیاه

لیگنین می‌تواند جایگزین مناسبی برای دوده در تایرها لاستیکی شود. لیگنین پس از کربن دار شدن، خواص مشابهی نسبت به دوده در ساختار و هدایت حرارتی دارد [۳۶]. استفاده از لیگنین سبب کاهش قیمت تمام شده لاستیک می‌شود.

۱۵ استفاده از لیگنین به عنوان افزودنی در گل حفاری

امروزه شرکت‌های نفت و گاز به شدت در حال تنظیم مقرراتی برای افزودنی‌های نفتی سازگار با محیط زیست هستند، با استفاده از مواد افزودنی به عنوان انرژی

کاربردهای صنعتی محدود شده است. الیاف کربنی در لوازم جانبی جو زمین، لوازم ورزشی و خودروهایی لوکس مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۰]. علاوه بر این، تولید ضایعات سمی مانند سیانید هیدروژن (در طول فرایند PAN)، باعث آلودگی محیط زیست می‌شود. به منظور رفع این معضل‌ها، جایگزین کردن ماده اولیه مناسب به جای این مواد، انجام شد. ساختار کربنی لیگنین این ویژگی را به آن داده است که بتوان از آن به عنوان ماده اولیه در تولید مواد کربنی گرافیتی استفاده کرد [۳۱]. مواد کربنی مبتنی بر لیگنین مانند الیاف و نانوالیاف توسط تعدادی از دانشمندان مورد تحقیق قرار گرفت. بسته به روش‌های فرایند، برای مثال، فرایند ذوب، چرخش خشک یا چرخش الکتریکی امکان آماده‌سازی الیاف کربن مبتنی بر لیگنین با قطر چندنانومتر تا چند میلی‌متر را فراهم می‌کند (شکل ۳). ریزساختار و خواص الیاف کربن را می‌توان به راحتی با انتخاب اصلاح شیمیایی پیش‌سازهای لیگنین و مولفه‌های کربن‌سازی، انجام داد [۳۲].

نانوالیاف کربنی با قطر ۲۰۰ نانومتر که با استفاده از ریسندگی الکتریکی از لیگنین ساخته شده است. در بررسی‌های جدید، پوشش‌های نانوالیاف با سطوحی صاف و بدون نقص از لیگنین کرافت سوزنی برگان که توسط استخراج حلال قبل از ریسندگی الکتریکی خالص شده است، تولید می‌شود. ترکیب ساختاری الیاف کربن مبتنی بر لیگنین، اهمیت زیادی در بهبود مقاومت مکانیکی مواد دارد.

۱۲ لیگنین برای ذخیره انرژی در باتری

کاربرد جدید مواد کربنی مبتنی بر لیگنین، استفاده از این مواد به عنوان الکترود در باتری‌های یون لیتیوم (Lithium-ion Batteries (LIBs)) است. نانومواد کربنی، همچون گرافن، نانولوله‌های کربن، کربن‌های متخلخل، و نانوالیاف کربن، به دلیل رسانایی الکتریکی و سطح ویژه بالا، قابلیت زیادی به عنوان ماده الکترود برای کاربرد در دستگاه‌های ذخیره انرژی دارد [۳۳]. الکترود باتری یک پارچه ارزان قیمت از لیگنین ارگانوسالو پهن برگان توسط ذوب ۸-۱۵ میکرومتر الیاف به درون پلی‌اتیلن، تهیه شده است که تشکیل ماتریس الیاف لیگنین با ضخامت ۱/۲ سانتی‌متر را می‌دهد. این معماری سه

یا درشت مولکول‌ها هستند که برای تشکیل ماتریس‌های پلیمر نامحلول، به یکدیگر متصل می‌شوند. این سازه‌ها می‌توانند پنجاه تا هزار برابر وزن خشک خودشان مایع جذب کنند. آن‌ها برای کاربردهای پزشکی بسیار جذاب هستند؛ چون کاملاً سازگار با محیط زیست هستند و درحالی که در محیط آبی قرار گرفته‌اند می‌توانند داروها، پپتیدها و پروتئین‌های سلولی را از تخریب محافظت کنند. هیدروژل‌ها همچنین می‌توانند به صورت مایع به درون بدن موجودات زنده تزریق شوند و با لیگاند‌های چسبندگی سلولی به راحتی برای کاربردهای خاص اصلاح شوند [۱۸].

صمغ زانتان (Xanthan Gum) پلی ساکاریدی است که می‌تواند برای تولید هیدروژل‌های تخریب پذیر زیستی مورد استفاده قرار گیرد. صمغ زانتان، واکنش پذیری و خواص ترموشیمیایی محدودی دارد. انتظار می‌رود که این ویژگی‌ها با اضافه کردن لیگنین به صمغ زانتان بهبود یابد، درحالی که ویژگی‌های اکسایش گرمایی و فعالیت ضد میکروبی افزایش یافته است [۳۹].

لیگنین همچنین برای تولید هیدروژل مقاوم در برابر حرارت استفاده شده است که رفتار ژل‌های مختلف را در دماهای گوناگون نشان می‌دهد. این امر با واکنش بین لیگنین اسیداستیک با N-ایزوپروپیل اکریل آمید ((N-isopropylacrylamide (NIPAAm) در حضور N,N'-متیلن بیس اکریل آمید (N,N'-Methylenebisacrylamide (MBAAm)) به عنوان اتصال‌دهنده و H₂O₂ به عنوان آغازگر به دست می‌آید. تجزیه و تحلیل گرماسنجی پویایی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) نشان داد که دمای محلول بحرانی پایین‌تر از هیدروژل تقریباً برابر با ۳۱ درجه سانتی‌گراد بود. این مواد حاوی اندازه منافذ بین ۱۰۰-۲۰ میکرومتر هستند که با تغییر غلظت لیگنین قابل تنظیم هستند [۱۸].

لیگنین کربن پرمفد می‌تواند همچنین به عنوان محیط پخش کنترل شده برای مولکول‌های آسیب‌دیده مانند دارو و عوامل درمانی عمل کند. آزمایش‌هایی با کاپتوپریل، دارویی برای درمان فشارخون بالا، انجام شد. کربن سنتز شده دارای عرض منفذ در محدوده ۱۲/۰-۲/۵ نانومتر است. این کربن اصلاح شده نشان‌دهنده جذب و پخش کنترل شده کاپتوپریل در مایع معده شبیه‌سازی شده به مدت ۵۰ ساعت در نتیجه پرمفد به نظر می‌رسند. به علت پتانسیل مولکول‌های بزرگ

تجدیدشونده، این امر تحقق می‌یابد. مایع حفاری، که ۱۵ تا ۱۸ درصد از هزینه کل حفاری را شامل می‌شود، از اهمیت فراوانی برخوردار است. گل حفاری در سه خانواده، خانواده گل حفاری بر پایه روغن، مخلوط گل گاز هوادار شده (گل کلاسیک با نیتروژن) یا اسفنج‌های آبی، طبقه‌بندی می‌شوند. اجزای اصلی مایع حفاری، شامل آب، روغن/گاز و افزودنی‌های شیمیایی است [۳۷].

خانواده WBM بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد که از پلیمرها و خاک رس در آب با انواع مختلف افزودنی، در محلول آبی تشکیل شده است. مواد افزودنی برای روان کردن مسیر برای استفاده از مته، استفاده می‌شود. عملکرد مایع بر پایه آب به‌طور مستقیم به خواص فیزیکی مطلوب مانند گرانشی، چگالی و pH، بستگی دارد که این امر با استفاده از افزودنی‌های گل به دست می‌آید. همچنین فرایند حفاری باید با کم‌ترین هزینه ممکن و آسیب به محیط زیست انجام شود [۳۸].

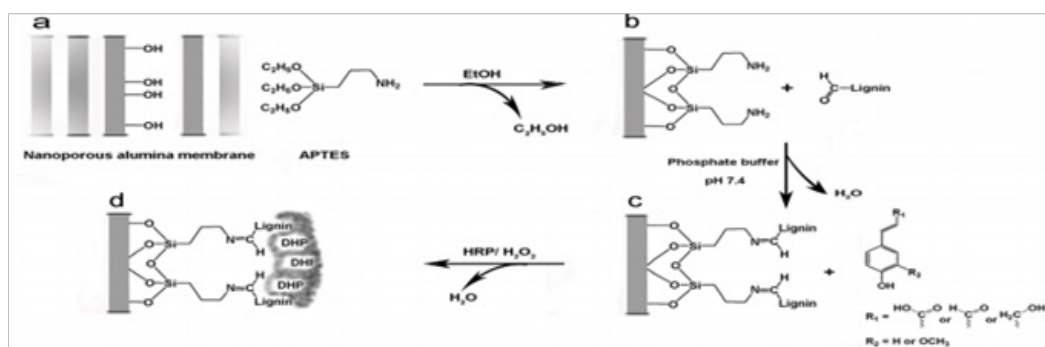
مواد افزودنی در گل حفاری از لحاظ فنی و زیست‌محیطی باید مطلوب باشد. لیگنین به عنوان ماده افزودنی در گل حفاری استفاده می‌شود. مولکول‌های لیگنین به سطح خاک رس جذب شده، از اتصال توسط نیروهای جذاب الکتروشیمیایی بین ذرات رس جلوگیری می‌کند [۳۸].

زهران و همکاران [۳۹] بر روی گل حفاری، تحقیق‌هایی انجام دادند. در این مطالعه به تولید افزودنی گل حفاری با کوپلمری شدن پیوند رادیکال آزاد لیگنوسولفونات (LS) با ۲- پروپین آمید (Am)، اسید پروپنوئیک (AA)، و متیلن بیس اکریل آمید (MBAm) در حضور پراکسید هیدروژن به عنوان آغازگر تولید کوپلیمر LS-g-p(Am-co-AA-co-MBAm) پرداخته است. نتایج نشان داده است که کوپلیمر حاصل می‌تواند عملکرد قابل توجهی در کنترل pH در درجه حرارت‌های مختلف داشته باشد.

۱۶ لیگنین در کاربردهای زیست پزشکی

۱۶-۱ ترکیبات لیگنین در داروسازی کنترل شده

هیدروژل‌ها به علت ساختار ذاتی و شباهت ساختاری آن‌ها با ماتریس خارج سلول، مواد جذابی در مهندسی بافت هستند و بنابراین قابلیت بالایی در تکثیر بافت سلولی و بقا دارند. هیدروژل‌ها شبکه‌های سه بعدی از زنجیرهای پلیمری از جور پلیمرهای هیدرولیکی، کوپلیمرها



شکل ۴ طرح‌واره سنتز (LNTs) فعال‌سازی غشای آلومینا با APTES؛ محل‌های واکنشی فقط در یکی از دیواره‌های منافذ نشان داده شده است. سطوح بالا و پایین غشای غیرفعال شده با استفاده از بخش خاکستری نشان داده شده است. (b) واکنش بر پایه شیف (Schiff) بین آمینو در غشای فعال APTES و قطعات آلدهید در لیگنین تیوگلیکولات منجر به تشکیل لایه پایه می‌شود؛ فقط یک دیوار منفذ نشان داده شده است. (c) اسید هیدروکسی سینامیک، هیدروکسی سینامالدهید، یا هیدروکسی سینامیل الکل اضافه شده‌اند و (d) پلیمری شدن لایه بیرونی پایه لیگنین به وسیله واکنش کاتالیز شده توسط پراکسید از ریشه خردل $\text{HRP} / \text{H}_2\text{O}_2$ به منظور تشکیل DHP نشان داده است [۴۰].

کوپلیمرها در کامپوزیت‌های زیستی، تقویت‌کننده پلیمر، تولید چسب، افزودنی ضد اکسایش در صنعت بسته‌بندی، تقویت‌کننده در صنعت بسته‌بندی، ماده پیشگام در یافکربن، ذخیره انرژی در باتری، تولید وانیلین، جایگزین دوده، افزودنی گل حفاری، به منظور دارورسانی کنترل شده و در نانولوله‌های مبتنی بر لیگنین برای رسانش DNA است.

کامپوزیت‌های پلی‌الفین/لیگنین و همچنین کامپوزیت‌های PVA/لیگنین بهترین ترکیب را در صنعت زیست-کامپوزیت نشان می‌دهند. در صنعت لاستیک‌سازی از لیگنین به عنوان تقویت‌کننده استفاده می‌کنند. کامپوزیت لیگنین-LDH /SBR دارای مدول، مقاومت کششی، مقاومت به پارگی و سختی بهتری نسبت به کامپوزیت LDH/SBR است. در صنعت چسب، لیگنین تأثیر زیادی در چسبندگی چسب فنول فرم آلدهید دارد، به دلیل داشتن گروه‌های فنولی فراوان جایگزین فنول در چسب می‌شود و مزایایی از جمله قیمت تمام شده و سمیت کم‌تره همراه دارد.

در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی به منظور رفع حملات باکتریایی و ریزاندام‌واره‌های خطرناک به درون بسته‌بندی و آلوده کردن مواد غذایی از پوشش‌های لیگنین/PLA می‌توان استفاده کرد. همچنین در صنعت بسته‌بندی از لیگنین به عنوان تقویت‌کننده فیلم‌های پوششی نشاسته استفاده می‌شود که منجر به افزایش ویژگی‌های

توسط پرمغذها جذب می‌شوند، این کربن‌ها می‌توانند برای کاربردهایی همچون جذب رنگ، اتصال پروتئین، کنترل آلودگی، کاتالیز، حمل و نقل مولکولی و کاربردهای پخش کنترل شده دیگر مفید باشد [۴۰].

۱۶-۲ نانولوله مبتنی بر لیگنین در رسانش DNA

سنتز نانولوله لیگنین (LNTs) (Lignin Nanotubes) و نانوسیم‌های لیگنین (LNWs) (Lignin nanowires)، کارآمد و مقرون به صرفه است و به عنوان حامل‌های زیست‌کامپوزیتی برای رسانش DNA و عوامل درمانی استفاده می‌شود.

سنتز LNTs و نانوسیم‌ها بر پایه اتصال بین لیگنین و غشای آلومینا است. سپس با افزودن پراکسیداز کاتالیز شده از پلیمر هیدروژن‌زدایی (DHP لیگنین مصنوعی)، غشا در اسید فسفریک رقیق حل می‌شود. تصویر کاملی از سنتز LNTs در شکل ۴ نشان داده شده است. بسته به نوع مونومرهایی که برای رسوب DHP مورد استفاده قرار می‌گیرند، نانوسیم‌های جامد یا نانولوله‌های توخالی سنتز شده، در موارد متنوعی به کار گرفته می‌شود.

۱۷ نتیجه‌گیری

مهم‌ترین کاربردهای لیگنین در صنایع مختلف شامل تولید اتانول و سوخت زیستی، پلیمرهای زیستی، به عنوان

لیگنین به عنوان محصول جانبی در کارخانه‌های خمیر و کاغذ، فرصت زیادی را برای استفاده در کاربردهای صنعتی ایجاد می‌کند. با توجه به این که بیشتر لیگنین به منظور تولید انرژی در کارخانه‌ها سوخته می‌شود؛ می‌توان با مقدار کمی هزینه اولیه به تولید محصول جدیدی از لیگنین پرداخت.

مکانیکی و ممانعتی پوشش شده است. با توجه به ساختار کربنی، لیگنین می‌تواند به عنوان ماده پیشگام در تولید الیاف کربنی مورد استفاده قرار گیرد و همچنین جایگزین خوبی برای دوده در تایرهای لاستیکی است. استفاده از لیگنین به عنوان ماده افزودنی در گل حفاری مزایایی از جمله سازگاری با محیط زیست و قیمت تمام شده کم تر را به همراه دارد.

مراجع

1. Chung Y. L., Olsson J. V., Li, R. J., Frank C. W., Waymouth R. M., Billington S. L., Sattely E. S., A Renewable Lignin-Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 1231-1238, **2013**.
2. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3941-3994, **2011**.
3. Schorr D., Diouf P. N., Stevanovic T., Evaluation of Industrial Lignins for Biocomposites Production, *Industrial Crops and Products*, 52, 65-73, **2014**.
4. Hatakeyama H., Hatakeyama T., Lignin structure, Properties, and Applications, *Adv. Polym. Sci.*, 232, 1-63, **2010**.
5. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A., Liquid Fuels, Hydrogen and Chemicals from Lignin: A Critical Review Renew, *Sustain. Energy Rev.*, 21, 506-523, **2013**.
6. Nagele H., Pfitzer J., Nagele E., Inone E.R., Eisenreich N., Eckl W., Eyerer P., Arboform- A Thermoplastic, Processable Material from Lignin and Natural Fibers, In: Hu, T.Q. (Ed.), Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, 101-120, **2002**.
7. Duval A., Lawoko M., A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-Structured Materials", *React. Funct. Polym.*, 85, 78-96, **2014**.
8. Hage R.E., Brosse N., Chrusciel L., Sanchez C., Sannigrahi P., Ragauskas, A., Characterization of Milled Wood Lignin and Ethanol Organosolve Lignin from Miscanthus, *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 1632-1638, **2009**.
9. Ikeda T., Holtman K., Kadla J.F., Chang H., Jameel H., AgricJ., Studies on the Effect of Ball Milling on Lignin Structure Using a Modified DFRC Method, *Food Chem.*, 50, 129-135, **2002**.
10. Wu W., Wang Z., Jin Y., Matsumoto, Y. Zhai, H., Isolation of Cellulolytic Enzyme Lignin from Rice Straw Enhanced by LICI / DMSO Dissolution and Regeneration, *Bio Resources*, 9, 4382-4391, **2014**.
11. Chakar F. S., Ragauskas A. J., Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry, *Industrial Crops and Products*, 20, 131-141, **2004**.
12. Lora J., Chapter 10 – Industrial Commercial Lignin's: Sources, Properties and Applications, Monomers, *Polymers and Composites from Renewable Resources*, 225-241, **2008**.
13. Chakrabarty K., Krishna K. V., Saha P., Ghoshal A. K., Extraction and Recovery of Lignosulfonate from its Aqueous Solution using Bulk Liquid Membrane, *J. Membr. Sci.*, 330, 135-144, **2008**.
14. Mousavioun P., Doherty W.O.S., Chemical and Thermal Properties of Bagasse Soda Lignin, *Industrial Crops and Products*, 31, 52-58, **2010**.
15. Torrea M. J. I., Morala A., Hernández, M. D., Cabezas E., Tijero A., Organosolv lignin for Biofuel, *Industrial Crops and Products*, 45, 58-63, **2013**.
16. Beisl S., Miltner A., Friedl A., Lignin from Micro- to Nano-size: Production Methods, *Int. J. Mol. Sci.*, 18, 1-31, **2017**.
17. Holladay J. E., Bozell J. J., White J. F., Johnson D., Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, *Pacific Northwest National Laboratory Prepared for the U.S. Department of Energy*, 1-79, **2007**.
18. Windeisen E., Wegener G., Chemical Characterization and Comparison of Thermally Treated Beech and Ash wood, *Materials Science Forum*, 599, 143-158, **2009**.
19. Uraki Y., Sugiyama Y., Koda K., Kubo S., Kishimoto T., Kadla J. F., Thermal Mobility of β -O-4-Type Artificial Lignin, *Biomacromolecules*, 13, 867-872, **2012**.
20. Bhardwaj R., Mohanty A. K., Advances in the Properties of Poly lactides Based Materials: A Review, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 1, 191-209, **2007**.
21. Xiao S., Feng J., Zhu J., Wang X., Yi C., Su S., Preparation and Characterization of Lignin-Layered Double Hydroxide/ Styrene-Butadiene Rubber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 1308-1312, **2013**.
22. Mahendran A. R., Wuzella G., Aust N., Mueller U., Kandelbauer A., Processing and Characterization of Natural Fibre Reinforced Composites using Lignin Phenolic Binder, *Polym. Compos.*, 21, 199-206, **2013**.
23. Culbertson C., Treasure T., Venditti R., Jameel H., Gonzalez R., Life Cycle Assessment of Lignin Extraction in a Softwood Kraft Pulp Mill, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1-29, **2016**.
24. Yuan Y., Guo M., Liu F., Preparation and Evaluation of Green Composites using Modified Ammonium Lignosulfonate and Polyethylenimine as a Binder, *Bioresour.* 9, 836, **2014**.
25. Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S., Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 1766-1782, **2011**.
26. Domenek S., Louaifi A., Guinault A., Baumberger S., Potential of Lignins as Antioxidant Additive in Active Biodegradable

- Packaging Materials, *J. Polym. Environ.*, 21, 692–701, **2013**.
27. Richter A.P., Brown J.S., Bharti B., Wang A., Gangwal S., Houck K., Cohen Hubal E.A., Paunov V.N., Stoyanov S.D., Velev O.D., An Environmentally Benign Antimicrobial Nanoparticle Based on a Silver-Infused Lignin Core, *Nat. Biotechnol.*, 10, 817–823, **2015**.
28. Shawaphun S., Manangan T., Paper Coating with Biodegradable Polymer for Food Packaging, *Sci. J. UBU*, 1, 51-57, **2010**.
29. Bhat R., Abdullah N., Din R. H., Tay G. S., Producing Novel Sago Starch Based Food Packaging Films by Incorporating Lignin Isolated from Oil Palm Black Liquor waste, *J. Food Eng.*, 119, 707-713, **2013**.
30. Huang X., Fabrication and Properties of Carbon Fibers, *Mater.*, 2, 369–403, **2009**.
31. Kadla J. F., Kubo S., Venditti R. A., Gilbert R. D., Compere A. L., Lignin-Based Carbon Fibers for Composite Fiber Applications, *Carbon*, 40, 2913-2920, **2002**.
32. Ten E., Vermerris W., Recent Developments in Polymers Derived from Industrial Lignin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1-13, **2015**.
33. Dahn J. R., Zheng T., Liu Y., Xue J. S., Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials, *Sci.*, 270, 590-593, **1995**.
34. Tenhaeff W. E., Rios O., More K., McGuire M. A., Highly Robust Lithium Ion Battery Anodes from Lignin: An Abundant, Renewable, and Low-Cost Material, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 86-94, **2014**.
35. Shakeri A., Maghsodlou R. S., Ghasemian A., Oxidative Production of Vanillin from Industrial Lignin Using Oxygen and Nitrobenzene: A Comparative Study, *Int. J. Farm. & Alli. Sci.*, 2, 1165-1171, **2013**.
36. Kannangara M. S., Development and Integration of Acid-Precipitation Based Lignin Biorefineries in Kraft Pulping Mills, Ph.D. Thesis, Montreal University, **2015**.
37. Khodja M., Khodja-Saber M., Paul Canselier J., Bergaya F., Drilling Fluid Technology Performances and Environmental Considerations, *Products and Services; from R&D to Final Solution*, 13, 228-256, **2012**.
38. Zahran M. A., El-Sherbiny I. M., Abd El-Raheem H. M., Basuni M. M., Synthesis, Characterization and Aqueous Properties of a Newly Prepared Lignin-Based Graft Copolymer as a Drilling Mud Additive, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.*, 6, 1-9, **2017**.
39. Raschig I. E., Hitruc E. G., Vasile C., Semi-Interpenetrating Polymer Networks Containing Polysaccharides II. Xanthan/Lignin Networks: ASpectral and Thermal Characterization, *High Perform. Polym.*, 23, 219, **2011**.
40. Caicedo H. M., Dempere L. A., Vermerris W., Template-Mediated Synthesis and Bio-Functionalization of Flexible Lignin-Based Nanotubes and Nanowires, *Nanotechnology*, 23, 1-12, **2012**.

واژه‌های کلیدی:

گرافن
اکسید گرافن
پلیمر
نانوپرکننده
نانوکامپوزیت
صنعت نفت

مروری بر خواص و کاربردهای کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه گرافن در صنعت نفت

مریم دارایی^{۱*}، صدیقه صادق حسنی^۲، امیرحسین فراهانی^۳

۱ تهران، پژوهشگاه صنعت نفت

۲ تهران، عضو هیئت علمی پژوهشگاه صنعت نفت

۳ گرمسار، مهندسی نفت

چکیده ...

با استفاده از نانوپرکننده‌ها و ورود آن به درون شبکه پلیمری، پلیمر نانوکامپوزیت تولید می‌شود که خواص فوق العاده‌ای، نسبت به پلیمر خالص از خود نشان می‌دهد و منجر به بهبود خواص گرمایی، فیزیکی و مکانیکی، پوششی، الکتریکی، نفوذپذیری، خواص جذبی و تأخیر در قابلیت اشتعال و... می‌شود. از میان نانوپرکننده‌های مختلف، گرافن به علت پیوند C-C و ساختار شبکه لانه زنبوری شش وجهی، مساحت سطح ویژه بالا، استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی به عنوان گزینه‌ای مناسب در ترکیب با پلیمرها و تولید نانوکامپوزیت، مطرح است. نانوکامپوزیت‌های گرافنی با کاربردهای گسترده در صنعت نفت و گاز مورد استفاده قرار گرفته‌اند که عبارتند از کاتالیزورها، جاذب‌ها، پوشش‌ها و مواد ضد خوردگی، جداکننده آب و نفت. در این مقاله مروری بر سنتز گرافن و اکسید گرافن و روش‌های پر کاربرد سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر و کاربرد آن‌ها در صنعت نفت و گاز انجام می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m20.daraee@gmail.com

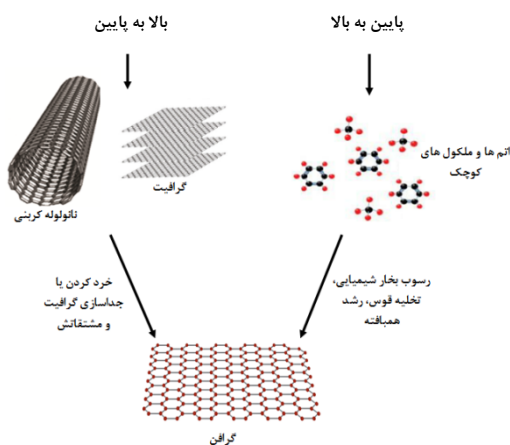
۱ مقدمه

پلیمرها استحکام و انعطاف پذیری بالایی دارند، اما برای کاربردهای صنعتی با بعضی معایب روبه رو هستند که استفاده از آن‌ها را با محدودیت‌هایی مواجه کرده است. اخیراً مواد کامپوزیتی پلیمری در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این راستا، فناوری نانو به عنوان یکی از مهم‌ترین فناوری‌ها برای بهبود خواص مواد کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات با مساحت سطح ویژه و حجم منافذ بالا و اندازه کوچک، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. بنابراین، آن‌ها را می‌توان به عنوان پرکننده به پلیمرها اضافه کرد که منجر به تولید نانوکامپوزیت پلیمری با خواص ویژه و چندمنظوره می‌شود. مواد نانوکامپوزیت را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: نانوکامپوزیت‌های سرامیکی، نانوکامپوزیت‌های فلزی و نانوکامپوزیت‌های پلیمری. نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به امکان استفاده در کاربردهای مختلف مانند بسته بندی، غشا، جذب، کاتالیزور، صنعت نفت و گاز و... بررسی و مطالعه شده‌اند. آن‌ها خواص حرارتی فیزیکی و مکانیکی، ممانعتی، پوششی، الکتریکی، نفوذپذیری، جذبی و به تأخیر انداختن اشتعال (Flame retardant) بهتری را نسبت به پلیمرخالص نشان می‌دهند. علاوه بر این، نوع شبکه پلیمری و پرکننده‌ها، نقش مهمی در خواص نانوکامپوزیت ایفا می‌کنند. نانومواد مختلف مثل نانولوله کربنی، گرافن، نانوسیلیکا و الیاف تقویت

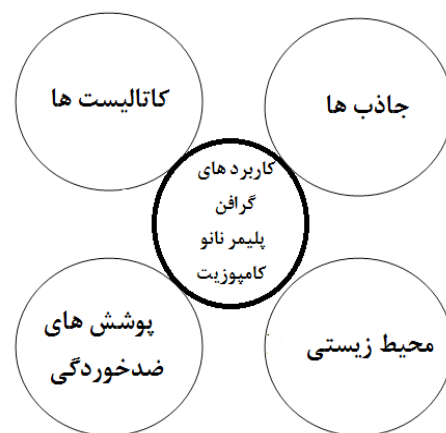
شده به عنوان پرکننده به شبکه پلیمر اضافه می‌شوند. از میان نانومواد گوناگون، گرافن، یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها به عنوان پرکننده است. گرافن با سطح ویژه خاص، استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است و به عنوان پرکننده‌ای با مقادیر کم تر نسبت به سایر نانومواد، نتایج مشابهی به دست می‌دهد. نانوکامپوزیت‌های گرافنی برای کاربردهای نفت و گاز مناسب بوده و به طور گسترده‌ای در این زمینه استفاده می‌شوند [۲۱]. شکل ۱ کاربردهای نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر در صنعت نفت و گاز نشان می‌دهد.

۲ تهیه گرافن و کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه گرافن

گرافن، مشتقاتش و نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر به روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند. برای تولید گرافن از دو رویکرد کلی بالا به پایین و پایین به بالا استفاده می‌شود (شکل ۲). رویکرد بالا به پایین روشی است که در آن با خرد کردن یا جداسازی گرافیت یا مشتقات آن گرافن به دست می‌آید. رویکرد پایین به بالا روشی است که در آن با کنار هم قرار گرفتن ذرات و اتم‌ها شکل نهایی ماده ایجاد می‌شود. هر کدام از این رویکردها شامل چندین روش هستند. روش پایین به بالا منجر به تولید گرافن در حجم کم می‌شود. برای استفاده از گرافن برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری، نیاز به



شکل ۲ انواع رویکردهای سنتز گرافن



شکل ۱ کاربردهای نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر در صنعت نفت

استفاده می‌شود. در این روش، پلیمر را در دمای بالا ذوب می‌کنند و گرافن را به آن اضافه می‌کنند و به وسیله دستگاهی مثل اکسترودر، تحت نیروی بالا قرار می‌گیرد تا اختلاط کامل صورت گیرد [۸] (شکل ۳).

در روش اختلاط محلولی، به منظور انحلال‌پذیری و پراکندگی بالای گرافن و مشتقاتش با آب و حلال‌های آلی، ابتدا گرافن و حلال مورد نظر به کمک فرایند فراصوت، مخلوط شده، سپس پلیمر به آن‌ها اضافه می‌شود. پلیمرهای مختلفی مثل پلی‌ایمید، پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌متیل‌متاکریلات، پلی‌استایرن و پلی‌کربنات و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش به علت تبخیر حلال در محیط زیست و مشکلات محیط‌زیستی برای تولید نانوکامپوزیت پلیمر/گرافن در حجم زیاد مورد استفاده قرار نمی‌گیرد [۸] (شکل ۴). روش اختلاط مذاب، مشکلات زیست محیطی کم‌تری نسبت به روش اختلاط محلولی دارد اما روش اختلاط مذاب، پراکندگی کم‌تری از گرافن را در شبکه پلیمری فراهم می‌کند و همچنین به علت ایجاد دمای بالا برای موادی که در اثر دمای بالا دچار تخریب ساختاری می‌شوند، مناسب نیست. در روش بسپارش درجا، گرافن به مونومر اضافه شده و به کمک شروع‌کننده مناسبی مثل تابش یا حرارت، به‌طور یکنواخت در زمینه پخش می‌شود و فرایند بسپارش به صورت درجا و هم‌زمان رخ می‌دهد. در این روش بین پلیمر و گرافن، پیوند شیمیایی ایجاد می‌شود. این پیوند باعث می‌شود دو جزء تقویت‌کننده به وجود آید که برای تولید نانوکامپوزیت مناسب است [۸] (شکل ۵).

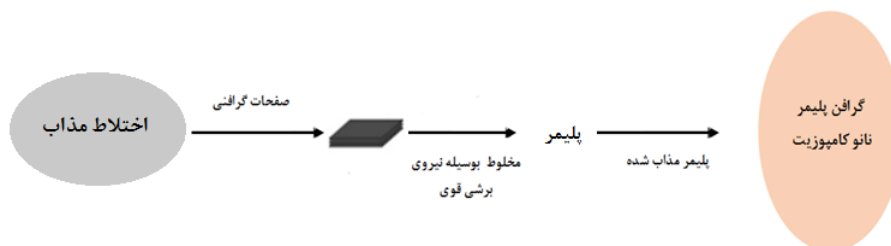
۳ خواص و کاربردهای نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه گرافن در صنعت نفت

نانوپرکننده‌ها به منظور بهبود چندین خواص پلیمری

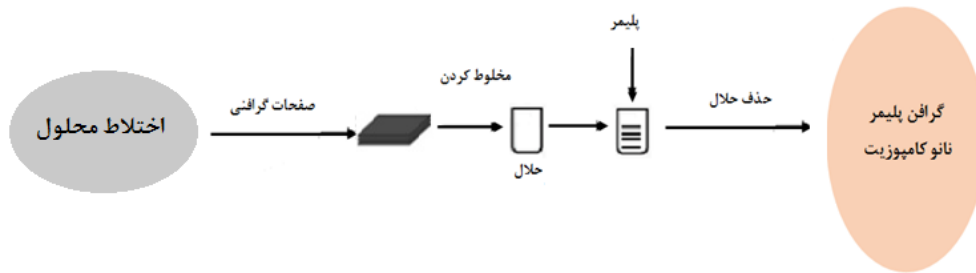
حجم زیادی از گرافن است. بنابراین رویکرد بالا به پایین بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش لایه‌لایه کردن مکانیکی و شیمیایی از روش‌های اصلی برای تولید گرافن در حجم زیاد است. در روش لایه‌لایه کردن مکانیکی، با استفاده از امواج فراصوت یا جریان الکتریکی بر نیروی واندروالس بین ورقه‌های گرافیت یا مشتقاتش، غلبه کرده، با تضعیف پیوندهای واندروالسی و افزایش فاصله بین لایه‌ها، گرافن لایه‌ای تولید می‌شود. در روش شیمیایی، به کمک مواد شیمیایی گوناگون و قرارگیری این مواد در بین لایه‌های گرافیت یا مشتقاتش، فاصله بین ورقه‌های گرافیت افزایش یافته، در نهایت به کمک امواج فراصوت و کاهش اکسیدگرافیت، ورقه‌های گرافن تولید می‌شود [۳-۶].

پرکاربردترین روش برای سنتز اکسیدگرافن، استفاده از روش هامرز است. در این روش، گرافیت را در معرض اکسیدکننده‌های قوی مثل KMnO_4 ، NaNO_3 و H_2SO_4 قرار می‌دهند و گروه‌های مختلف اکسیژنی بر روی گرافیت قرار گرفته، اکسیدگرافیت تولید می‌شود. سپس اکسیدگرافن به کمک فرایند امواج فراصوت اکسیدگرافیت و افزایش فاصله بین لایه‌های آن تشکیل می‌شود. در نهایت به منظور تولید گرافن می‌توان اکسیدگرافن را به کمک روش الکتریکی، گرمایی یا شیمیایی کاهش داد [۷].

یکی از چالش‌های اصلی برای تولید نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر، پراکندگی مناسب گرافن در شبکه پلیمری است که به این منظور از سه روش پرکاربرد برای پراکندگی گرافن در شبکه پلیمری و تولید نانوکامپوزیت پلیمر/گرافن استفاده می‌شود که عبارتند از اختلاط مذاب، اختلاط محلول و بسپارش درجا. در صنعت، به منظور تهیه نانو کامپوزیت‌های گرافنی از روش اختلاط مذاب



شکل ۳ روش اختلاط مذاب برای سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر



شکل ۴ روش اختلاط محلولی برای سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

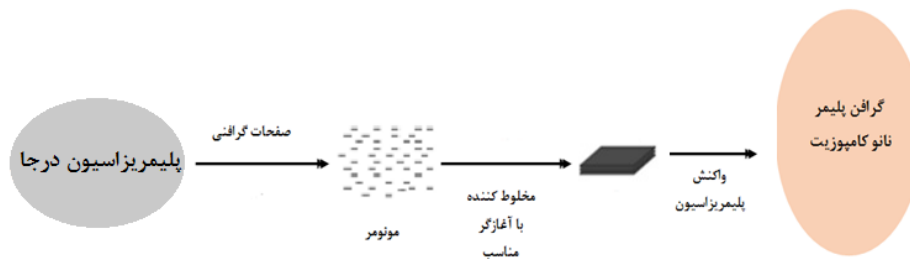
مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. رسانایی الکتریکی پلیمرهای نانوکامپوزیت اخیراً بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است.

شبکه پلیمری عایق است و زمانی که گرافن به‌عنوان پرکننده اضافه می‌شود، هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت پلیمر گرافنی، به علت هدایت الکتریکی بالای گرافن فراهم می‌شود. هدایت الکتریکی کامپوزیت‌ها به عوامل مختلفی نظیر نسبت ظاهری (Aspect Ratio) گرافن، غلظت و تجمع پرکننده، روش‌های سنتز و گروه‌های عاملی بستگی دارد. گرافن دارای رسانایی بالا است، اما تولید آن در مقیاس زیاد از طریق لایه‌برداری مکانیکی محدود است. برای این منظور، اکسیدگرافن، به‌کار گرفته می‌شود، زیرا تولید آن در مقیاس وسیع، اقتصادی است. در مورد اکسیدگرافن، می‌توان گفت که کاهش اکسیدگرافن عایق باعث می‌شود گروه‌های فعال اکسیژن، حذف شده، هدایت الکتریکی آن بازگردد. بنابراین، اکسیدگرافن کاهش یافته، به‌عنوان پرکننده‌ای رسانا برای استفاده در کامپوزیت‌های پلیمری به‌کار گرفته

شامل فیزیکی و مکانیکی، زیستی، ممانعتی، الکتریکی، مغناطیسی و سطحی برای کاربردهای مختلف به‌خصوص صنایع نفت و گاز مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوپرکننده‌ها در مقایسه با پرکننده‌های معمولی از جمله الیاف شیشه، الیاف کربن و ورقه‌های چوبی دارای مساحت سطح ویژه بالاتر فعل و انفعالات قابل کنترل با شبکه پلیمری است. گرافن به‌عنوان نانوپرکننده برای شبکه‌های پلیمری به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است، زیرا می‌تواند چندین ویژگی پلیمر را بهبود دهد. به‌علاوه این که گرافن نسبت به اکسیدگرافن (GO)، دارای سازگاری پایین‌تری با پلیمرهای آلی است، به این منظور برای کاربردهای گوناگون، اکسیدگرافن، کاهش یافته یا به‌کمک پلیمرهای آلی مختلف عامل‌دار شده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳-۱ خواص فیزیکی

نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای خواص الکتریکی، مکانیکی، حرارتی و کاربردهای محیط‌زیستی هستند که



شکل ۵ روش بسپارش درجا برای سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

به منظور بررسی پراکندگی گرافن در شبکه پلیمری در تحقیق توسط کیم و همکارانش، روش‌های مختلف سنتز مانند اختلاط مذاب، اختلاط محلولی و بسپارش درجا در تولید کامپوزیت گرافن/پلی‌یورتان مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. آن‌ها نشان دادند که هر کدام از روش‌ها، پراکندگی متفاوتی را برای کامپوزیت فراهم می‌کنند. اثر پراکندگی گرافن به عنوان نانو افزودنی، با و بدون استفاده از آسیاب توپی به عنوان روشی برای بهبود پراکندگی و تأثیر آن بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی مورد مطالعه قرار گرفت. هر چه پراکندگی گرافن در رزین اپوکسی بیشتر بود در نتیجه استحکام و مقاومت کششی بهتری هم مشاهده شد. در تحقیقی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/اکسیدگرافن سنتز شد و اثرات تقویتی ذرات اکسیدگرافن بر روی خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر غیرقطبی پلی‌پروپیلن بررسی شد. استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با بررسی رفتار مکانیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی از اکسیدگرافن به شبکه پلی‌پروپیلن مدول یانگ را به ترتیب ۲۰، ۳۰ و ۳۴٪ و پایداری حرارتی را به ترتیب ۲، ۸ و ۱۲ درجه سانتی‌گراد نسبت به پروپیلن خالص افزایش نشان داده است [۱۵]. یاو و همکاران [۱۶] پراکندگی گرافن ورقه‌ورقه شده در رزین اپوکسی را بررسی کردند. آزمون میکروسکوپی نشان داد که نانو ورقه گرافن به خوبی در رزین اپوکسی پراکنده شده است. همچنین نتایج نشان داد که پیوند بین گرافن و رزین اپوکسی، نوع گرافن و پراکندگی آن تأثیر مهمی بر خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمری دارد. سالوم و همکاران [۱۷] اثر سه نوع مختلف از گرافن شامل گرافن عامل‌دار شده به وسیله گروه‌های آمین و دو گرافن غیر عامل‌دار با اندازه‌های مختلف استفاده کردند و خواص چسبندگی و مکانیکی رزین اپوکسی را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که تمام نانوکامپوزیت‌ها دارای مدول یانگ بالاتری نسبت به رزین اپوکسی خالص هستند. الکسپلوس و همکاران [۱۸] کاربرد نانوقرص‌های (Nano Platelets) گرافن با غلظت و اندازه‌های مختلف را برای مطالعه عملکرد مکانیکی رزین اپوکسی مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها اپوکسی را با گروه هیدروکسیل، عامل‌دار کردند تا فعل و انفعالات بین رزین و گرافن را افزایش دهند. آن‌ها نشان دادند که نمونه ۰/۵ درصد وزنی از گرافن عامل‌دار

می‌شود. تحقیقات نشان داده که کاهش اکسیدگرافن و حذف گروه‌های فعال اکسیژن به روش شیمیایی، هدایت الکتریکی کم‌تری را نسبت به روش کاهش اکسیدگرافن با روش مکانیکی نشان داده است [۹]. کیم و همکاران [۱۰] به‌وسیله کاهش حرارتی و شیمیایی، ورقه‌های GO را تولید کردند و آن‌ها را در پلیمرهای پلی‌یورتان با سه روش اختلاط محلولی، بسپارش درجا و روش اختلاط مذاب، پراکنده کردند. نتایج نشان داد که برای پلی‌یورتان، مقدار ۰/۵ wt% از اکسیدگرافن کاهش یافته به وسیله گرما دارای هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به اکسیدگرافن کاهش یافته به روش شیمیایی است. تأثیر مقادیر اکسیژن بر روی لایه‌های گرافن بر خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های گرافن پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) توسط ژانگ و همکاران [۱۱] مورد مطالعه قرار گرفت. افزایش مقدار اکسیژن لایه‌های گرافن منجر به افزایش نفوذ الکتریکی می‌شود. از سوی دیگر، مقدار اکسیژن کم‌تر در گرافن منجر به افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت PMMA می‌شود. در واقع، ساختار sp² گرافیتی در گرافن با حضور گروه‌های حاوی اکسیژن، تخریب شده، منجر به کاهش هدایت ذاتی گرافن می‌شود. خواص منحصر به فرد گرافن منجر به فراهم کردن ویژگی مکانیکی عالی در کامپوزیت‌های پلیمر/گرافن شده است. استحکام ذاتی و مدول الاستیک گرافن به ترتیب یک تراپاسکال و ۱۲۵ گیگاپاسکال است. اگر چه گرافن خالص دارای استحکام بالایی است اما دارای پراکندگی کمی در شبکه‌های پلیمری است. به همین دلیل، اکسیدگرافن معمولاً برای افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر به کار گرفته شده است، زیرا دارای خواص مکانیکی عالی و گروه‌های عاملی مختلف است که باعث پراکندگی مناسب گرافن در شبکه‌های پلیمری می‌شود. GO در ترکیب با پلیمرها می‌تواند خواص مکانیکی پلیمر خالص را به دلیل فعل و انفعالات بهتر بین شبکه پلیمری و صفحات گرافن بهبود بخشد [۱۲]. آتیف و همکاران [۱۳] اثر گرافن را بر خواص فیزیکی نانوکامپوزیت پلیمری از قبیل خواص حرارتی، الکتریکی و مکانیکی بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که افزودن مقدار کمی از گرافن به پلیمر می‌تواند خواص آن را بهبود دهد. به عنوان مثال چقرمگی شکستگی (Fracture Toughness)، به عنوان خاصیت مکانیکی ۱۳۱ درصد افزایش یافته بود. همچنین

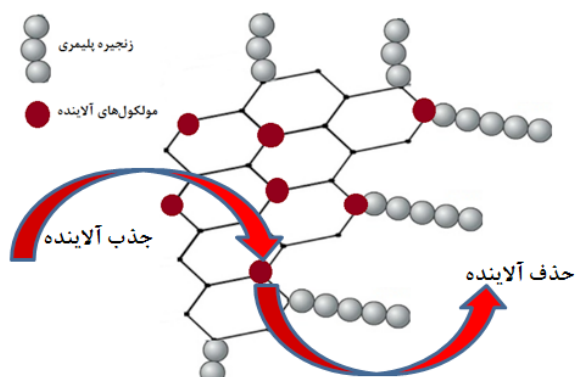
به اپوکسی، هدایت حرارتی (۳۶٪) نسبت به اپوکسی خالص افزایش یافت. علاوه بر این، مطالعات نشان داد که هدایت حرارتی کامپوزیت‌های اپوکسی/گرافن بیشتر از کامپوزیت‌های اپوکسی/نانولوله کربنی است. استفاده از پلیمرها به دلیل تخریب آن‌ها در دمای بالا محدود شده است. از این دیدگاه، افزودن گرافن و اکسیدگرافن عامل‌دار می‌تواند پایداری تخریب گرمایی پلیمرهای مختلف را بهبود بخشد [۲۳ و ۲۴]. در تحقیقی، رسانش حرارتی نانوکامپوزیت اپوکسی با استفاده از توپ‌های پلی‌متیل متاکریات (PMMA) با قطر ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر که با گرافن کاهش یافته پوشش داده شده بود، بررسی شد. اندازه‌گیری‌های رسانش حرارتی نمونه‌های بالک از نانوکامپوزیت اپوکسی PMMA با پوشش گرافنی (GPMMA) نشان داد که اضافه کردن ۱ درصد وزنی GPMMA رسانش حرارتی را ۷ برابر افزایش می‌دهد [۲۵]. در پژوهشی، خواص مکانیکی، حرارتی و بازدارنده شعله کامپوزیت پایه اپوکسی با افزودن rGO، بررسی شد و نشان داده شد که قله انتشار گرما، انتشار گرمای کل و تولید دود، به ترتیب ۱۴،۳۴ و ۳۰٪ در مقایسه با رزین خالص کاهش می‌یابد [۲۶]. جدول ۱ روش سنتز، نوع پلیمر و نانوپرکننده و خواص بهبود یافته نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر را نشان می‌دهد. گرافن و مشتقات آن به‌طور گسترده در کاربردهای زیست‌محیطی و به‌خصوص تصفیه آب استفاده می‌شوند. همچنین، سینتیک جذب آلاینده‌ها بر روی گرافن به علت ساختار متخلخل، سریع‌تر از جاذب‌های سنتی است و می‌تواند به‌طور هم‌زمان آلاینده‌های مختلف را حذف کند. علاوه بر این، قیمت تولید پایین‌تر و میزان جذب با کارایی بالا منجر به فراهم شدن رقابت با سایر جاذب‌ها شده است. گرافن خالص، آب‌گریز است و نمی‌تواند در محلول‌های آبی پراکنده شود. بنابراین عملکرد آن در تصفیه آب محدود می‌شود. اکسیدگرافن و اکسیدگرافن کاهش یافته، شکل‌های دیگر گرافن هستند که آب دوست بوده، می‌توانند به راحتی سنتز شوند. بنابراین، آن‌ها می‌توانند برای کاربردهای محیطی مانند حذف آلاینده‌های آب استفاده شوند. اکسیدگرافن کاهش یافته بهتر از اکسیدگرافن در تصفیه آب عمل می‌کند؛ زیرا دارای مساحت سطح زیاد است و شامل بار منفی زیادی نمی‌شود، بنابراین به‌طور مؤثر می‌تواند برای از بین بردن ناخالصی‌های آنیونی از جمله رنگ‌های آنیونی، As(V)، As(III) و Cr(VI) استفاده

در ترکیب با رزین اپوکسی دارای استحکام بالاتری نسبت به اپوکسی خالص است. فریرا و همکاران [۱۹] اکسیدگرافن را با استفاده از هگزامتیلن دی‌آمین، عامل‌دار کرده و با اپوکسی مخلوط کردند. آن‌ها مشاهده کردند که اصلاح سطح اکسیدگرافن با آمین باعث بهبود سختی تا ۳۳٪ می‌شود. علاوه بر این، خواص مکانیکی شبکه پلیمری اپوکسی با مقادیر مختلف گرافن ۰، ۰/۵، ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که تأثیر حضور نانوذرات گرافنی در ماتریس اپوکسی می‌تواند بر روی اندازه‌گیری خراش (Indentation Measurement) آن تأثیر بگذارد که برای تعیین سختی در مهندسی مکانیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰]. بررسی‌ها نشان داد که خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به ساختار و خواص ذاتی گرافن (به‌عنوان پرکننده)، عامل‌دار کردن سطح آن، شبکه پلیمری و فرایند بسپارش بستگی دارد. در تحقیقی نانو صفحه‌های گرافیتی ورقه‌شده طی فرایند اختلاط در شبکه پلی پروپیلن قرار داده شد. نتایج نشان دادند که استفاده از ۲/۵ wt% از گرافن با پلی پروپیلن می‌تواند مدول یانگ و استحکام تسلیم را به ترتیب ۱۰۰ و ۶۰٪ بهبود دهد [۲۱]. در تحقیقی پراکندگی گرافن در اپوکسی برای بررسی خواص مکانیکی مورد مطالعه قرار داده شد. بر اساس نتایج با افزودن گرافن به میزان ۰/۳ درصد وزنی، مدول یانگ، استحکام کششی و چقرمگی شکست به ترتیب تا ۳۱، ۲۴ و ۲۹٪ افزایش می‌یابد [۲۲].

هدایت حرارتی بالای گرافن در دمای اتاق حدود $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ است که به‌عنوان پرکننده در ترکیب با پلیمرها، باعث افزایش هدایت حرارتی و پایداری آن‌ها می‌شود. گرافن با ساختار دو بعدی، هدایت حرارتی بالاتری نسبت به CNT دارد و می‌تواند مقاومت حرارتی پایین‌تری را تأمین کند. مولفه‌های مختلف مانند جهت‌گیری، پراکندگی و نسبت ظاهری صفحات گرافن بر خواص حرارتی کامپوزیت تأثیر می‌گذارد. نانوقرص‌های گرافن لایه‌لایه شده Exfoliated (EGNPs) (Graphene Nano Platelets) با دو دسیل آمین مخلوط شده، در دمای 80°C قرار داده شد تا گرافن عامل‌دار آمینی تولید شود. سپس اپوکسی و گرافن عامل‌دار با آسیاب به‌طور همگن مخلوط شدند. نتایج نشان داد که هدایت حرارتی با افزایش غلظت EGNP افزایش می‌یابد. با افزودن ۲ wt% از EGNP

جدول ۱ خواص بهبود یافته نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

نوع پلیمر	پرکننده	روش سنتز	بهبود خواص
PVA	اکسیدگرافن کاهش - یافته RGO	اختلاط محلولی	استحکام کششی مدول یانگ
PMMA	گرافن مغناطیسی کیتوسان (CMG)	اختلاط درجا	مدول الاستیک افزایش در نمودار TG
PMMA	GO,GNP	اختلاط مذاب، ترکیب درجا	استحکام کششی مدول یانگ
پلی کرینات (PC)	ورق‌های گرافنی کاربردی (FGS)	اختلاط با فراورش مذاب	مدول یانگ
کیتوسان	گرافن خردشده سرمایشی	اختلاط محلولی	استحکام کششی
اپوکسی	گرافن گسترش یافته (پلیمر شده)	سانتریفیوژ	استحکام کششی یانگ مدول
پلی اتیلن چگالی بالا (HDPE)	گرافن گسترش یافته (پلیمر شده)	اختلاط با فراورش مذاب	استحکام کششی مدول یانگ
PVA	گرافن	اختلاط محلولی	مدول یانگ



شکل ۶ طرح‌واره حذف آلاینده‌های نفتی به کمک نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

شود. نانوکامپوزیت گرافنی به علت عملکرد خوب گرافن و مشتقات آن ظرفیت جذب عالی را نسبت به سایر جاذب‌های کربن‌دار از جمله نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد. گرافن، مشتقاتش و اکسیدگرافن عامل‌دار، توانایی بالایی در جذب یون‌های فلزات سنگین نشان می‌دهند زیرا اکسیدگرافن شامل گروه‌های فعال اکسیژنی است که فلزات سنگین/رنگ‌های کاتیونی را از محلول‌های آبی به وسیله فعل و انفعالات الکترواستاتیکی جذب می‌کند. همچنین آن‌ها می‌توانند با فعل و انفعالات مختلف، سموم، ترکیبات شیمیایی و نفت و روغن را حذف کنند (شکل ۶).

گرافن آلاینده‌ها را از طریق سه سازوکار عمده جذب می‌کند که عبارتند از فعل و انفعال الکترواستاتیک، انباشت $\pi-\pi$ و فعل و انفعالات آب‌گریزی. آلاینده‌های کاتیونی می‌توانند بر روی GO از طریق سازوکار نوع اول یعنی فعل و انفعالات الکترواستاتیک جذب شوند.

استفاده شد. حذف این آلاینده‌ها به وسیله سازوکار فعل وانفعال $\pi-\pi$ انجام شد. کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی و اکسیدگرافن (MCGO) برای حذف رنگ آنیونی متیلن آبی از محلول آبی توسط فان و همکاران [۳۲] استفاده شد. مقدار جذب MCGO، اکسیدگرافن، کیتوسان مغناطیسی و غشاهای طبیعی کیتوسان به ترتیب ۹۵/۱۶، ۴۳/۵، ۶۰/۴، ۴۶/۲۳ میلی گرم بر گرم بود. حداکثر ظرفیت جذب متیلن آبی برای MCGO نشان داده شد. MCGO به عنوان بهترین جاذب دارای بازده جذب حدود ۸۰-۹۰٪ پس از پنج دوره احیا بود. این نانوکامپوزیت به علت خاصیت مغناطیسی، به عنوان جاذب می تواند به کمک میدان مغناطیسی جدا شود. همچنین می توان آن را به راحتی بازیافت کرد و به طور پیوسته مورد استفاده قرار داد. جذب رنگ متیلن آبی و رودامین B بر روی جذب هیدروژل اکسیدگرافن / پلی اتیلن ایمین (GO/PEI) مورد بررسی قرار داده شد. حضور پیوند هیدروژنی و فعل و انفعال الکترواستاتیک بین گروه های آمین PEI و اکسیدگرافن منجر به فعل وانفعال اکسیدگرافن و پلی اتیلن ایمین در هیدروژل می شود. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب ۳۲۳ میلی گرم بر گرم و ۱۱۴ میلی گرم در گرم متیلن آبی و رودامین B به ترتیب است [۳۳]. ترکیب شیمیایی کیتوسان/اکسیدگرافیت (GO-Chm) برای جذب ۵ نوع رنگ آنیونی استفاده شد. بازده حذف رنگ در ۲۵، ۴۵ و ۶۵ °C به ترتیب ۳۹۱، ۴۰۱ و ۴۲۵ میلی گرم بر گرم بود. GO-CHM به ترتیب جذب و دفع بالا را در محیط اسید با pH برابر با ۳ و در محیط قلیایی با pH برابر با ۱۲ از خود نشان داد [۳۴]. ظرفیت جذب مس بر روی این جاذب قابلیت استفاده مجدد را نشان داد، زیرا بازده جذب GO/Fe₃O₄ مجدداً پس از پنج دوره جذب و دفع کم تر از ۵ درصد کاهش یافته بود. در مطالعه ای، نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) با استفاده از روش شیمیایی بر روی ورق اکسیدگرافن (GO) قرار گرفته، برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی استفاده شدند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت نانوکامپوزیت، منجر به افزایش حذف مولکول های رنگی رودامین G 6 می شود [۳۵]. یکی دیگر از کاربردهای گرافن در ترکیب با پلیمرها افزایش خصوصیات ممانعتی در مقابل نفوذ گازها در اثر افزودن گرافن به شبکه پلیمری است. نفوذپذیری گاز می تواند در نانوکامپوزیت پلیمری نسبت به پلیمر

GO به دلیل داشتن گروه های حاوی اکسیژن، بار منفی دارد. بنابراین، آلاینده های کاتیونی مانند یون های فلز سنگین، رنگ های کاتیونی تمایل به اتصال به GO دارند. از سوی دیگر، GO و کامپوزیت های آن به دلیل دفع الکترواستاتیک بین بار منفی، گروه های حاوی اکسیژن را جذب نمی کنند. زو و همکارانش نشان دادند که جذب متیلن آبی (MB) به عنوان رنگ کاتیونی معمولی بالاتر از جذب رنگ آنیونی به وسیله GO است. بنابراین GO می تواند برای مقایسه کارایی حذف رنگ های کاتیونی و آنیونی مورد استفاده قرار گیرد [۲۷ و ۲۸]. رامشا و همکاران نشان دادند که استفاده از GO کاهش یافته می تواند باعث افزایش کارایی حذف رنگ های آنیونی شود. بنابراین کاهش GO یکی از راه حل های اصلی برای غلبه بر دفع الکترواستاتیک بین بارهای منفی است. علاوه بر این، آن ها همچنین ظرفیت جذب رنگ کاتیونی و آنیونی را بر روی GO مقایسه کردند [۲۹]. سازوکار جذب گرافن برای آلاینده ها از جمله حلقه های آروماتیک، فعل وانفعال $\pi-\pi$ است. با این حال، سازوکار فعل وانفعال الکترواستاتیک برای آلاینده ها از جمله گروه های یونی نسبت به سازوکار فعل وانفعال $\pi-\pi$ ترجیح داده شده است. یکی از سازوکارهای مهم در جاذب های گرافنی، فعل و انفعال آب گریزی بین زنجیره های آب گریز و ساختار گرافنی است. روغن ها و سایر آلاینده های آب گریز و آب دوست می توانند از طریق فعل و انفعال آب گریز بر روی سطح آب گریز گرافن جذب شوند. در محیط های بازی، حذف پروتون های گروه های کربوکسیل در GO سبب افزایش جذب می شود. یانگ و همکاران مشاهده کردند که جذب متیلن آبی (MB) به وسیله GO در pH بالاتر افزایش می یابد. علاوه بر این، هیدروژل های گرافنی با استفاده از اتصال نانومیله های a-FeOOH به ورقه های گرافنی تولید شدند. نتایج نشان داد که توانایی جذب برای Pb(II) و Cr(VI) به ترتیب برابر با مقدار ۳۷۳/۸ و ۱۳۹/۲ میلی گرم بر گرم بود [۳۰]. لی و همکاران [۳۱] حذف Co(II) را با ترکیب مگنتیت/اکسیدگرافن (M/GO) مورد بررسی قرار دادند. ظرفیت جذب Co(II) برای جذب M/GO برابر ۱۲/۹۸ میلی گرم بر گرم بود. M/GO به سرعت احیا شد و به عنوان جاذبی عالی برای جذب آلاینده های آلی از جمله آفت کش ها، حلال ها، روغن ها و رنگ های آلی

است. بر اساس نتایج، بیشترین حذف (حدود ۸۳/۶۵٪) برای نانوکامپوزیت آماده شده با ۲ درصد وزنی اکسیدگرافن ارائه شد. جدول ۲ نوع گاز، روش سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر و بهبود نفوذپذیری گاز را در نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه گرافن نشان می‌دهد.

۲-۳ خواص شیمیایی

یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های صنعت نفت و گاز، خوردگی فلزات و آلیاژهای آن‌ها مانند آهن و آلومینیوم است که تأثیر عمده‌ای بر اقتصاد کشورهای صنعتی دارد. مولفه‌های زیست محیطی مانند رطوبت، اکسیژن، گوگرد، الکترولیت‌ها و غیره می‌توانند بر خوردگی تأثیر بگذارند. اکسایش فلزات و وجود اکسیژن، پروتون‌ها (H^+) و آب باعث خوردگی می‌شود که حفاظت از خوردگی موضوع حیاتی و مهمی است. پوشش فلزات و آلیاژها، روشی کلیدی در کاهش خوردگی است. پوشش‌ها می‌توانند مقاومت یون را در فضای بین سطحی فلز/الکترولیت افزایش دهند و مانع از عبور اکسیژن و آب به عنوان عوامل اصلی خوردگی شوند. پلیمرهای رسانا

خالص کاهش یابد. تحقیقات [۳۶] نشان داده است که نسبت ظاهری بالا و مساحت سطح گرافن می‌تواند مسیر غیرمستقیم برای مولکول‌های گاز فراهم کرده خصوصیات ممانعت گاز را نسبت به پلیمر خالص افزایش دهد. پینتو و همکاران [۳۷] به بررسی مقاومت نفوذپذیری گاز اکسیژن و نیتروژن کامپوزیت ورقه‌های گرافن و پلی لاکتیک اسید پرداختند. آن‌ها نشان دادند که با مقدار ۰/۴ درصد وزنی از GO یا GNP، نفوذپذیری گاز اکسیژن و نیتروژن به ترتیب سه و چهار برابر کاهش می‌یابد. انواع مختلف گرافن تقویت شده با پلی یورتان با استفاده از روش‌های مختلف سنتز برای مطالعه نفوذپذیری گاز توسط کیم و همکاران [۳۸] بررسی شد. نتایج نشان داد که روش ترکیب محلول برای اکسیدگرافنی که با روش گرماکاهش یافته، در کاهش نفوذپذیری گاز بهتر از محلول بسپارش درجا است. همچنین در تحقیقی [۳۹] نانوکامپوزیت پلی سولفون (PSF)/اکسیدگرافن (GO) به عنوان غشایی برای حذف آرسنات از آب استفاده شد. نتایج نشان داد که زاویه تماس با توجه به گروه‌های عاملی آب‌دوست بر روی سطح گرافن افزایش یافته

جدول ۲ بهبود نفوذپذیری گاز در نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

پلیمر	روش سنتز	نوع گاز	مقادیر بهبود یافته نفوذپذیری
پلی لاکتیک اسید (PLA) / نانورقه‌های اکسیدگرافن (GONS)	ترکیب محلول	O ₂ , CO ₂	۴۵.۶۸
پلی استایرن (PS) / گرافن	ترکیب محلول	O ₂	۶۱
پلی متیل متاکریلات (PMMA) / اکسیدگرافن	ترکیب محلول	O ₂	۵۰
پلی اتیلن ترفتالات (PET) / نانوذرات گرافنی (GNP)	اختلاط مذاب	O ₂	۹۹
پلی پروپیلن (PP) / نانوذرات گرافنی (GNP)	اختلاط مذاب	O ₂	۲۰
پلی اتیلن ایمید (PEI) / اکسیدگرافن کاهش یافته (RGO)	اختلاط درجا	H ₂	۸۶
PS / اکسیدگرافن	اختلاط درجا	O ₂ , N ₂	۲۵.۵۹
Polyacrylonitrile (PAN) / گرافیت گسترش یافته	اختلاط درجا	O ₂ , N ₂	۹۲

افزودن نانوپرکننده، خواص ممانعتی عالی را نشان می‌دهد. با استفاده از پوشش‌های پلی‌استایرن (PS) / گرافن، نفوذ O_2 کاهش می‌یابد و خواص ممانعت از خوردگی را می‌توان به دست آورد. همچنین نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین با گرافن برای پوشش بر روی فولاد مورد بررسی قرار گرفت. این نانوکامپوزیت خواص ضد خوردگی بهتری را برای O_2 و H_2O به عنوان دو عامل مهم خوردگی از پلی‌آنیلین خالص نشان داد. در تحقیقی، نوعی آمین در ترکیب با اکسید گرافن قرار داده شد و به عنوان نانوپرکننده در ترکیب با پلیمر پلی‌وینیلیدن فلورید (PVDF) به عنوان عامل ضد پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت دارای خاصیت ترشدهگی (Wettability)، استحکام مکانیکی، خاصیت ضد خوردگی و نفوذپذیری بالاتری نسبت به PVDF خالص بود. نانوکامپوزیت با پرکننده ۰/۴ درصد وزنی باعث ۳۰۶ درصد افزایش درمدول کششی در مقایسه با PVDF خالص شده بود. همچنین این نانوکامپوزیت دارای بالاترین قابلیت محافظت از خوردگی در محیط‌های خورنده تا ۵۱/۱۶٪ بود [۴۵]. اثر گرافن اصلاح شده با سیلان بر کارایی پوشش‌های ضد خوردگی نانوکامپوزیتی با استفاده از پوشش‌های اپوکسی حاوی اکسید گرافن (GO) و اصلاح شده با آمینوسیلان (A-GO) با مقادیر مختلف وزنی نشان داد که اضافه کردن ۰/۱ درصد وزنی A-GO به اپوکسی می‌تواند عملکرد خوردگی را بهبود بخشد. افزایش مقدار A-GO منجر به کاهش خواص ممانعت خوردگی به دلیل تجمع نانورقه‌ها در شبکه پلیمر می‌شود [۴۶]. جدول ۳ انواع کاربردهای نانوکامپوزیت‌های گرافن / پلیمر مورد استفاده در صنعت نفت را نشان می‌دهد.

۴ نتیجه‌گیری

در این مطالعه روش‌هایی برای سنتز گرافن، اکسید گرافن و نانوکامپوزیت گرافن / پلیمر بیان شد و پتانسیل استفاده از گرافن به عنوان نانوپرکننده در شبکه پلیمری توضیح داده شد. با توجه به مطالعات صورت گرفته، پلیمرها و کامپوزیت‌های آن به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شوند. در سال‌های اخیر با ورود نانوفناوری، مزایای فراوانی در صنعت نفت و گاز به دست آمده است. بهبود خصوصیات کامپوزیت‌های پلیمری نسبت به پلیمرهای خالص از طریق افزودن گرافن به عنوان نانوپرکننده توجه زیادی را در صنعت نفت و گاز به

شامل پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و مشتقات آن‌ها و پوشش‌های آلی یا رنگ‌ها مانند وینیل، اپوکسی، پلی‌وینیل بوتیل، پلی‌یورتان اکریلیک، پلی‌اتیلن به عنوان موادی هستند که می‌توانند از خوردگی فلزی محافظت کنند. با این حال، هنوز پلیمرها در مقابل یون‌های خورنده و آب، نفوذپذیر هستند. استفاده از مواد نانومقیاس به عنوان پرکننده در پلیمرها می‌تواند به‌طور معنی‌داری طول عمر و خصوصیات ممانعتی پوشش‌های پلیمری آلی را بهبود بخشد. گرافن به عنوان نانوپرکننده با نفوذپذیری بالا به گازها، مقاومت در برابر اکسایش، انعطاف‌پذیری و ویژگی‌های پایداری ترمودینامیکی بر روی بستر فلزی رشد می‌کند و به عنوان ضد خوردگی ایده‌آل برای فلزات عمل می‌کند. افزودن گرافن به عایق پلیمری منجر به طولانی شدن مسیر عبور گاز یا مایعات به علت مسیر پرپیچ و خم، از خوردگی فلزات جلوگیری می‌کند. بنابراین، اضافه کردن گرافن به ماتریس پلیمری می‌تواند از خوردگی لوله‌های فولادی گاز طبیعی بکاهد [۴۰ و ۴۱]. در مطالعه‌ای [۴۲]، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین (PANI) / گرافن (PAGCs) برای محافظت در برابر خوردگی فولاد استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوپرکننده، مسیر نفوذ گاز به علت وجود مسیرهای پرپیچ و خم افزایش یافته، دسترسی H_2O و O_2 به بستر فلزی کاهش می‌یابد که منجر به کاهش میزان خوردگی می‌شود. در مقاله‌ای مروری [۴۳] پیشرفت‌های اخیر در کاربردهای مختلف از جمله ذخیره انرژی، صرفه‌جویی در انرژی و پوشش‌های ضد خوردگی مورد مطالعه قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری خصوصیات فیزیکی-شیمیایی خاصی را نشان می‌دهند که پلیمر خالص نمی‌تواند به تنهایی چنین نتایجی را نشان دهد. گرافن ورقه‌ورقه شده الکتروشیمیایی به عنوان افزودنی با پلی‌یورتان (PU) و اپوکسی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که مقدار ۱٪ گرافن به میزان قابل توجهی خوردگی را برای بسترهای مس و فولاد کاهش می‌دهد.

پوره‌اشم و همکاران [۴۴]، به منظور افزایش قابلیت ضد خوردگی GO به عنوان نانوپرکننده در شبکه اپوکسی، سطح ورق GO را با دو نوع سیلان عامل‌دار کردند. نتایج نشان داد که زاویه تماس آب در پوشش‌های اپوکسی و پیوستن پوشش بر روی فلز با استفاده از این سیلان‌ها افزایش می‌یابد. نانوکامپوزیت‌های تولید شده به دلیل مسیر طولانی انتشار مواد خورنده در شبکه اپوکسی در نتیجه

جدول ۳ انواع کاربردهای نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه گرافن در صنعت نفت

کاربرد	پرکننده	پلیمر
حسگرهای حلال	اکسیدگرافن	سلولز
حسگر	اکسیدگرافن کاهش یافته	پلی ایمید
جذب سطحی	اکسیدگرافن	پلی آمیدوآمین
جذب سطحی	اکسیدگرافن	اکسید آهن / کیتوسان
ممانعت از گاز	اکسیدگرافن	پلی یورتان
کاربردهای قطع آب	گرافن	ژل‌های پلیمری

و مواد ضدخوردگی همچنین به عنوان، جداکننده آب و نفت، حذف آلودگی‌های آلی و رنگی از محیط نسبت به پلیمرهای خالص دارد.

خود اختصاص داده است. بررسی مقالات نشان داد که نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر عملکرد بهتری در کاربردهای مختلف نفت و گاز مثل کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، پوشش‌ها

مراجع

1. Silvestre J., Silvestre N., De Brito., Polymer Nanocomposites for Structural Applications: Recent Trends and New Perspectives, *J. Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 1,1263-77, **2016**.
2. Xu S., Habib A. H., Pickel A. D., McHenry M. E., Magnetic Nanoparticle-Based Solder Composites for Electronic Packaging Applications, *J. Progress in Materials Science*. 1;67, 95-160, **2015**.
3. Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M., Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons, *Nature*. 458, 872–876, **2009**.
4. Saqib S. S., Ruoyu Z., Jin Z., Graphene Synthesis&58; a Review. *Materials Science-Poland*, 33, 566-78, **2015** .
5. Hassani S. S., Samiee L., Ghasemy E., Rashidi A., Ganjali M. R., Tasharofi S., Porous Nitrogen-Doped Graphene Prepared Through Pyrolysis of Ammonium Acetate as an Efficient or Nanocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 15941-15951, **2018**.
6. Hassani S. S., Ganjali M. R., Samiee L., Rashidi A. M., Tasharofi S., Yadegari A., Shoghi F., Martel R., Comparative Study of Various Types of Metal-Free N and S Co-Doped Porous Graphene for High Performance Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 7, 4565-4579, **2018**.
7. Potts J. R., Dreyer D. R., Bielawski CW., Ruoff RS., Graphene-based Polymer Nanocomposites, *Polymer*. 52: 5–25, **2011**.
8. Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *J. Macromolecules*, 43, 6515–6530, 2010.
9. Galpaya D., Wang M., Liu M., Motta N., Waclawik ER., Yan C., Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites, *Graphene*. 1, 30-49, **2012**.
10. Kim H., Miura Y and C., W Macosko., “Graphene/Poly- Urethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity,” *Chemistry of Materials*. 22, 11, 3441-3450, **2010**.
11. Zhang H. B., Zheng W. G., Yan Q., Jiang Z. G., Yu Z. Z., The Effect of Surface Chemistry of Graphene on Rheological and Electrical Properties of Polymethylmethacrylate Composites, *Carbon*, 50, 14, 5117-5125, **2012**.
12. Rafiee M. A., Rafiee J., Srivastava I., Wang Z., Song H., Yu Z. Z., Koratkar N., Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposite, *Small*. 6, 179- 183, **2010**.
13. Atif R., Shyha I., Inam F., Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites—A Review, *Polymers*. 8, 281, **2016**.
14. Kim H., Miura Y., Macosko CW., Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *J. Chemistry of Materials*. 22, 3441–3450, **2010**.
15. Gharebiglou M., Izadkhah M. S., Erfan Niya H., Entezami A. A., Improving the Mechanical and Thermal Properties of Chemically Modified Graphene Oxide/ Polypropylene Nanocomposite, *Modares Mechanical Engineering*. 16, 196-206, **2016**.
16. Yao H., Hawkins S. A., Sue H. J., Preparation of Epoxy Nanocomposites Containing Well-Dispersed Graphene Nanosheets, *Composites Science and Technology*. 146, 161–168, **2017**.
17. Salom C., Prolongo M. G., Toribio A., Martínez-Martínez A. J., de Cárcer I. A., Prolongo S. G., Mechanical Properties and Adhesive Behavior of Epoxy-Graphene Nanocomposites, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 44, 119–125, **2018**.
18. Alexopoulos N. D., Paragkamian Z., Poulin P., Kourkoulis S. K., Fracture Related Mechanical Properties of Low and High Graphene Reinforcement of Epoxy Nanocomposites, *J. Composites Science and Technology*. 150, 194–204, **2017**.
19. Ferreira F. V., Brito F. S., Franceschi W., Simonetti E. A., Cividanes L. S., Chipara M., Lozano K., Functionalized Graphene Oxide as Reinforcement in Epoxy Based Nanocomposites, *J. Surfaces and Interfaces*. 10,

- 100–109, **2018**.
20. Tarfaoui M., Lafdi K., Beloufa I., Daloia D., Muhsan A., Effect of Graphene Nano-Additives on the Local Mechanical Behavior of Derived Polymer Nanocomposites, *J. Polymers*. 10, 667, **2018**.
21. Atif R., Shyha I., Inam F., "The Degradation of Mechanical Properties Due to Stress Concentration Caused by Retained Acetone in Epoxy Nanocomposites", *J. RSC Advances*. 6, 34188-34197, **2016**.
22. Torkelson. JM, Wakabayashi. K, Inventors; Northwestern University, Assignee. Polymer-Graphite Nanocomposites Via Solid-State Shear Pulverization. United States Patent US 7,906, 053, **2011**.
23. Chatterjee S., Wang J. W., Kuo W. S., Tai N. H., Salzmann C., Li W. L., Hollertz R., Nüesch FA., Chu BT., Mechanical Reinforcement and Thermal Conductivity in Expanded Graphene Nanoplatelets Reinforced Epoxy Composites, *J. Chemical Physics Letters*. 531, 6-10, **2012**.
24. Qi B., Lu S. R., Xiao X. E., Pan L. L., Tan F. Z., Yu J. H., Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Composites by Mixing Thermotropic Liquid Crystalline Epoxy Grafted Graphene Oxide, *J. Express Polym Lett*. 8, 467–479, **2014**.
25. Eksik O., Bartolucci S. F., Gupta T., Fard H., Borca-Tasciuc., Koratkar N., A Novel Approach to Enhance the Thermal Conductivity of Epoxy Nanocomposites Using Graphene Core–Shell Additives, *J. Carbon*. 101, 239-244, **2016**.
26. Feng Y., He C., Wen Y., Ye Y., Zhou X., Xie X., Mai Y. W., 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**.
27. Zhao G., Wen T., Chen C., Wang X., Synthesis of Graphene-Based Nanomaterials and Their Application in Energy-Related and Environmental-Related Areas, *J. RSC Adv*. 2, 9286–9303, **2012**.
28. Perreault F., De Faria A. F., Elimelech M., Environmental Applications of Graphene-Based Nanomaterials, *J. Chemical Society Reviews*. 44, 5861–5896, **2015**.
29. Ramesha G. K., Kumara A. V., Muralidhara H. B., Sampath S., Graphene and Graphene Oxide as Effective Adsorbents Toward Anionic and Cationic Dyes, *Journal of Colloid and, Interface Sci*. 361, 270–277, **2011**.
30. Yang S. T., Chen S., Chang Y., Cao A., Liu Y., Wang H., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene Oxide, *Journal of Colloid Interface Sci*. 359, 24–29, **2011**.
31. Liu M., Chen C., Hu J., Wu X., Wang X., Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt (II) Removal, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115, 25234–25240, **2011**.
32. Fan L., Luo C., Li X., Lu F., Qiu H., Sun M., Fabrication of Novel Magnetic Chitosan Grafted with Graphene Oxide to Enhance Adsorption Properties for Methyl blue, *Journal of Hazardous Materials*. 215–216, 272–279, **2012**.
33. Guo H., Jiao T., Zhang Q., Guo W., Peng Q., Yan X., Preparation of Graphene Oxide-Based Hydrogels as Efficient dye Adsorbents for Wastewater Treatment, *Nanoscale Res. Lett*. 10, 1–10, **2015**.
34. Travlou N. A., Kyzas G. Z., Lazaridis N. K., Deliyanni E. A., Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye Adsorbent, *Langmuir*. 29, 1657–1668, **2013**.
35. Mishra A., Study of Organic Pollutant Removal Capacity for Magnetite@ Graphene Oxide Nanocomposites, *J. Vacuum*., 524-529, **2018**.
36. Song S. H., Jeong H. K., Kang Y. G., Cho C. T., Physical and Thermal Properties of Acid-Graphite/Styrene-Butadiene-rubber Nanocomposites, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 27, 1296-1300, **2010**.
37. Pinto A. M., Cabral J., Tanaka D. A., Mendes A. M., Magalhaes F.D., Effect of Incorporation of Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets on Mechanical and Gas Permeability Properties of Poly (lactic Acid) Films, *Polymer International*. 62, 33-40, **2013**.
38. Kim H., Miura Y., Macosko C.W., Graphene/Poly-

- urethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *Chemistry of Materials*. 22, 3441-3450, **2010**.
39. Rezaee R., Nasser S., Mahvi A.H., Nabizadeh R., Mousavi S. A., Rashidi A., Jafari A., Nazmara S., Fabrication and Characterization of a Polysulfone-Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Arsenate Rejection from Water, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 13, 61, **2015**
40. Hu R. G., Zhang S., Bu J. F., Lin C. J., Song G. L., Recent Progress in Corrosion Protection of Magnesium Alloys by Organic Coatings, *Progress in Organic Coatings*. 73, 129–141, **2012**.
41. Bayram T. C., Orbey N., Adhikari R. Y., Tuominen M., FP-Based Formulations as Protective coatings in Oil/Gas Pipelines. *Progress in Organic Coatings*. 88, 54-63, **2015**.
42. Chang C. H., Huang T. C., Peng C. W., Yeh T. C., Lu H. I., Hung W. I., Weng C. J., Yang T.I., Yeh J. M., Novel Anticorrosion Coatings Prepared from Polyaniline/Graphene Composites. *Carbon*. 50, 5044–5051, **2012**.
43. Dutta D., Nataria Fitri Ganda A., Chih J. K., Huang C. C., Tseng C. J., Su C. Y., Revisiting Graphene-Polymer Nanocomposite for Enhancing Anti-Corrosion Performance: A New Insight Into Interface Chemistry and Diffusion Model, *Nanoscale*, 26, 1-36, **2018**.
44. Pourhashem S., Vaezi M. R., Rashidi A., Bagherzadeh M. R., Distinctive Roles of Silane Coupling Agents on the Corrosion Inhibition Pperformance of Graphene Oxide in Epoxy Coatings. *Progress in Organic Coatings*. 111, 47–56, **2017**.
45. Jing C.S., Polyvinilydene Flouride/Graphene Oxide Nanocomposite as Anti-Corrosion Coating in Natural Gas Steel Pipelines, Thesis PhD - Universiti Teknologi Malaysia, **2017**.
46. Pourhashem S., Rashidi A., Vaezi M. R., Bagherzadeh M. R., Excellent corrosion Protection Performance of Epoxy Composite Coatings Filled with Amino-Slane Functionalized Graphene Oxide. *Surface and Coatings Technology*. 317, 1–9, **2017**.

واژه‌های کلیدی:

مهندسی بافت عصب
پلیمر
سامانه عصبی
پلیمر طبیعی
مصنوعی و هادی

مروری بر پلیمرهای مورد استفاده در مهندسی بافت عصب

هانیه سادات غزالی^۱، زهرا سادات غزالی^۲، سید مرتضی نقیب^{*۱}

۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت، گروه نانوفناوری

۲ تهران، دانشگاه امیرکبیر، گروه مهندسی پزشکی

چکیده ...

بازسازی و ترمیم اعصاب آسیب‌دیده، به علت پیچیدگی آناتومی و عملکرد سامانه عصبی، همواره در مقایسه با ترمیم دیگر بافت‌های بدن دشوارتر بوده است. در نتیجه به علت موفقیت نسبتاً کم روش‌های کلینیکی در درمان ضایعات عصبی، روش‌های نوین و بر پایه مهندسی بافت مورد توجه قرار گرفته‌اند. هدف در مهندسی بافت تولید جایگزین‌های دارای عملکرد مناسب برای بافت و اعضای آسیب‌دیده است. به این منظور سلول‌ها قبل از کاشت در بدن، به همراه فاکتورهای رشد بر داربست‌هایی که محیط خارج سلولی را شبیه‌سازی می‌کنند، در محیط آزمایشگاه کشت داده شده، سپس به درون بدن منتقل می‌شوند. در واقع نقش داربست در مهندسی بافت، ایجاد محیط مناسب برای فعالیت و عملکرد سلول است. در میان انواع مواد زیستی مورد استفاده در مهندسی بافت عصب، پلیمرها طیف گسترده‌ای از خواص مانند شکل‌پذیری، ویژگی‌های مکانیکی و زیست‌سازگاری مناسبی را ارائه می‌دهند. در این مقاله، به مروری بر انواع پلیمرهای مورد استفاده در مهندسی بافت عصب می‌پردازیم.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

naghib@iust.ac.ir

۱ مقدمه

سامانه عصبی به دو بخش سامانه اعصاب مرکزی (Central Nervous System /CNS) و سامانه اعصاب محیطی (Peripheral Nervous System /PNS) تقسیم می‌شود. سامانه اعصاب مرکزی و محیطی از نظر آناتومی و عملکرد تفاوت‌هایی دارند. از بارزترین تفاوت‌ها بین این دو سامانه، می‌توان به نحوه پاسخ به آسیب و چگونگی بازسازی در این دو سامانه اشاره کرد. به طور خلاصه، ضایعات کوچک در سامانه اعصاب محیطی قابلیت بازسازی توسط سلول‌ها را دارند؛ درحالی‌که محدودیت‌های درمان و ترمیم سامانه اعصاب مرکزی، بسیار پیچیده‌تر و گسترده‌تر است. به طور کلی مهم‌ترین مانع در ترمیم سامانه اعصاب محیطی و مرکزی، عدم قابلیت و توانایی نورون‌های بالغ برای رشد و تکثیر در محیط درون تنی و کشت سلولی آن در محیط برون تنی است [۱].

با توجه به مشکلات مطرح شده، روش‌های درمان متنوعی ارائه شده‌است. درمان اعصاب محیطی به طور معمول با کمک جراحی و با اتصال دو سر عصب قطع شده به طور مستقیم انجام می‌شود که تنها در جراحات کوچک قابل استفاده است. در جراحات بزرگ‌تر، این روش به علت تنش وارده به عصب، مانع بازسازی آن خواهد شد. در نتیجه در جراحات بزرگ‌تر از گرافت اتولوگ (اتوگرافت) که از منطقه دیگری از بدن خود بیمار استخراج شده‌است، به منظور پیوند دو سر عصب آسیب دیده استفاده می‌شود. این روش مشکلاتی دارد از جمله انطباق قطر میان اتوگرافت و عصب محل پیوند، نیاز به چندین عمل جراحی، کمبود مناطقی که بتوان از آن عصب را برداشت کرد و از دست رفتن عملکرد عصب در ناحیه‌ای که اتوگرافت از آن استخراج می‌شود [۲]. بازبایی عملکرد در حالت پیوند اتوگرافت نیز به ندرت به بیش از ۸۰ درصد می‌رسد [۳]. در نتیجه چالش اصلی در بازسازی اعصاب محیطی، پیدا کردن جایگزین مناسب برای اتوگرافت و حذف عمل جراحی مورد نیاز برای استخراج آن است. از آلوگرافت‌ها و زنوگرافت‌ها نیز به عنوان جایگزین اتوگرافت‌ها استفاده شده‌است؛ اما خطر پاسخ‌های مربوط به آسیب‌شناسی و پس زدن توسط بدن، به علاوه انتقال عفونت و بیماری‌ها وجود دارد [۴].

در ضایعات اعصاب مرکزی و به خصوص نخاع،

درمان‌های کلینیکی چندان موفقیت‌آمیز نیستند. در حالتی که تکه‌های استخوان در محل جراحی وجود داشته باشد، عمل جراحی به منظور خارج کردن آن‌ها و کاهش صدمات ثانویه انجام می‌شود. داروهای ضدالتهاب نیز به منظور کاهش تورم و صدمات ثانویه استفاده می‌شود [۵]. در حال حاضر درمان قطعی برای ضایعات اعصاب مرکزی وجود ندارد و بیماران پس از جراحی، دوره‌های طولانی توان‌بخشی را طی می‌کنند. نهایتاً در نتیجه موفقیت نسبتاً کم روش‌های کلینیکی در درمان ضایعات عصبی، روش‌های نوین و بر پایه مهندسی بافت مورد توجه قرار گرفته‌اند.

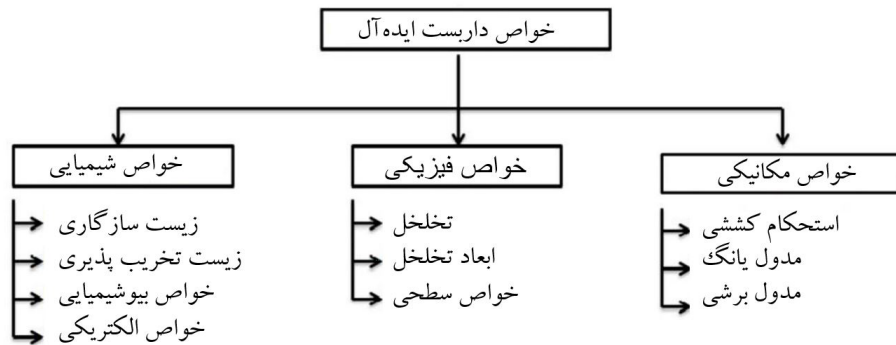
۲ مهندسی بافت عصب

در سال ۱۹۹۳ واکانتی و لنگر در مقاله‌ای رسمی [۶]، مهندسی بافت را چنین تعریف کردند: «مهندسی بافت، حوزه‌ای بین‌رشته‌ای است که در آن اصول مهندسی و زیستی به منظور طراحی جایگزین‌های زیستی که عملکرد بافت را تجدید، ترمیم یا حفظ می‌کند، به کار گرفته می‌شود». همچنین آن‌ها، روش‌های تولید بافت جدید را در سه گروه کلی قرار دادند: استفاده از سلول‌های منفرد یا جایگزین‌های سلولی، استفاده از مواد القاکننده بافت و استفاده از سلول‌هایی که بر یک بستر قرار دارند. در خلال دهه ۱۹۹۰ تا کنون مهندسی بافت به سرعت پیشرفت کرد. داربست، سلول و فاکتورهای رشد سه رکن اصلی مهندسی بافت را تشکیل می‌دهند [۷].

مانند دیگر موارد در مهندسی بافت، گرافت عصبی مهندسی شده از داربستی فیزیکی تشکیل شده‌است که سلول‌ها و فاکتورهای رشد و دیگر عوامل دلخواه بر روی آن قرار می‌گیرند. به منظور داشتن کاربری مناسب در سطح کلینیکی لازم است داربست عصبی به راحتی تولید و سترون شده، با روش‌های جراحی معمول قابل کار گذاشتن در بدن باشد. تا به حال گستره وسیعی از مواد زیستی طبیعی و مصنوعی همراه با روش‌های تولید گوناگون با ساختارهای مختلف برای داربست‌های عصبی به کار گرفته شده‌اند که در اکثر آن‌ها ساختار کانالی، ساختار پایه است [۸].

۳ ویژگی‌های لازم داربست ایده‌آل

داربست عصبی ایده‌آل، به خواص متنوعی همچون زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، نفوذپذیری، خواص

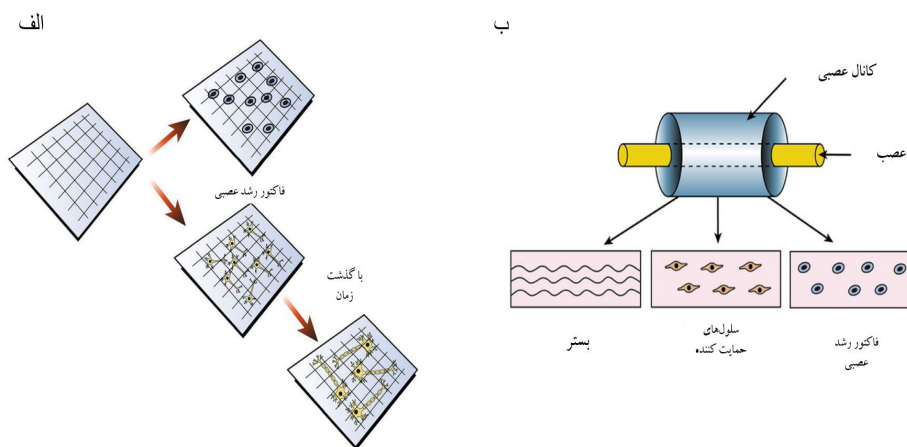


شکل ۱ خواص داربست ایده آل بافت عصبی [۹]

۴ کاربرد پلیمرها در مهندسی بافت عصب

استفاده از داربست به همراه سلول یا بدون سلول، یکی از چالش های مهندسی بافت است. بازسازی موفق عصب، نیازمند داربست مهندسی بافت است که نه تنها امکان حمایت مکانیکی از نوریت در حال رشد را فراهم سازد و مانع از افزایش رشد بافت های اسکار شود، بلکه توانایی ارسال علائم زیستی را نیز برای هدایت رشد آکسون دارا باشد. پلیمرها موادی هستند که به طور گسترده ای برای ساخت داربست مناسب برای بافت عصبی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۰]. در شکل ۲ (الف و ب)، طرح واره عملکرد داربست های پلیمری مورد استفاده در مهندسی بافت، قابل مشاهده است. در

زیست مکانیکی، تخلخل و ابعاد تخلخل ها و خواص سطحی احتیاج دارد تا بتواند شرایط مناسبی برای علامت رسانی مولکولی و مکانیکی برای بازسازی عصب بدون ایجاد آثار مخرب بر سلول و بافت عصبی، تخریب مناسب و کنترل شده داربست بدون ایجاد مواد سمی حاصل از تخریب، سینتیک تخریب منطبق با نرخ بازسازی عصب، نفوذپذیری کافی برای عبور مواد غذایی و گازها و مدول یانگ نزدیک به بافت عصبی فراهم آورد. همچنین داربست باید به گونه ای باشد که چسبندگی سلول را حمایت کند. عمده این خواص توسط جنس و ساختار داربست تعیین می شود [۹]. در شکل ۱، خواص داربست ایده آل آورده شده است.



شکل ۲ طرح واره عملکرد داربست پلیمری در مهندسی بافت عصب [۱۱]

۵ پلیمرهای طبیعی در مهندسی بافت عصبی

در مهندسی بافت عصب، استفاده از پلیمرهای طبیعی به دلیل زیست‌سازگاری بالا و سینتیک زیست تخریب پذیری مناسب همراه با خواص قابل تنظیم شیمیایی بسیار مفید است. استفاده از پلیمرهای طبیعی موجب به حداقل رساندن خطر سمیت و واکنش آسیب‌شناسانه بدن بعد از کاشت می‌شود. علاوه بر این، پلیمرهای طبیعی مورد استفاده در مهندسی بافت عصب، می‌توانند به راحتی در نقص‌هایی با هندسه فیزیولوژیک دشوار مانند آسیب‌های نخاعی تنظیم شوند. پلیمرهای طبیعی اعمال شده در مهندسی بافت عصب، ریشه‌های مختلفی از جمله پلیمرهای مشتق شده از اجزای ماتریس خارج سلولی (ECM)، مانند کلاژن، پلیمرهای مشتق شده از زندگی دریایی، مانند آلژینات، پلیمرهای مشتق شده از سخت‌پوستان مانند کیتوسان و پلیمرهای مشتق شده از حشرات مانند ابریشم دارند. با این حال، خواص مکانیکی ضعیف آن‌ها به علت ساختارهای شیمیایی پیچیده، حساسیت حرارتی و مشکلات پردازش که اغلب نیاز به استفاده از حلال‌ها دارند، مانع از کارایی پلیمرهای طبیعی شده، محققان را واداشته تا آن‌ها را با پلیمرهای مصنوعی ترکیب کنند [۱۱]. در جدول ۱، خلاصه‌ای از پلیمرهای اصلی طبیعی مورد استفاده در مهندسی بافت عصب و کاربردهای آن‌ها ذکر شده است.



شکل ۳ برخی از انواع پلیمرهای مورد استفاده در مهندسی بافت عصب [۱۲]

این ساختار، داربست پلیمری به همراه فاکتور رشد عصبی، با حمایت لازم، باعث رشد نوریت‌ها می‌شوند تا به نورون بالغ تبدیل شود [۱۱]. برخی از انواع پلیمرهایی که عمدتاً در مهندسی بافت عصبی مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل گروه‌های مصنوعی، طبیعی و هادی هستند که در شکل ۳ خلاصه شده‌اند.

جدول ۱ انواع پلیمرهای طبیعی مورد استفاده در مهندسی بافت عصب و کاربردهایشان [۹]

کاربرد داربست طبیعی در سامانه عصبی بدن	پلیمر شناخته شده
رشد و تمایز سلول‌های عصبی-بازسازی و رشد آکسون‌های تخریب شده-انتقال ژن و سلول‌ها در بافت آسیب‌دیده و جایگزینی آن‌ها در بافت.	کلاژن
بهبود اتصالات عصبی/عضلانی و افزایش آکسون‌های میلیه شده.	فیبرونکتین
هدایت آکسونی در نواحی آسیب‌دیده سامانه عصبی مرکزی - برای انتقال سلول (به صورت کپسول).	آلژینات
رشد آکسون‌ها و کاهش اتصال سلول‌های عصبی - داربست مناسب سلولی برای ایجاد بستر مناسب برای سلول‌های پیوندی (در آسیب‌های نخاعی و مغزی).	هیالورونیک اسید
افزایش مهاجرت سلول‌ها، داروها و مولکول‌های زیستی - به عنوان لوله حاوی سلول عصبی برای ارتقای بقا و تمایز سلول‌های عصبی، مورد استفاده قرار می‌گیرد.	کیتوسان
افزایش میزان اتصال و تکثیر سلولی-افزایش سلول‌های بنیادی عصبی-افزایش استحکام ساختار عصبی در ناحیه آسیب‌دیده.	PHB

۵-۱- کلاژن

استفاده قرار می‌گیرد. در اثر افزایش نمک‌های کاتیونی چندظرفیتی مانند نمک‌های کلسیم و منیزیم که باعث ایجاد اتصال یونی میان گروه‌های کربوکسیل زنجیره‌های پلیمری می‌شود، به صورت ژل در می‌آید. از این ترکیب برای پر کردن حفره‌های ناشی از آسیب‌های مغز و نخاع استفاده شده‌است. از آلژینات برای هدایت آکسونی و کاهش آستروگلیوزیس در نواحی آسیب‌دیده سامانه عصبی مرکزی استفاده شده‌است. علاوه بر آن بررسی‌ها نشان داده که آلژینات در کشت سه‌بعدی نوروسفرهای مشتق از هیپوکامپ و انتقال آن‌ها به ناحیه آسیب‌دیده در نخاع مؤثر است [۱۲].

۵-۴ هیالورونیک اسید (HA)

درشت مولکولی قندی است که به صورت طبیعی در مهره‌داران و حتی گیاهان یافت می‌شود. ترکیبی از N-استیل گلوکزآمین و اسیدگلوکورونیک است. تعداد دی‌ساکاریدهای آن در هر زنجیره می‌تواند به ۲۵۰۰ عدد برسد. به دلیل چگالی بالای بار منفی، به شدت آب دوست است. این ترکیب حجم وسیعی را نسبت به وزن خود اشغال می‌کند و در غلظت‌های پایین به صورت ژل است و دارای انعطاف پذیری بالایی است. بررسی‌های آزمایشگاهی متعدد حاکی از این امر است که این ترکیب، غیرسمی و تجزیه‌پذیر است. این ترکیب در درمان آسیب‌های سامانه عصبی محیطی مورد استفاده قرار گرفته، نتایج نشان داده که باعث رشد آکسون‌ها و کاهش اتصال سلول‌های عصبی می‌شود. در بررسی دیگری از سلول‌های بنیادی جنین از اسید هیالورونیک استفاده شد و نتایج، بهبود روند حرکتی را نشان داد [۱۲]. در پژوهشی، از هیالورونیک اسید به همراه پلی‌کاپرولاکتون که در بخش بعدی به طور کامل تشریح خواهد شد به عنوان داربستی برای سلول‌های عصبی نوروبلاستوما استفاده شده است که ترکیب بهینه هیالورونیک اسید و پلی‌کاپرولاکتون خواص شیمیایی، مکانیکی و زیستی مناسب‌تری از پلی‌کاپرولاکتون از خود نشان داد (شکل ۴) [۱۶].

۵-۵ پلی‌بتا هیدرکسی بوترات (PHB)

پلی‌بتا هیدرکسی بوترات، پلی‌استری زیستی و گرمانرم است. وزن مولکولی بالا، سازگاری با محیط و سنتز آن توسط ریزاندام‌واره‌ها از ویژگی‌های این پلیمر است.

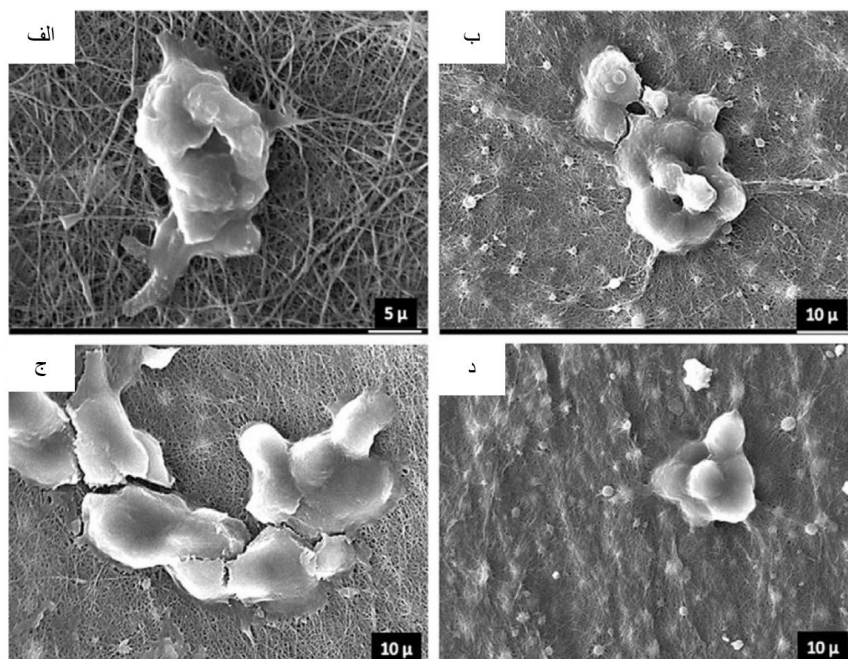
از پروتئین‌های اصلی ماتریس خارج سلولی بوده، از سه زنجیره پلی‌پپتیدی آلفا با یک یا چندین دنباله مارپیچ سه‌تایی تشکیل شده‌است. از پوست، زردپی، غضروف و استخوان حیوانات استخراج می‌شود. این ساختار، تجزیه پذیر بوده، ظرف یک هفته تا یک ماه در بدن تجزیه می‌شود. به علت خصوصیات عنوان شده در این پلی‌آمید، از آن به عنوان ماتریس در مهندسی بافت، ترمیم نواحی آسیب‌دیده و حمل‌کننده پروتئینی استفاده می‌شود. بررسی‌های انجام شده در ضایعات نخاعی نشان داد که این ترکیب در ناحیه آسیب به صورت پل عمل کرده، منجر به ساخت عروق خونی و به دنبال آن رشد آکسونی می‌شود. همچنین در مطالعه‌ای نیز از محیط سه‌بعدی کلاژنی، برای رشد سلول‌های بنیادی عصبی و سلول‌های پیش‌ساز عصبی استفاده شد و برای این منظور از فاکتور نوروتروفیک مغز نیز استفاده شد. در این مطالعه رشد و مهاجرت سلول‌ها در این ماتریس طبیعی تأیید شد [۱۳].

۵-۲ فیبرونکتین

ترکیب گلیکوپروتئینی در ماتریس خارج سلولی است که در بسیاری از فرایندهای سلولی شامل ترمیم بافت، جنین‌شناسی، لخته شدن خون و اتصال و مهاجرت سلول‌ها نقش دارد. این ساختارها با ایجاد دیمرهای پروتئینی به ماتریس سلول اتصال پیدا می‌کنند. در بررسی‌های آزمایشگاهی از این ساختار گلیکوپروتئینی برای ترمیم آسیب‌های نخاعی و اعصاب محیطی استفاده کردند [۱۴]. در پژوهشی، کانال عصبی متخلخلی از ابریشم و نانولوله کربنی تک‌جداره به روش خشک‌سازی انجمادی ساخته شد که خواص فیزیکی و شیمیایی یکنواخت و خواص الکتریکی مناسب از خود نشان داد. به منظور افزایش چسبندگی سلولی و زیست‌فعال ساختار اولیه، از نانوالیاف حاوی فیبرونکتین در این کانال هدایت عصبی استفاده شد. در نتیجه، کانال‌های حاوی فیبرونکتین در مقایسه با ساختار اولیه، موجب بهبود میلین‌سازی آکسون و چسبندگی سلولی شدند [۱۵].

۵-۳ آلژینات

پلی‌ساکارید خطی است که از جلبک دریایی استخراج می‌شود. به طور معمول به صورت نمک سدیم مورد



شکل ۴ چسبندگی سلول‌های نوروبلاستوما به داربست نانولیفی PCL/HA (الف) PCL/HA (۹۵:۵، ب) PCL/HA (۹۰:۱۰، ج) PCL/HA (۸۵:۱۵ و د) PCL/HA (۸۰:۲۰) [۱۶]

بدون سمیت تجزیه شده، باعث رگ‌زایی در ناحیه آسیب می‌شود [۱۸]. در پژوهشی نیز نشان داده شد که داربست نانوکامپوزیت هم‌راستای پلی‌هیدروکسی بوتیرات/کیتوسان، خواص بسیار مناسبی از جمله آب‌دوستی، ریزساختار و خواص مکانیکی بهینه در زمینه مهندسی بافت عصب را فراهم می‌کند [۱۹].

۶ پلیمرهای مصنوعی

پلیمرهای مصنوعی که برای کاربردهای عصبی مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توانند زیست‌تخریب‌پذیر یا غیرقابل تجزیه باشند. پلی‌استرهای اسیدلاکتیک و گلیکولیک و کوپلیمر آن‌ها، زیست‌تخریب‌پذیر هستند در حالی که مواد زیستی حاوی متاکریلات اغلب غیرقابل تجزیه زیستی هستند. استفاده از پلیمرهای مصنوعی یا غیرطبیعی در مهندسی بافت عصب به دلیل قدرت مکانیکی و انعطاف‌پذیری آن‌ها همراه با سهولت اصلاح و قابلیت انطباق رایج است، چراکه خواص ساختاری آن‌ها می‌تواند از طریق روش‌های مختلف، از جمله ترکیب و کوپلیمر سازی، اصلاح شود [۱۱]. در جدول ۲ پلیمرهای مصنوعی اصلی در مهندسی بافت عصب خلاصه شده‌است.

از این ترکیب، برای ترمیم اعصاب محیطی به‌عنوان داربست یا ماتریس استفاده شده‌است. در مطالعات انجام شده از سلول‌های شوان نشان داده شده که در بستری از PHB قرار داده شده بود، برای ترمیم پارگی عصب سیاتیک استفاده شد که نتیجه آن بهبود علائم حرکتی بود. در بررسی دیگر از ترکیب هیدروژل، فیبرونکتین و PHB همراه با سلول‌های شوان برای ترمیم آسیب نخاع استفاده شد [۱۷].

۵-۶ کیتوسان

کیتوسان پلیمری زیستی است که در اثر فرایند استیل‌زدایی کیتین به دست می‌آید و هرچه درجه استیل‌زدایی بالاتر باشد تخریب‌پذیری آن افزایش می‌یابد. درجه استیل‌زدایی روی چگالی شارژ محلول‌های کیتوسان در ماتریس‌های کشت سه‌بعدی اثر می‌گذارد. اختلافی کم‌تر از ۱۰٪ در استیل‌زدایی، تأثیر به‌سزایی بر چسبندگی و رشد سلول‌ها در ماتریس‌های ساخته شده دارد. کیتوسان سازگار با محیط، غیرسمی و تجزیه‌پذیر است و بدون بروز پاسخ‌های التهابی می‌تواند بستر مناسبی برای سلول ایجاد کند. این ساختار در سامانه‌های کشت سه‌بعدی

جدول ۲ انواع پلیمرهای مصنوعی مورد استفاده در مهندسی بافت عصب و کاربردهایشان [۹]

کاربرد داربست های مصنوعی در مهندسی بافت عصب	پلیمر شناخته شده
به عنوان ساختارهای لوله‌ای شکل برای برقراری ارتباط بین نواحی آسیب‌دیده-ترمیم مسیرهای اعصاب محیطی(در ترکیب با مواد زیستی طبیعی مانند کلاژن و فیبرونکتین)	PLA
انتقال سلول‌های بنیادی عصبی به ناحیه آسیب‌دیده-باعث بقا، تکثیر و تمایز سلول‌های بنیادی عصبی می‌شود.	PLGA
انتقال فاکتور رشد عصبی و بهبود ترمیم آکسونی-مورد استفاده در اختلالات TBI و قطع نخاع به صورت مسیر هدایتی.	PCL
حفاظت عصبی-کاهش مرگ سلولی-افزایش رشد سلول‌های عصبی-ترمیم آکسونی	PEG

۶-۱ پلی لاکتیک اسید (PLA)

پلی لاکتیک اسید با روش‌های شیمیایی و فرایندهای زیستی از منابع تجدیدپذیری همچون نشاسته و شکر تولید می‌شود. این پلیمر، تجزیه شده و به وسیله ریزاندام‌اره‌ها به آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شود. پلی لاکتیک اسید، پلی استری زیست تخریب پذیر با مقاومت حرارتی بالا است [۱۲].

۶-۲ کوپلیمر (لاکتیک-کو-گلیکولیک) اسید (PLGA)

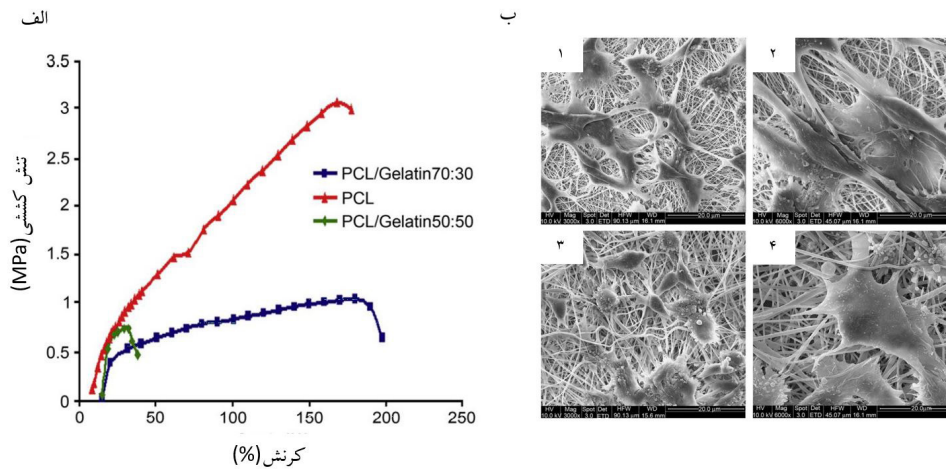
کوپلیمر پلی (لاکتیک-کو-گلیکولیک) اسید از خانواده پلی استرهای خطی و پلیمرهای زیستی سنتزی هستند که به علت خاصیت زیست تخریب پذیری، قابل کنترل و تأیید در موسسه غذا و داروی آمریکا در ساخت داربست‌های موقت مهندسی بافت مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پلیمرها چه در حالت ترکیبی، چه به تنهایی دارای خاصیت غضروف سازی هستند و از این رو در ساخت داربست‌های مهندسی بافت غضروف به کار می‌روند. در مطالعه‌ای از این ترکیب پلیمری که به روش الکتروریسی تهیه شده بود به عنوان محیط القایی برای تمایز سلول‌های بنیادی مشتق از آندومتر انسانی به سلول‌های شبه عصبی حرکتی استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که این داربست نانوالیافی، محیط مناسبی برای رشد و بقای سلول‌های شبه عصبی حرکتی است؛ به همین دلیل می‌توان از این ترکیب برای پیوندهای سلول‌های عصبی همراه با سلول درمانی استفاده کرد [۲۰، ۱۲].

۶-۳ پلی کاپرولاکتون (PCL)

پلی کاپرولاکتون نسبت به PLA، PLGA و PGA سرعت تخریب پذیری آهسته تری دارد. از این رو از این داربست پلیمری برای کاشت‌تنی‌های طولانی‌مدت و رهایش کنترل شده طولانی‌مدت استفاده می‌شود. این ترکیب نیز دارای خاصیت غضروف سازی بوده، در مهندسی بافت کاربرد دارد. این ترکیب به علت سرعت تخریب پذیری پایین، معمولاً در ترکیب با سایر پلیمرها همچون PLGA مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲، ۲۱]. در پژوهشی توسط قاسمی مبارکه و همکاران داربست نانولیفی PCL / ژلاتین با وزن ۵۰:۵۰ و ۳۰:۷۰ ساخته شد. نتایج گزارش شده در این مطالعه نشان داد که خواص داربست‌های نانولیفی، شدیداً تحت تأثیر غلظت ژلاتین در کامپوزیت زیستی است. داربست PCL / ژلاتین ۳۰:۷۰ خواص مکانیکی و زیست تخریب پذیری بهتری نسبت به داربست PCL / ژلاتین ۵۰:۵۰ را فراهم ساخت و در نتیجه به منظور مطالعه کشت سلولی انتخاب شد. مشخص شد PCL / ژلاتین ۳۰:۷۰، تکثیر و تمایز عصبی را در مقایسه با داربست‌های نانولیف PCL افزایش داد. با وجودی که داربست‌های نانولیف با جهت‌گیری تصادفی در مهندسی بافت مفید هستند، نتایج نشان داد که نانو الیاف هم‌راستا به شدت سلول‌های عصبی را پشتیبانی و روند رشد سلول‌های عصبی را بهبود می‌بخشد (شکل ۵) [۲۲].

۶-۴ پلی اتیلن گلیکول (PEG)

پلی اتیلن گلیکول، پلیمری آب دوست با درصد پروتئین



شکل ۵ الف: منحنی تنش کرنش نانوالیاف PCL، PCL/GELATIN ۵۰:۵۰ و PCL/GELATIN ۷۰:۳۰. ب: ریزساختار سلول‌های نوروبلاستوما بر داربست: ۱ و ۲ PCL/GELATIN، ۳ و ۴ PCL شش روز پس از کشت [۲۲]

هدایت بالقوه می‌شوند. پلیمرهای هادی الکتریکی، به دلیل ویژگی‌های قابل تنظیم خود از جمله پایداری خوب، هدایت الکتریکی، توانایی کپسول شدن و رهایش مولکول در مهندسی بافت عصب مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، می‌توان خواص الکتریکی، شیمیایی و فیزیکی آن‌ها را با توجه به کاربرد خاص آن‌ها تغییر داد. با این حال، مهم‌ترین ضعف آن‌ها عدم زیست‌تخریب پذیری و زیست‌سازگاری پایین آن‌ها در محیط درون‌تنی است. این ویژگی‌ها می‌تواند موجب تورم مزمن و واکنش‌های ایمنی و در نهایت نیازمند جراحی و درمان‌های دیگر شود. به منظور بهبود این مسائل، پلیمرهای هادی در ترکیب با پلیمرهای مصنوعی استفاده می‌شوند. از پلیمرهای هادی مورد استفاده در مهندسی بافت عصب می‌توان به پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین و پلی(۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) اشاره کرد [۱۱].

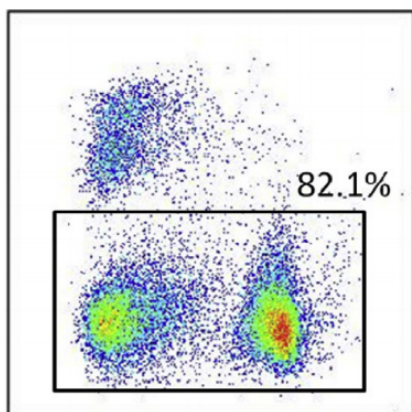
۷-۱ پلی‌پیرول (PPy)

یکی از پلیمرهای هادی رایج در مهندسی بافت، پلی‌پیرول است. پلی‌پیرول به‌طور عمده در ترکیب با پلیمرهای سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر از جمله PLGA، PLA و PCL استفاده می‌شود. در پژوهشی که توسط لی و همکارانش انجام شده‌است، داربست نانوالیاف PPy-PLGA مزایای عمومی نانوالیاف معمولی مانند نسبت سطح به حجم بالا،

پایین و توانایی اندک برای اتصال به سلول است. این ترکیب دارای خاصیت حفاظت عصبی بوده، از آن برای کاهش اثر اکسیداتیو تنش‌های ناشی از آسیب سامانه عصبی مرکزی استفاده می‌شود. مطالعات انجام شده در نمونه‌های دچار آسیب نخاعی نشان داده که استفاده از PEG موجب کاهش اندازه حفره در ناحیه آسیب‌دیده و بهبود علائم حرکتی می‌شود [۱۲، ۲۳].

۷ پلیمرهای هادی

سامانه عصبی با ایجاد شبکه پیچیده‌ای از علائم الکتریکی، ارتباط نورون با انواع دیگر سلول‌ها را ایجاد می‌کند. در حالت ایده‌آل، داربست عصبی به‌منظور افزایش تکثیر و مهاجرت سلول‌ها، دارای خواص الکتریکی است. بنابراین، پلیمرهای هادی می‌توانند به صورت ایده‌آل بافت عصب را شبیه‌سازی کنند و موجب بهبود و تسهیل بازسازی عصب شوند. پلیمرهای هادی در ساختار، دارای الکترون‌هایی هستند که به راحتی می‌توانند آزاد شوند. به‌منظور استفاده هدفمند از خواص الکتریکی مواد هادی، آن‌ها باید فرایندی به نام دوپینگ انجام دهند. این فرایند برای پلیمرهای هادی معمولاً شامل اضافه کردن واکنش‌دهنده‌های شیمیایی به منظور اکسایش یا کاهش سامانه است. در طی این واکنش الکترون‌ها وارد چرخه اوربیتالی هادی در سامانه



شکل ۷ تصویر فلوسایتومتری از سلول‌های بنیادی تمایز یافته [۲۵]

۷-۳ پلی (۳ و ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن) (PEDOT)

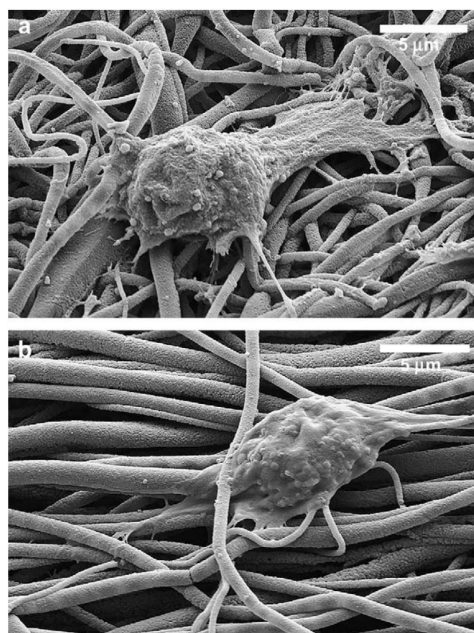
PEDOT پلیمر الکترومغناطیسی جالبی است که با شفافیت نوری در حالت هدایت و ثبات بالا شناخته می‌شود. این پلیمر کاربردهای فراوانی در مهندسی بافت عصبی پیدا کرده است، به ویژه به عنوان ماده‌ای برای میکروالکترودها با هدف تحریک الکتریکی عصب [۱۲]. استفاده از این پلیمر هادی برای تمایز سلول بنیادی عصبی به تازگی گسترش یافته‌است که در پژوهشی، استفاده از آن رشد بیشتر نوریت‌ها و نورون‌های بلندتری را نشان می‌دهد [۲۶].

۸ نتیجه‌گیری

در این پژوهش پلیمرهای متفاوت مورد استفاده در مهندسی بافت عصب معرفی شد. به طور کلی در ترمیم بافت عصبی، کشت مناسب سلول داربست‌های ایده‌آل در محیط برون‌تنی و سپس استفاده از آن در بخش آسیب‌دیده بسیار مورد توجه است.

طبق تحقیقات انجام گرفته، داربست ایده‌آل برای مهندسی بافت عصب می‌تواند ترکیبی از انواع پلیمرها باشد که علاوه بر آن که محیط طبیعی عصب را برای سلول‌ها شبیه‌سازی کند، دارای خواص مناسب دیگری مانند خواص مکانیکی و الکتریکی نیز باشد. داربست‌های بر پایه پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌پیرول بسیار در این بخش مورد توجه هستند.

با وجود تلاش‌های بسیار زیاد محققان در این راستا همواره ترمیم بافت عصب که سالانه بیماران بسیار زیادی را درگیر می‌کند، به صورت چالش باقی مانده‌است.



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سلول عصبی PC12 کشت شده بر (a) PPY با جهت‌گیری تصادفی. (b) هم‌راستا بعد از دو روز [۲۴]

منافذ متصل و توپوگرافی نانولیفی را هم‌زمان با فعالیت الکتریکی دارا بودند که موجب افزایش رشد نوریت‌ها شده‌است. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سلول‌های عصبی PC12 کشت شده بر این داربست، چسبندگی این سلول‌ها را بر چند لیف نشان می‌دهد (شکل ۶) [۲۴].

۷-۲ پلی آنیلین (PANi)

پلی آنیلین یکی دیگر از پلیمرهای رسانا و مفید است که خواص جذاب بسیاری از جمله هدایت بالا، سنتز آسان، هزینه کم و دسترسی آسان دارد. همانند PPY، مسئله‌ای مهم برای استفاده از PANi در مهندسی بافت عصبی، زیست‌سازگاری بیوپتیمیایی آن است. بنابراین، PANi غالباً در ترکیب با پلیمرهای تجزیه‌پذیر برای کاهش التهاب یا واکنش‌های ایمنی بدن استفاده می‌شود [۱۲]. در پژوهشی، PANi به شکل هیدروژلی برای مهندسی بافت عصب طراحی شده، به عنوان بستری برای بازسازی عصب و تمایز سلول بنیادی عصبی به همراه تحریک الکتریکی استفاده شده‌است. تصویر فلوسایتومتری حدود ۸۲ درصد از سلول‌های تمایز یافته را نشان می‌دهد (شکل ۷) [۲۵].

مراجع

1. Wilkinson A.E., McCormick A.M., Leipzig N.D., Central Nervous System Tissue Engineering: Current Considerations and Strategies. *Synthesis Lectures on Tissue Engineering*, 3, 1-120, **2011**.
2. Gao Y., Wang Y.L., Kong D., Qu B., Su X.J., Li H., Pi H.Y., Nerve Autografts and Tissue-Engineered Materials for the Repair of Peripheral Nerve Injuries: a 5-year Bibliometric Analysis. *Neural Regeneration Research*, 10, 1003, **2015**.
3. Schmidt C.E., Leach J.B., Neural Tissue Engineering: Strategies for Repair and Regeneration. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 5, 293-347, **2003**.
4. Strauch B., Rodriguez D.M., Diaz J., Yu H.L., Kaplan G., Weinstein D.E., Autologous Schwann Cells Drive Regeneration Through a 6-cm Autogenous Venous Nerve Conduit. *Journal of Reconstructive Microsurgery*, 17, 589-598, **2001**.
5. McDonald J.W., Research Consortium of the Christopher Reeve Paralysis Foundation, *Repairing the Damaged Spinal Cord. Scientific American*, 281, 64-73, **1999**.
6. Langer R., Vacanti J.P., Tissue Engineering, Science, USA, **1993**.
7. Grice L., Functional Ultrastructure an Atlas of Tissue Biology and Pathology, *Australian Journal of Medical Science*, 27, 49, **2006**.
8. Gu X., Ding F., Yang Y., Liu, J., Construction of Tissue Engineered Nerve Grafts and Their Application in Peripheral Nerve Regeneration. *Progress in Neurobiology*, 93, 204-230, **2011**.
9. Sensharma P., Madhumathi G., Jayant R.D., Jaiswal A.K., Biomaterials and Cells for Neural Tissue Engineering: Current Choices. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 1302-1315, **2017**.
10. Ai J., Kiasat-Dolatabadi A., Ebrahimi-Barough S., Ai A., Lotfibakhshaiesh N., Norouzi-Javidan A., Saberi H., Arjmand B., Aghayan H.R., Polymeric Scaffolds in Neural Tissue Engineering: A Review. *Archives of Neuroscience*, 1, 15-20, **2014**.
11. Boni R., Ali A., Shavandi A., Clarkson A.N., Current and Novel Polymeric Biomaterials for Neural Tissue Engineering. *Journal of Biomedical Science*, 25, 90, **2018**.
12. Asti A., Gioglio L., Natural and Synthetic Biodegradable Polymers: Different Scaffolds for Cell Expansion and Tissue Formation. *The International Journal of Artificial Organs*, 37, 187-205, **2014**.
13. Zhang Z., Li G., Shi B.I., Physicochemical Properties of Collagen, Gelatin and Collagen Hydrolysate Derived from Bovine Limed Split Wastes. *Journal-Society of Leather Technologists and Chemists*, 90, 23, **2006**.
14. Snigdha S., Sabu T., Radhakrishnan E., Polymer Based Tissue Engineering Strategies for Neural Regeneration. *Advances in Tissue Engineering & Regenerative Medicine: Open Access*, 2, 1-6, **2017**.
15. Mottaghtalab F., Farokhi M., Zaminy A., Kokabi M., Soleimani M., Mirahmadi F., Shokrgozar M.A., Sadeghizadeh, M., A Biosynthetic Nerve Guide Conduit Based on Silk/SWNT/Fibronectin Nanocomposite for Peripheral Nerve Regeneration. *PLoS One*, 8, e74417, **2013**.
16. Entekhabi E., Nazarpak M.H., Moztafzadeh F., Sadeghi A., Design and Manufacture of Neural Tissue Engineering Scaffolds Using Hyaluronic Acid and Polycaprolactone Nanofibers with Controlled Porosity. *Materials Science and Engineering: C*, 69, 380-387, **2016**.
17. Mohanna P.N., Young R.C., Wiberg M., Terenghi, G., A Composite Poly-Hydroxybutyrate-Glial Growth Factor Conduit for Long Nerve Gap Repairs. *Journal of Anatomy*, 203, 553-565, **2003**.
18. Croisier F., Jérôme C., Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Engineering. *European Polymer Journal*, 49, 780-792, **2013**.
19. Karimi A., Karbasi S., Razavi S., Zargar E.N., Poly (Hydroxybutyrate)/Chitosan Aligned Electrospun Scaffold as a Novel Substrate for Nerve Tissue Engineering. *Advanced Biomedical Research*, 7, **2018**.
20. Ebrahimi-Barough S., Javidan A.N., Saberi H., Joghataei M.T., Rahbarghazi R., Mirzaei E., Faghihi F., Shirian S., Ai A., Ai J., Evaluation of Motor Neuron-Like Cell Differentiation of hEnSCs on Biodegradable PLGA Nanofiber Scaffolds. *Molecular Neurobiology*, 52, 1704-1713, **2015**.
21. Vroman I., Tighzert L., Biodegradable Polymers. *Materials*, 2, 307-344, **2009**.
22. Ghasemi-Mobarakeh L., Prabhakaran M.P., Morshed M., Nasr-Esfahani M.H., Ramakrishna S., Electrospun Poly (ϵ -Caprolactone)/Gelatin Nanofibrous Scaffolds for Nerve Tissue Engineering. *Biomaterials*, 29, 4532-4539, **2008**.
23. Naveena N., Venugopal J., Rajeswari R., Sundarajan S., Sridhar R., Shayanti M., Narayanan S., Ramakrishna S., Biomimetic Composites and Stem Cells Interaction for Bone and Cartilage Tissue Regeneration. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 5239-5253, **2012**.

24. Lee J.Y., Bashur, C.A. Goldstein, A.S., Schmidt C.E., Polypyrrole-Coated Electrospun PLGA Nanofibers for Neural Tissue Applications. *Biomaterials*, 30, 4325-4335, **2009**.
25. Xu B., Bai T., Sinclair A., Wang W., Wu Q., Gao F., Jia H., Jiang S., Liu, W., Directed Neural Stem Cell Differentiation on Polyaniline-Coated High Strength Hydrogels. *Materials Today Chemistry*, 1, 15-22, **2016**.
26. Pires F., Ferreira, Q. Rodrigues C.A., Morgado, J., Ferreira, F.C., Neural Stem Cell Differentiation by Electrical Stimulation Using a Cross-Linked PEDOT Substrate: Expanding the Use of Biocompatible Conjugated Conductive Polymers for Neural Tissue Engineering. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1850, 1158-1168, **2015**.

واژه‌های کلیدی:

آمونومدی نیتراآمید/پلیمر
گلیسیدیل آزید، ویژگی‌های
احتراقی بالستیکی
پیشرانه جامد مرکب
پرانرژی
ایمپالس ویژه
نرخ سوزش

مروری بر ویژگی‌های احتراقی - بالستیکی پیشرانه جامد مرکب پرانرژی بر پایه آمونومدی نیتراآمید/پلیمر گلیسیدیل - آزید

صیام فقیهی قاضی جهانی^۱، علی اکبر جمالی^{۲*}

۱ تهران - دانشگاه جامع امام حسین (ع) - دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی شیمی -
دانشجوی کارشناسی ارشد
۲ تهران - دانشگاه جامع امام حسین (ع) - دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی شیمی -
استادیار

چکیده ...

پیشرانه‌های جامد مرکب آمونومدی نیتراآمید/پلیمر گلیسیدیل آزید در نقش پیشرانه سبز به لحاظ قابلیت ممانعت از آزادسازی کلر ناشی از احتراق، جایگزین مناسبی برای پیشرانه‌های آمونوم-پرکلرات/پلی بوتادیان با گروه هیدروکسیل انتهایی است. ارزیابی خواص و کارایی پیشرانه جامد مرکب بر پایه ADN/GAP همراه با تحلیل‌های عددی احتراق در موتور پیشرانه جامد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. ضمن معرفی مولفه‌های مؤثر در احتراق، اثر هر یک از این مولفه‌ها در عملکرد موتور گزارش شده است. در این گزارش؛ برخی مقایسه‌های تطبیقی به کمک ارائه شماری از نتایج آزمایش پیشرانه‌ها بر پایه ADN و AP با تمرکز بر ویژگی‌های ترمودینامیکی، عملکردی و خواص بالستیکی نظیر ایمپالس ویژه، نرخ سوزش، حساسیت به اصطکاک و حساسیت به ضربه عرضه می‌شود. نتایج نشان می‌دهند بالا بودن ایمپالس ویژه پیشرانه‌های ADN/GAP ناشی از وزن مولکولی پایین و عدد مولی بالای گازهای احتراق است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

jamalis5@alumni.iust.ir

۱ مقدمه

نخستین بار طرح آمونیوم دی نیترا آمید (Ammonium Dinitramide (ADN)) در کاربردهای ویژه توسط پارک [۱]، به خصوص در نقش کارآمدترین اکسیدکننده برای پیشرانه‌های جامد معرفی شد. حداقل ۲۰ روش متفاوت برای تولید سنتز ADN وجود دارد که دو مورد از آن‌ها با جزئیات دقیق مورد توجه قرار گرفته است [۲]. یانگ و همکاران [۳]، با مرور مقالات مختلف با تکیه بر تجزیه حرارتی ADN و رفتار احتراق، کار مطالعاتی گسترده‌ای صورت دادند. ADN دارای مزیت دوگانه در برابر اکسیدکننده‌های اصلی فعال پیشرانه‌های نوین، شامل گرمای بالای تشکیل و احتراق پاک و سازگار با محیط زیست دارد. پیشرانه‌های کم اثر با عملکرد دودزایی پایین و افزایش سطح عملکرد از پیونددهنده پیرانرژیک مانند پلیمر گلیسیدیل آزید (Glycidyl Azide Polymer (GAP)) به علت ترمیم موازنه اکسیژن در آن‌ها استفاده گسترده‌ای به عمل آمده است [۴]. پیشرانه‌های آمونیوم دی نیترا آمید / پلیمر گلیسیدیل آزید جایگزین مناسبی به عنوان پیشرانه‌های سبز با توان ممانعت از کلر آزاد شده پس از عمل احتراق، نسبت به پیشرانه‌های جامد آمونیوم پرکلرات / پلی بوتادی ان با گروه هیدروکسیل انتهایی است. نتایج آزمایشگاهی ایمپالس ویژه وزنی، نسبت اصطکاک، نرخ‌های سوزش و ... پیشرانه‌های مختلف بر پایه ADN/Al/ADN/GAP و GAP، ADN/FOX12/GAP با پیشرانه‌های Al/AP/HTPB مقایسه شده است [۵]. مدل سازی احتراق پیشرانه جامد را می‌توان بر اساس تعداد فازها طبقه‌بندی کرد. محققان متعددی [۶ و ۷] روی مدل ساده برای احتراق دو فاز تمرکز کرده، به جهت اتفاقات شیمی - فیزیکی که در احتراق رخ می‌دهد، مدل احتراق چند فاز جامد را توسعه داده‌اند. در این تحقیقات چند مدل عددی مبتنی بر معادلات حاکم، معادلات بقایای جرم، غلظت گونه‌ها، انرژی ارائه و برای تکمیل مدل‌سازی، محاسبه سینتیک شیمیایی سرعت محدود در دو فاز گازی و مایع انجام شده است [۶]. در کار دیگری نیز به منظور تحلیل مدل احتراق، مدل سازی و شبیه سازی توسط وو در سه ناحیه فاز جامد، لایه اسفنجی و فاز گاز با اتخاذ مختصات استوانه‌ای مورد توجه قرار گرفته است [۷].

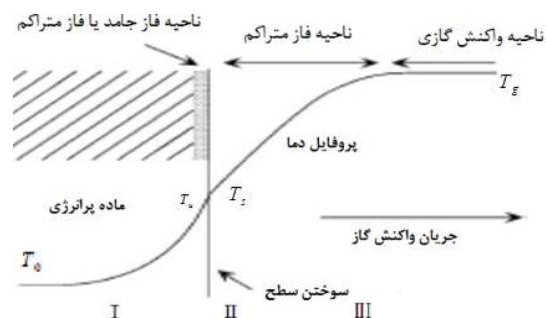
۲ احتراق و ویژگی‌های آن

احتراق یا سوختن، نتیجه فرایند شیمیایی گرمازا میان

ماده سوختنی و عامل اکسیدکننده است که با تولید گرما و تغییر شیمیایی مواد اولیه همراه می‌شود. آزاد کردن گرما می‌تواند با تولید نور به صورت شعله یا درخشش حاصل از واکنش باشد. احتراق پدیده‌ای پیچیده است که مباحث گوناگونی نظیر اختلاط دینامیک سیال، سوخت و اکسیدکننده، واکنش شیمیایی، ترمودینامیک و انتقال حرارت را در بر می‌گیرد. درک عمیق فرایندهای فیزیکی و شیمیایی در احتراق، ضرورت اجتناب ناپذیری در طراحی مؤثر و مطمئن سامانه‌های احتراق و پیشرانه است. در فرایند مزبور، به ناحیه در حال آتش بین نواحی سوخته و نسوخته که در آن واکنش شیمیایی انجام می‌شود و محصولات ناشی از احتراق تولید می‌شود، ناحیه موج احتراق اطلاق می‌شود که به سمت ناحیه نسوخته توسعه می‌یابد. موج احتراقی مجزایی که با سرعت مادون صوت منتشر شود «دفلگريشن (Deflagration)» نامیده می‌شود، موج احتراقی با سرعت‌های مافوق صوت نیز منتشر می‌شود که به آن «دتونیشن (Detonation)» می‌گویند. احتراق با انواع شعله شامل شعله‌های پیش آمیخته، شعله‌های غیرپیش آمیخته یا نفوذی، احتراق در غیاب شعله همراه می‌شود. ساختار موج احتراق پیشرانه مرکب بسیار متفاوت و پیچیده‌تر از پیشرانه همگن است. نمایش نموداری ساختار موج احتراق نوعی از مواد پرانرژی در شکل ۱ نشان داده شده است.

به طوری که در ناحیه (فاز جامد یا فاز متراکم) هیچ واکنش شیمیایی رخ نداده، دما از دمای اولیه (T_0) تا دمای تجزیه (T_u) افزایش می‌یابد؛ در ناحیه ۲ (ناحیه فاز متراکم) دما از T_u تا دمای سطح سوزش (T_p) افزایش می‌یابد که در این مرحله، تغییر فاز از جامد به مایع یا گاز رخ داده، گونه‌های واکنش گرگازی تشکیل شده و واکنش گرماگیر یا گرمازا روی می‌دهد. در ناحیه ۳ (ناحیه واکنش گازی) دما به سرعت از (T_p) به دمای شعله (T_f) (واکنش فاز گازی گرمازا افزایش می‌یابد [۹]. پیشرانه جامد؛ ماده پرانرژی است که گرمای قابل توجهی را در طول احتراق آزاد می‌کند. فرایند احتراق پیشرانه‌های جامد در سه فاز (جامد، مایع و گاز) به طوری که مدام موقعیت سطح مشترک بین فازها تغییر می‌کند، صورت می‌گیرد. در طی فرایند مزبور، حالت سوخت جامد از فاز جامد به فاز مایع (حاوی اجزای گاز میانی و مایع) تغییر و متعاقباً به فاز گاز تبدیل می‌شود. ارزیابی

سوزش دارای اهمیت است که احتراق پیشرانه جامد شامل مجموعه‌ای از فرایندهای فیزیکی-شیمیایی پیچیده‌ای است که از مواد مختلف تشکیل شده است. یکی از تفاوت‌های اصلی، ساختار شعله نفوذی برای پیشرانه مرکب است. در شعله پیش آمیخته سوخت و اکسیدکننده قبل از شروع واکنش‌های شیمیایی در مقیاس مولکولی با یکدیگر مخلوط می‌شوند؛ ولی در شعله نفوذی احتراق در سطح جدایش بین سوخت و اکسیدکننده روی می‌دهد؛ به عبارت دیگر اختلاط و واکنش به صورت هم‌زمان انجام می‌گیرد [۱۰].



شکل ۱ ساختار موج احتراق مواد پرتوزی [۹].

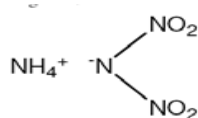
۳ مشخصات و خواص آمونیوم دی نیترا آمید

آمونیوم دی نیترا آمید، نمک جامد سفید رنگی است که کاتیون آن، آمونیا (NH_4^+) و آنیون آن، دی نیترا آمید ($-\text{N}(\text{NO}_2)_2$) است این در حالی است که موازنه اکسیژن برای آن $25/79+$ درصد است. فقدان اتم‌های فلزی و هالوژنی در آن باعث می‌شود که به اکسیدکننده در پیشرانه‌ها با حداقل دود تبدیل شود. در درجه حرارت 93 درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و در دمای 150 درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارتی $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ تجزیه می‌شود [۱۱]. ساختار شیمیایی ADN در شکل ۲ نشان داده شده است و جدول ۱ ناظر بر نمایش خصوصیات ماده ADN است.

منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry) ADN در شکل ۳ نشان داده شده است.

۴ تاریخچه و سنتز آمونیوم دی نیترا آمید

آمونیوم دی نیترا آمید (ADN) در آزمایشگاه تارتاکوفسکی در اوایل دهه ۱۹۷۰، کشف شد و شروع فرمول‌بندی پیشرانه ADN با پیونددهنده‌های پلیمری پس از سال ۱۹۹۱ توسط پارک (Park) و همکاران [۱] در ایالات متحده آمریکا مطرح شد. پیشرانه‌های ADN با پیونددهنده‌های



شکل ۲ ساختار شیمیایی ADN [۱۱]

تجزیه حرارتی و ویژگی‌های احتراق مواد پرتوزی قبل از هر استفاده‌ای بسیار مهم است. پیشرانه‌های جامد گاهی شامل چندین ماده شیمیایی، اکسیدکننده، پیونددهنده، نرم‌کننده، عامل پخت، پایدارکننده و عامل اتصال عرضی است. اکسیدکننده در پیشرانه، جزء اصلی است که اثرات قابل توجهی را روی مولفه‌های احتراق شامل درجه حرارت، سرعت سوزش، کسرمولی و غیره دارد. از زمره چنین اکسیدکننده‌هایی می‌توان به آمونیوم پرکلرات، آمونیوم نیترات، آمونیوم دی نیترا آمید، سیکلوتری متیلن تری نیترا آمین (Cyclotrimethylene Trinitramine (RDX)، سیکلوترتامتیلن تترا نیترا آمین (Cyclotetramethylene Tetranitramine, Octogene (HMX))، پلیمر گلیسیدیل آزید و ... اشاره کرد. احتراق پیشرانه جامد، به دلیل نرخ سریع واکنش گرمازا، انرژی بالایی را در زمانی کوتاه آزاد در دسترس قرار می‌دهد. دمای شعله به مقدار بالایی معادل 1600 K برای ADN، 1400 K برای AP و 3000 K برای RDX، $3015-3325 \text{ K}$ برای نیترو گلیسیرین (NG)، $3050-3330 \text{ K}$ برای بوتان تری‌ال تری نیترات (BTTN) و $2817-2875 \text{ K}$ برای تری-متیلواتان تری نیترات (TMETN) رسیده، بنابراین شار حرارتی حاصل از فاز گاز می‌تواند احتراق پایداری مورد نیاز پیشرانه جامد درون موتور را تضمین کند [۷]. مواد شیمیایی مختلف و نسبت آن‌ها منجر به خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت، ویژگی‌های احتراق و اختلاف در عملکرد می‌شوند. عملکرد پیشرانشی پیشرانه جامد به ویژگی‌های احتراق شامل حساسیت‌های فشار و دمای نرخ سوزش، شرایط سطح پیشرانه و توزیع فضایی انرژی آزاد شده، دما و غلظت گونه‌ها بستگی دارد. از آن جهت ارزیابی خواص

جدول ۱ خصوصیات ADN [۱۱].

کمیت	مقدار	واحد
وزن مولکولی	۱۲۴/۰۷	گرم بر مول
چگالی	۱/۸۱	گرم بر سانتی متر مکعب
نقطه جوش	۹۳	درجه سانتی گراد
گرمای تشکیل	-۱۴۸	کیلوژول بر مول
گرمای احتراق	۴۲۴	کیلوژول بر مول
موازنه اکسیژن	+۲۵/۷۹	درصد
رطوبت نسبی بحرانی	۵۵/۲	درصد

دسترس است [۱۳].

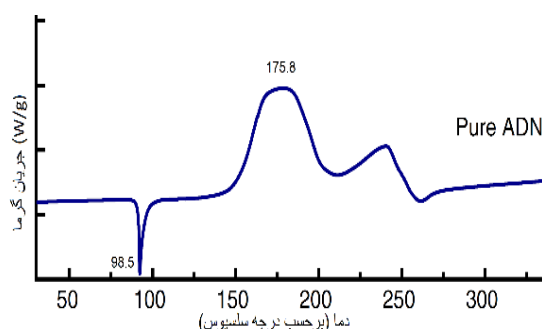
۵ فرایندپذیری آمونوم دی نیترا آمید

گرچه ADN متمایل به اکسیدشوندگی با مواد آلی است، لیکن اکسیدکننده مزبور به پیوندهای یگانه C-H C-C حمله نمی‌کند. دسته‌ای از ترکیبات با کربن‌های دو پیوندی نیز سازگاری خوبی با ADN دارند. عملاً با ایزوسیانات ناسازگار بوده، خودبه‌خود واکنش نشان داده، در حضور آن‌ها تجزیه می‌شود. این بدان معنی است که تعداد زیادی از پلیمرهایی که پیوند پلی‌یورتان را تحت پوشش قرار می‌دهند نمی‌توانند با ADN، حداقل در شکل معمول خود استفاده شوند. این امکان استفاده از پیونددهنده‌های HTPB یا GAP را با ایزوسیانات به عنوان عامل پخت حذف می‌کند. آن جهت که بخشی از پیونددهنده‌های پلیمری متداول در پیشرانها برای استفاده با ADN سازگار نیستند، توسعه پیشرانهای جامد بر پایه ADN به شدت به انتخاب پیونددهنده‌های مناسب در آینده محدود می‌شود. با این حال نتایج خوبی با استفاده از پلیمر پلی‌کاپرولاکتون (PCP) به عنوان پیونددهنده با ADN به دست آمده است. فرمول بندی با این پیونددهنده، پایداری مناسب دراز مدتی را نشان می‌دهد [۲].

۶ پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP)

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای گسترش پیونددهنده‌های پرانرژی به منظور بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و افزایش عملکرد با پیشرانهای جامد مرکب صورت گرفته است. پلیمر گلیسیدیل آزید از گروه پلیمرهای آزیدی شناخته می‌شود که دارای ویژگی‌هایی نظیر عدم حساسیت، تولید انرژی و پایداری حرارتی است. پیشرانهای جامد مرکب بر پایه پیونددهنده پرانرژی پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP)، عملکرد بهتری نسبت به پیشرانهای جامد مرکب بر پایه پیونددهنده خنثی پلی‌بوتادی‌ان با هیدروکسیل انتهایی (HTPB) دارد. این پلیمر معمولاً به حالت پیش پلیمر مایع با جرم مولکولی کم، به دو شکل شاخه‌ای و خطی تهیه می‌شود و با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده به شکل الاستومر در می‌آید. اولین بار توسط وندنبرگ [۱۴] از واکنش سدیم-آزید با پلی‌اپی‌کلروهیدرین در دی‌متیل‌فرماید تولید شد. GAP دارای فرمول ساختاری $H[-O-CH(-CH_2-N_3)-CH_2-]_n-OH$ است و از

پلیمر گلیسیدیل آزید، پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌یورتان شامل گروه‌های دی‌نیترا آمینی توسط چان و تورنر مطرح شد و سوزش پیشرانهای ADN/GAP در دمای محیط توسط جانسون و همکاران تشریح شد. یکی از اختراعات اولیه ثبت شده در جامعه غربی توسط تیوکول (Thiokol) [۱۲] در سال ۱۹۹۴ ثبت شد. با وجودی که تاکنون تقریباً ۲۰ نوع روش مختلف سنتز برای تولید موفقیت آمیز ADN وجود دارد؛ نخستین بار ADN در مؤسسه زیلینسکی در مسکو سنتز شد و به‌طور مشخص امروزه ADN توسط یورنکو بوفورس (Eurenco Bofors) در سوئد تولید می‌شود. تولید مقیاس کوچک متعلق به کارخانه‌ای است که بدواً برای تولید سایر مواد پرانرژی ساخته شده است. با این وجود که تولید ماده ADN بهینه نیست، این محصول امروز با قیمت بسیار گران در



شکل ۳ منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی مربوط به ADN (نرخ حرارتی: 10 K.min^{-1}) [۱۱].

۲ ارائه شده است.

GAP هم به‌عنوان نرم‌کننده با جرم میانگین مولکولی \overline{M}_n ، معادل ۴۰۰ تا ۵۰۰ و هم پیونددهنده \overline{M}_n معادل ۲۵۰۰ تا ۳۰۰۰ در پیشرانه‌ها به‌منظور افزایش ایمپالس ویژه (I_{SP}) به کار می‌رود SNPE فرانسه، واحد نیمه صنعتی برای تولید GAP راه‌اندازی کرده است. GAP به خاطر سنتز نسبتاً سراسر است و هزینه پایین و دسترس بودن یکی از پرکاربردترین پیونددهنده‌های پرانرژی است [۱۶].

۷ بررسی محیط‌زیستی پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه ADN/GAP و AP/HTPB

آگاهی عمومی نسبت به مسئله محیط‌زیست، باعث شده است که محققان تلاش کنند، سوخت سبز برای پیشرانش راکت پیدا کنند. رایج‌ترین پیشرانه جامد فعلی برای پرتابه براساس اکسیدکننده‌ای که تا امروز استفاده می‌شد پیشرانه آمونیوم پرکلرات ($\text{AP} (\text{NH}_4\text{ClO}_4)$ در ترکیب با پلی‌بوتادی‌ان هیدروکسیل انتهایی HTPB بود، AP دارای خواص مطلوب بسیاری از قبیل مقدار اکسیژن بالا، چگالی بالا، خطر انفجار کم و خواص

جدول ۲ خواص پلیمر گلیسیدیل‌آزید [۱۶].

انواع GAP		خواص
سه عاملی	دو عاملی	
۱/۲۹	۱/۲۹	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)
۲۸۰	۲۸۰	گرمای تشکیل (کالری بر گرم)
± 300	≥ 900	جرم میانگین مولکولی
۱۷۰۰		
-۴۵	-۴۵	دمای انتقال شیشه‌ای (درجه سانتی‌گراد)
۲	۲/۵-۳	عاملیت
		پایداری در خلأ (میلی‌لیتر بر گرم)
≥ 3	≥ 3	در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۰۰ ساعت
زرد	زرد	رنگ مایع

ویژگی‌های بارز آن این است که در هر مونومر یک گروه N_3 وجود دارد. تجزیه این گروه در مرحله اول تفکیک گرمایی پلیمر، منجر به آزادشدن گرمایی در حدود ۳۷۶ کیلوژول بر مول می‌شود که مبنایی برای خواص بالمستیکی GAP در پیشرانه‌ها است. به موجب استفاده از GAP، به اکسیدکننده کم‌تری در فرمول‌بندی نیاز است. با این شرایط؛ کسر جرمی آلومینیوم در مقایسه با سامانه پیونددهنده‌ی HTPB بیشتر شده؛ بنابراین ایمپالس ویژه افزایش می‌یابد. GAP همچنین دارای انرژی تشکیل مثبت و بالا، حساسیت انفجاری پایین و انرژی پتانسیل بالاست. این پیونددهنده، پلیمری پرانرژی است که گرانشی بالایی دارد و برای کاهش گرانشی آن و بازیگری جامد مورد نیاز، از نرم‌کننده‌ای مانند تری-متیلواتان‌تری‌نترات (TMETN) استفاده می‌شود.

در سال‌های اخیر به‌منظور جایگزین کردن پیونددهنده‌های خنثی با پیونددهنده‌های پرانرژی، تحقیقات متعددی صورت گرفته است. استفاده از پیونددهنده‌های پرانرژی علاوه بر افزایش محتوای انرژی برای پیشرانه، ضریب ایمنی را در فرایند تولید و انبارش پیشرانه افزایش می‌دهد. پلیمر گلیسیدیل‌آزید به دلیل ساختار شیمیایی خود قادر است سامانه پیونددهنده-نرم‌کننده همسانی ارائه کند و با ایزوسیانات‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها وارد واکنش شده، تولید پلی‌یورتان پرانرژی کند. این ترکیب، غیرحساس و از نظر حرارتی پایدار است و می‌تواند بدون حضور اکسیدکننده با دما و فشار بالایی بسوزد و قادر است با اکسیدکننده‌هایی نظیر آمونیوم‌دی‌نیتراآمید (به‌جای آمونیوم پرکلرات)، پیشرانه‌های پاک، غیرقابل ردیابی و عاری از کلر تولید کند. پلی‌یورتان‌های تهیه شده از پلی‌بوتادی‌ان با هیدروکسیل انتهایی و پلیمر گلیسیدیل‌آزید به‌طور وسیع به‌عنوان پیونددهنده پیشرانه‌های جامد به کار می‌روند. در مواقعی که پیشرانه‌های دارای نیروی محرکه زیاد مورد نیاز باشد، HTPB به دلیل مقدار انرژی پایین، پیش‌پلیمر مناسبی نیست. پیونددهنده‌های پرانرژی جدید موادی هستند که می‌توانند رضایت کاربران را نسبت به نیازهای جدیدشان جلب کنند. در این میان، پلیمر پرانرژی گلیسیدیل‌آزید از جمله پیونددهنده‌هایی است که بیش‌ترین مطالعه به‌طور کامل روی آن انجام شده و سنتز، کارایی و کاربردها توسط محققان مختلف ارائه شده است [۱۵]. خواص پلیمر گلیسیدیل‌آزید در جدول

۸ فرمول بندی پیشرانه

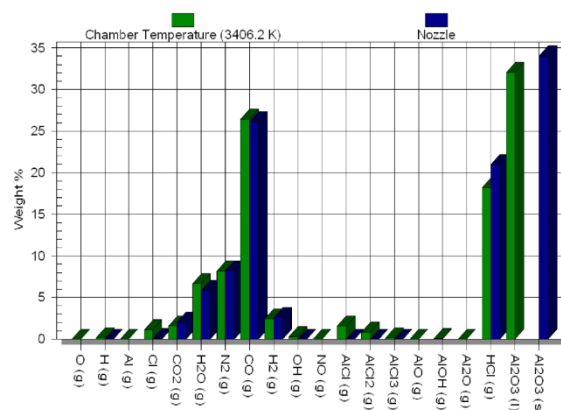
سه فرمول بندی مختلف بر پایه ADN/GAP انتخاب و با استاندارد پیشرانه AI/AP/HTPB مقایسه شده است. پیشرانه ADN/GAP آلومینیومی با پیشرانه مرجع AP/HTPB آلومینیومی به صورت مستقیم با هم مقایسه شده است. دو پیشرانه کامپوزیتی غیرآلومینیومی برای مقایسه عملکرد پیشرانه کم اثر با پیشرانه کامپوزیتی استاندارد انتخاب شدند. ADN/HMX/GAP (آمونیم دی نیترا مید/سیکلو تترامتیلن تترانیترا آمین اکتوژن/پلیمر گلیسیدیل آزید) نشان دهنده پیشرانه با عملکرد بالا است. فقدان دسترسی به ADN در آن زمان، استفاده از HMX را به عنوان پرکننده برای بهبود فرایند خواص مکانیکی و محتوای انرژی ضروری می نمود. پیشرانه های دو پایه عملکرد پایین تری دارند. این باعث می شود که بخشی از ADN را با مواد پرانرژی با حساسیت کم تر مانند N-گوانیل اوره دی نیترا مید ((Guanylurea Dinitramide, GUDN (FOX12)) جایگزین کرد. هدف، دسترسی به پیشرانه ای با ایمپالس ویژه مشابه پیشرانه دو پایه ولی با حساسیت کم به ضربه است. جدول ۳ شرح جزئیات اجزای چهار پیشرانه مختلف بر پایه GAP و HTPB شامل (الف) AI/AP/HTPB، (ب) AI/ADN/GAP، (ج) ADN/HMX/GAP و (د) ADN/FOX12/ADN/GAP را نشان می دهد.

۹ آزمایش های موتور در مقیاس کوچک

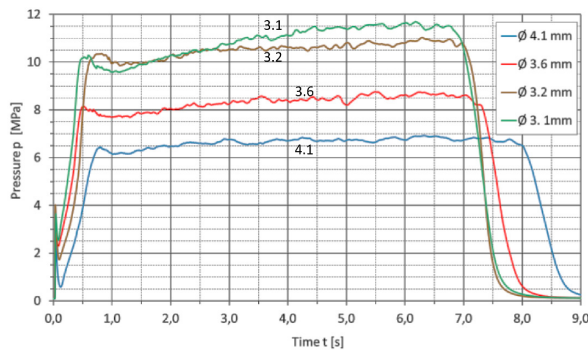
موتور با قطر ۲/۵۲ اینچی در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق جزئیات شکل ۵، گرین (توده ساندویچی پیشرانه جامد) انتها سوز با قطر ۲/۵۲ اینچی با رفتار سوزش خنثی برای آزمایش در محفظه احتراق انتخاب شد. گرین انتها سوز عایق شده (قسمت * در شکل ۵) سوزش بر روی سطحی به سمت افشانک، آزاد است. تغییرات فشار در محفظه احتراق پیشرانه های آلومینیومی و غیرآلومینیومی در شکل های زیر نشان داده شده است. همه گرین های پیشرانه بر پایه ADN/GAP نشان داده شده در احتراق پایدار مشابه با گرین پیشرانه مرجع AI/AP/HTPB است. از شکل های بالا می توان نتیجه گرفت که هر چه قطر افشانک کم تر باشد، در پیشرانه های AI/ADN/GAP و AI/AP/HTPB فشار تولیدی موقع سوزش بیشتر می شود. شکل ۸ فشارهای اندازه گیری شده بر حسب زمان در قطرهای مختلف افشانک پیشرانه ADN/HMX/GAP را

احتراقی خوب است. یکی از محصولات اصلی احتراق، کلرید هیدروژن است که به عنوان آلودگی بحرانی در نظر گرفته می شود، زیرا این ماده باعث تشکیل باران اسیدی، تخریب لایه اوزون و اختلال در غده تیروئید می شود و همچنین باعث آسیب زایی و خوردگی پیرامون پایه راه اندازی می شود. نمودار محصولات واکنش به دست آمده از طریق برنامه محاسباتی فرانوفر (ICT) (Thermodynamic Code from Fraunhofer) در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۷].

پیدا کردن جایگزین برای AP، کار چالش برانگیزی است. در حال حاضر تنها دو اکسیدکننده سبز شامل آمونیوم نیترات (NH_4NO_3)، (AN)، (Ammonium nitrate (AN)) و آمونیوم دی نیترا مید، $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ امکان عملی شدن دارد. آمونیوم نیترات AN، اکسیدکننده ای بسیار ارزان است که عمدتاً به عنوان کود استفاده می شود. پیشرانه های مبتنی بر AN با نرخ سوزش کم هستند و عمدتاً در کاربردهای عملکرد پایین مانند ژنراتورهای گاز استفاده می شوند. ADN اکسیدکننده پرانرژی سازگار با محیط زیست است. ADN دارای مزیت دوگانه در برابر اکسیدکننده های اصلی فعال پیشرانه های کامپوزیت مدرن نظیر آمونیوم پرکلرات از لحاظ احتراق پاک، گرمای تشکیل بالا در نتیجه سازگاری با محیط زیست دارد، پیشرانه های کم اثر با افزایش سطح عملکرد به علت موازنه پایین اکسیژن ۲۵/۸ درصد به جای ۳۴/۴ درصد AP، پیوند دهنده پرانرژی مانند پلیمر-گلیسیدیل آزید برای جبران این نقص مورد نیاز است [۱۷].



شکل ۴ محصولات واکنش به دست آمده از طریق برنامه محاسباتی ICT) انبساط افشانک تحت تعادل انتقالی [۱۷].



شکل ۶ فشارهای اندازه‌گیری شده برحسب زمان در قطرهای مختلف نازل پیشرانه Al/ADN/GAP [۵].

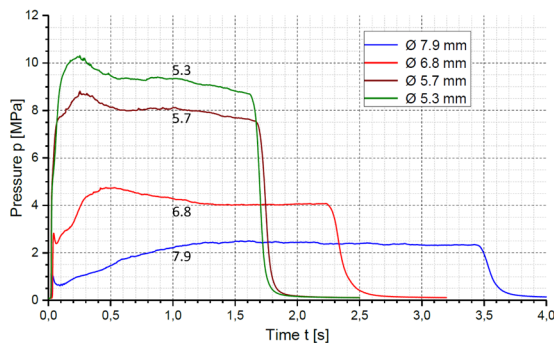
ویژه مهم‌ترین خاصیت بالتستیکی پیشرانه‌های راکت است که مقدار آن برای تعیین جرم مورد نیاز در رسیدن به الزامات بالتستیکی ضروری است. این مولفه به خواص پیشرانه و طراحی موتور موشک (پوسته) پیشرانه وابسته است. ایمپالس ویژه متناسب با نسبت تراست بر نرخ جریان وزنی واحد پیشرانه (\dot{W})، طبق معادله زیر تعریف می‌شود.

$$I_{SP} = F / \dot{w} \quad (1-3)$$

ایمپالس ویژه پیشرانه تابعی از مولفه‌های شیمیایی است که با معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$I_{SP} = K \sqrt{n T_C} = K_1 \sqrt{T_C / M} \quad (2-3)$$

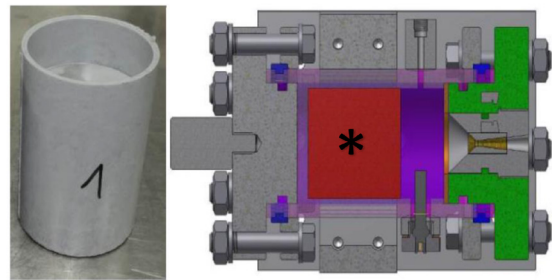
در اینجا؛ K و K_1 ثابت‌های مختلف، T_C دمای شعله، n



شکل ۷ فشارهای اندازه‌گیری شده برحسب زمان در قطرهای مختلف افشانک پیشرانه Al/AP/HTPB [۵].

جدول ۳ فرمول بندی پیشرانه انتخاب شده ترکیب درصدها براساس وزن جرمی [۵].

اجزا	الف	ب	ج	د
پیونددهنده	۹/۵۵	۲۴/۰	۲۵/۵	۲۵/۶
نرم کننده	۴/۱	—	۴/۵	۴/۴
مواد افزودنی	۰/۳۵	—	—	—
آمونیم پرکلرات	۶۸/۰	—	—	—
آمونیم دی نیتراآمید	—	۶۰/۰	۵۸/۵	۵۰/۰
سیکلو تترامیلن نیتراآمین	—	—	۱۱/۵	—
N-گوانیل اوره دی نیتراآمید	—	—	—	۲۰/۰
آلومینیوم	۱۸/۰	۱۶/۰	—	—



شکل ۸ گرین با عایق و بخش تقاطع محوری محفظه احتراق با نشان دادن افشانک به سمت راست [۵].

نشان می‌دهد.

شکل ۹، فشارهای اندازه‌گیری شده برحسب زمان در قطرهای مختلف افشانک پیشرانه ADN/FOX12/GAP را نشان می‌دهد.

براساس نتایج ملاحظه می‌شود با کاهش قطر افشانک، فشار محفظه تا دو برابر افزایش می‌یابد. پیشرانه Al/AP/HTPB در طی احتراق مقدار زیادی دود تولید می‌کند، پیشرانه ADN/GAP آلومینیومی اثر ثانویه (دود) ندارد و دو پیشرانه غیر آلومینیومی نشان داده شده هیچ اثر قابل رؤیتی ندارد [۵].

۹ عملکرد ترمودینامیکی

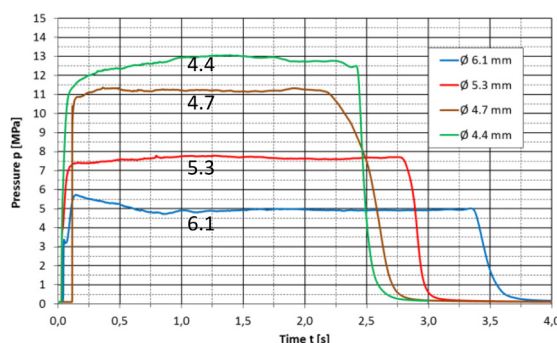
به منظور مقایسه کارایی پیشرانه‌های موشک، ایمپالس

FOX12/GAP به صورت تجربی است [۵].

در جدول ۴، ایمپالس‌های ویژه وزنی به صورت تجربی محاسبه و ارائه شده است. ایمپالس ویژه در فشار محفظه تقریباً ۷ MPa مقایسه شده است. با وجود ایمپالس ویژه نظری بالاتر پیشرانه فلزی، ایمپالس ویژه محاسبه شده از اطلاعات تجربی با غیرآلومینیومی مشابه هستند. بدیهی است ایمپالس ویژه تجربی پیشرانه مرکب Al/AP/HTPB در این فشار محفظه پایین تر است و حتی پایین تر از پیشرانه N-گوانیل اوره دی نیترا آمید است. دلایل ممکن این است که دو فاز از دست می‌دهد و احتراق کامل انجام نمی‌شود و نشان‌دهنده بازده پایین سرعت مشخصه (C*) است. در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ ایمپالس‌های ویژه تحلیلی-تجربی مقایسه شده است. در مورد ایمپالس‌های ویژه وزنی پیشرانه ADN/HMX/GAP از پیشرانه Al/AP/HTPB در کل محدوده فشار بهتر عمل

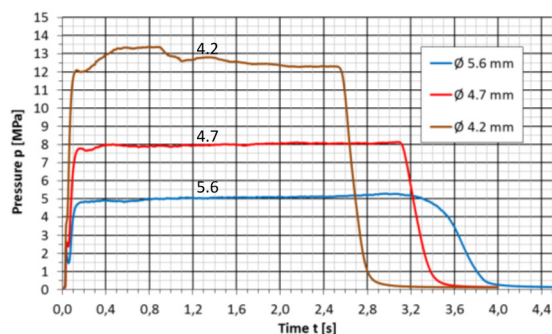
جدول ۴ نتایج آزمایش‌های پیشرانه‌ها در فشار محفظه هفت مگاپاسکال (نسبت فشار ۱:۰.۷).

پیشرانه	الف	ب	ج	د
دانسته (گرم بر سانتی متر مکعب)	۱/۷۵۹	۱/۷۱۳	۱/۵۸۴	۱/۵۷۷
موازنه اکسیژن (درصد)	۳۳/۶۱	۳۰/۲۳	۲۶/۱۷	۲۹/۷۱
دمای محفظه (کلوین)	۳۴۵۵	۳۵۱۸	۲۷۶۵	۲۴۵۸
عدد مولی کل (مول بر کیلوگرم)	۳۷/۶	۳۹/۹	۴۵/۶	۴۶/۸
میانگین جرم مولی گاز (گرم بر مول)	۲۹/۲	۲۷/۰	۲۱/۹	۲۱/۴
فشار محفظه تنوری (مگاپاسکال)	۷	۷	۷	۷
فشار محفظه تجربی (مگاپاسکال)	۸/۲	۷/۹	۷/۶	۷/۹
نرخ سوزش (میلی متر بر ثانیه)	۸/۲	۲۴/۱	۲۱/۱	۱۹/۰
ایمپالس ویژه (عددی) (نیوتون ثانیه بر کیلوگرم)	۲۶۰۰	۲۶۹۸	۲۴۶۲	۲۳۳۵
ایمپالس ویژه (تجربی) (نیوتون ثانیه بر کیلوگرم)	۲۰۷۰	۲۲۴۷	۲۲۳۷	۲۰۹۹
نسبت ایمپالس‌های ویژه	۰/۸۰	۰/۸۳	۰/۹۱	۰/۹۰
ایمپالس ویژه حجمی (دسی متر مکعب)	۳۶۳۲	۳۸۴۰	۳۵۴۶	۳۳۰۵
سرعت مشخصه (عددی) (متر بر ثانیه)	۱۵۲۳	۱۵۹۶	۱۵۶۱	۱۴۸۶
سرعت مشخصه (تجربی) (متر بر ثانیه)	۱۲۳۱	۱۳۴۶	۱۴۲۶	۱۳۴۱
بازده	۰/۸۱	۰/۸۴	۰/۹۱	۰/۹۰

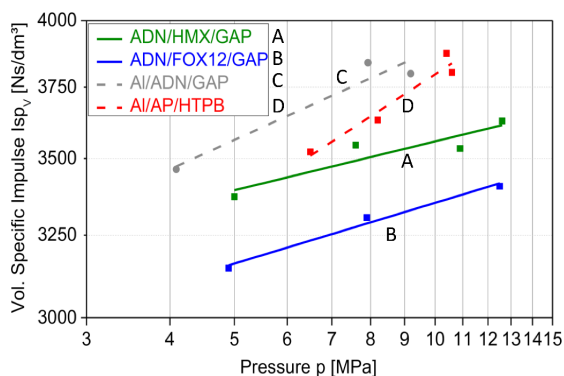


شکل ۸ فشارهای اندازه‌گیری شده برحسب زمان در قطرهای مختلف افشانک پیشرانه ADN/HMX/GAP [۵].

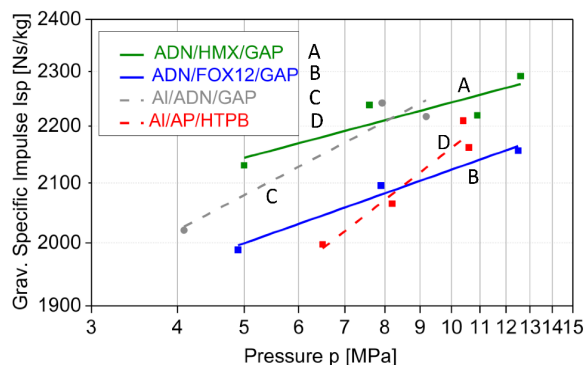
تعداد مول‌های گاز تولید شده بر واحد جرم پیشرانه و M متوسط جرم مولکولی محصولات گازی احتراق است [۱۶]. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۴ خلاصه شده است و از فشار و نیروی تراست ثبت شده، با استفاده از برنامه محاسباتی (ICT) به کمک شرایط جریان تعادلی محاسبه می‌شود. چگالی‌ها و همچنین دماهای محفظه پیشرانه‌های غیرآلومینیومی، کم‌تر از پیشرانه آلومینیومی است. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که عدد مولار گازها بالاتر و متوسط جرم‌های مولکولی محصولات واکنش گازها پایین‌تر است. هر دو تأثیر مثبت بر روی ایمپالس ویژه و پایداری سرعت مشخصه (C*) دارند. در جدول ۴ نتایج آزمایش‌های پیشرانه‌ها در فشار محفظه، ۷ مگاپاسکال (نسبت فشار ۱:۰.۷) محاسبه شده است. داده‌های پیشرانه ADN/HMX/GAP و ADN/



شکل ۹ فشارهای اندازه‌گیری شده برحسب زمان در قطرهای مختلف افشانک پیشرانه ADN/FOX12/GAP [۵].



شکل ۱۱ ایمپالس‌های ویژه حجمی در فشارهای مختلف از ایمپالس ویژه وزنی تجربی و چگالی پیشرانه‌ها محاسبه شده است [۵].



شکل ۱۰ ایمپالس ویژه وزنی اندازه‌گیری شده به صورت تجربی در فشارهای مختلف [۵].

مقادیر جامدات پرنرزی در نمودارهای شکل ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است.

ایمپالس ویژه وزنی و حجمی پیشرانه‌های مختلف با افزایش مقدار کل مواد جامد پرنرزی افزایش می‌یابد؛ ولی برای برخی پیشرانه‌ها از مقدار مشخصی به بعد کاهش می‌یابد.

۱۰ ویژگی‌های سوزش پیشرانه جامد

شکل نمایی قانون نرخ سوزش که با نام قانون ویله نیز شناخته شده است؛ مطابق رابطه (۳-۳) ارائه می‌شود [۱۶].

$$r = aP_c^n \quad (3-3)$$

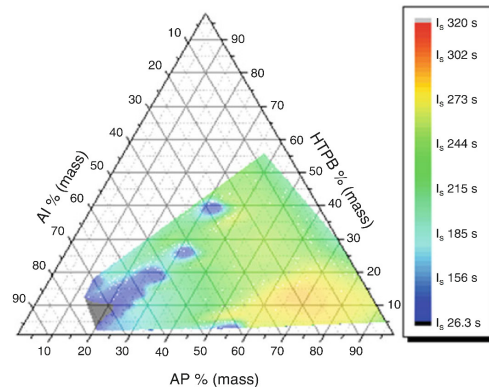
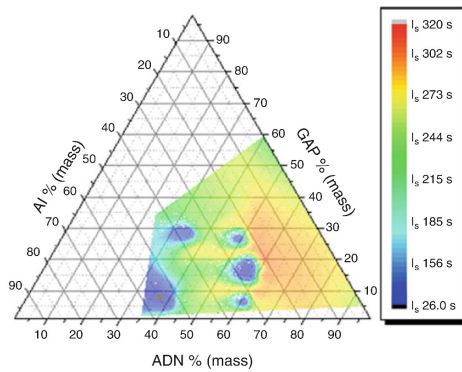
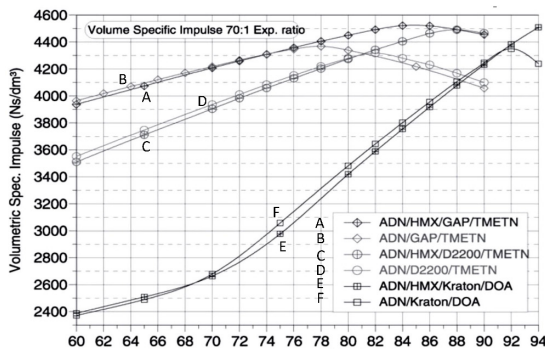
در اینجا a ، ضریبی است که به دمای اولیه پیشرانه وابسته است و در محدوده ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۵ قرار دارد. فشار محفظه P_c و توان n نمای فشار و تابعی از فرمول بندی پیشرانه است. نرخ‌های سوزش پیشرانه‌های ADN/GAP حداقل دو برابر پیشرانه‌های AP/HTPB است. توان فشار اندازه‌گیری شده به صورت تجربی از آزمون موتور در بیشتر موارد در مقایسه با اندازه‌گیری‌های کرافورد کم تر است. شکل ۱۵ و ۱۶ نرخ‌های سوزش در فشارهای مختلف آزمون موتور و بمب کرافورد را نشان می‌دهد. ویژگی‌های سوزش برای فرمول بندی پیشرانه دیگر نیز وجود دارد. نرخ‌های سوزش و نماهای فشار فرمول بندی ADN با مقادیر یافت شده جانسون و همکاران مطابقت دارد. مقایسه رفتاری سوزش در دماهای محیط

می‌کند حتی پیشرانه مرکب از اجزای ADN/FOX12/GAP با ضریب عملکرد پایین‌تر، بهتر از پیشرانه Al/AP/HTPB در محدوده فشار پایین‌تر عمل می‌کند. نمایش مقادیر ایمپالس ویژه وزنی اندازه‌گیری شده به صورت تجربی در فشارهای مختلف در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۵].

ایمپالس‌های ویژه حجمی در فشارهای مختلف در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

وقتی که فقط ایمپالس ویژه حجمی در نظر گرفته شود؛ به‌طور معمول پیشرانه‌های آلومینیومی بهتر عمل می‌کنند. اما تا ده مگاپاسکال، پیشرانه‌های Al/ADN/GAP بهتر از پیشرانه‌های Al/AP/HTPB عمل می‌کنند. شکل ۱۲ نمایش مقایسه‌ای میان ایمپالس ویژه وزنی فرمول بندی AP/HTPB/Al و فرمول بندی ADN/GAP/Al است.

با توجه به شکل (۱۲) پیشرانه ADN/GAP/Al وقتی درصد وزنی ADN بین ۵۰ تا ۷۵ درصد، GAP بین ۱۰ تا ۳۵ درصد و Al بین ۱۰ تا ۲۰ درصد و پیشرانه AP/HTPB/Al وقتی درصد وزنی AP بین ۶۰ تا ۸۰ درصد، HTPB بین ۵ تا ۲۰ درصد و Al بین ۱۰ تا ۳۰ درصد باشد ایمپالس ویژه به بیش‌ترین مقدار اوج خود می‌رسد و همچنین وقتی مقدار درصد آلومینیوم بیشتر شود باعث انسداد افشانک شده و ایمپالس ویژه کم تر می‌شود. عملکرد ترمودینامیکی برای فرمول بندی پیشرانه دیگر نیز وجود دارد، ایمپالس ویژه و ایمپالس ویژه حجمی فرمول بندی‌های پیشرانه ADN همراه با ۲۰ درصد HMX و سه نوع پیونددهنده مختلف با افزایش



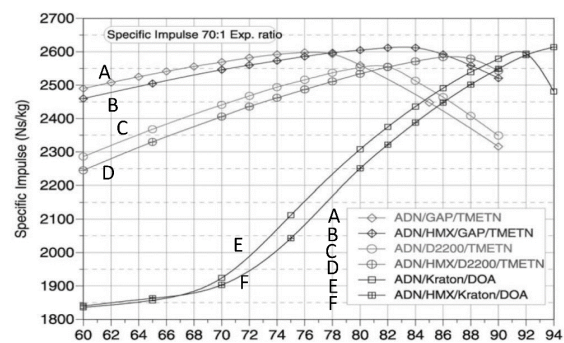
شکل ۱۴ حداکثر ایمپالس ویژه حجمی پیشرانه‌های ADN/ADN و ADN/GAP/TMETN, PU/TMETN با پیونددهنده‌های HMX (۴:۱) (Polyesterurethane) و (Kraton/DOA (Di-isooctyl-adipate)) بسته به مقدار کل مواد جامد پر انرژی [۱۸].

کوچک‌تر AP ممکن است نرخ‌های سوزش نسبت به فرمول بندی ADN بالاتر رود. تأثیر اندازه ذرات بر رفتار سوزش فرمول بندی‌های ADN باید به جهت مخالف، باشد همان‌طور که سال‌ها پیش توسط مانلیس [۲۰] منتشر شد، اما این واقعیت هنوز هم برای پیشرانه‌های ADN/GAP در حال بررسی است [۱۸].

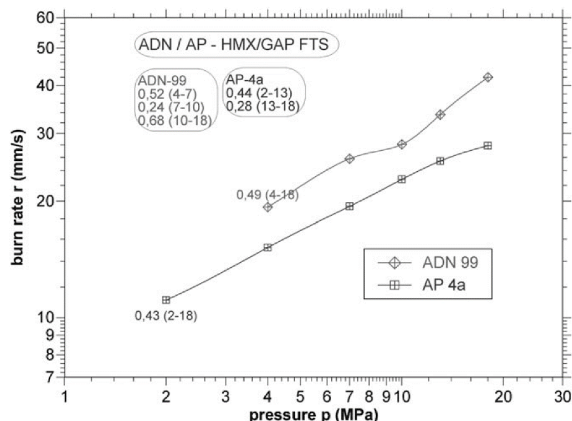
شکل ۱۹ تفاوت در رفتار سوزش فرمول بندی‌های ADN/GAP و ADN/GAP/TMETN را نشان می‌دهد که منعکس‌کننده افزایش نرخ‌های سوزش و عملکرد ناشی از ۳۳/۳ درصد نترات استر در فرمول ADN109 است. شکل ۲۰ تفاوت در رفتار سوزش فرمول بندی ADN/GAP/TMETN پخته‌شده با آن‌گزیل متان سوکسینات و بیس پروپارژیل سوکسینات را نشان می‌دهد. اگرچه فرمول بندی ADN109 و ADN59 با سایر مولفه‌های فرمول بندی متفاوت ارائه می‌شوند. نرخ‌های سوزش پیشرانه‌های پخت با بیس پروپارژیل سوکسینات نسبت به پیشرانه‌های پخت با ایزوسیانات بالاتر است. یکی دیگر از ویژگی‌های جالب این است که نرخ‌های سوزش و نماهای فشار به زمان پخت بستگی دارد. نرخ‌های سوزش پیشرانه‌های بر پایه ADN/GAP ما بین ۲۵ تا ۳۲ میلی‌متر بر ثانیه در فشار ۱۰ مگاپاسکال است که در حدود ۲۰ درصد بالاتر از فرمول بندی AP/GAP هستند. گرچه ممکن است نرخ سوزش AP با به کار بردن اندازه ذرات ریز از پیشرانه‌های ADN بالاتر رود. در هر دو نوع پیشرانه نماهای فشار مناسب در محدوده ۰/۴۵ تا

شکل ۱۲ مقایسه بین ایمپالس ویژه وزنی (تعادل ثابت) فرمول بندی AP/HTPB/Al و فرمول بندی ADN/GAP/Al [۱۷].

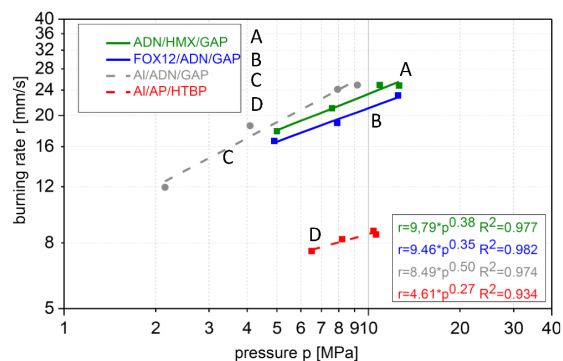
در شکل‌های ۱۷ تا ۲۰ نشان داده شده است. شکل ۱۹ و ۲۰ اختلاف فرمول بندی‌های ADN/GAP و AP/GAP پخته‌شده با بیس پروپارژیل سوکسینات را نشان می‌دهد. اگرچه فرمول بندی AP/GAP در اینجا نرخ‌های سوزش پایینی را نشان می‌دهد، تغییری به اندازه‌های ذرات



شکل ۱۳ حداکثر ایمپالس ویژه پیشرانه‌های ADN و ADN/HMX با پیونددهنده‌های GAP/TMETN, PU/TMETN و Kraton/DOA بسته به مقدار کل مواد جامد پر انرژی [۱۸].



شکل ۱۷ رفتار سوزش فرمول بندی ADN/GAP پخته شده با بیس پروپارژیل سوکسینات (ADN۹۹) در مقایسه با فرمول AP/GAP (AP) [۱۸].



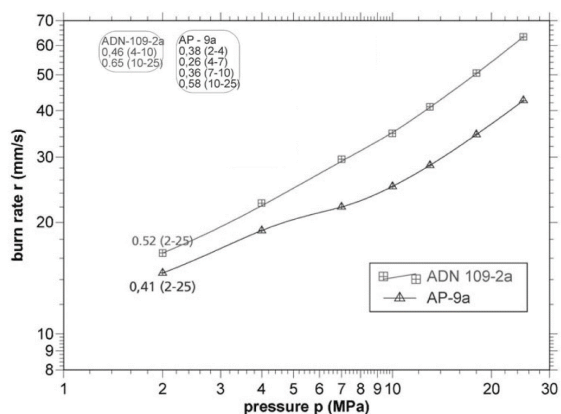
شکل ۱۵ نرخ‌های سوزش در فشارهای مختلف تست موتور [۵]

۰/۵۴ بین ۴ و ۱۸ مگاپاسکال است [۱۸].

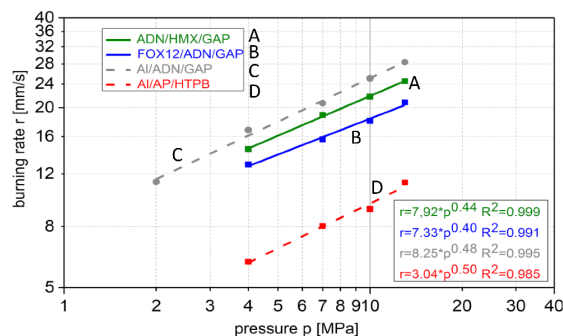
۱۱ حساسیت پیشرانه‌های جامد مرکب

آزمون حساسیت حرارتی در مقیاس کوچک توسط اندازه‌گیری‌های کالری سنجی روبشی تفاضلی اندازه‌گیری می‌شود حدود یک میلی‌گرم نمونه پیشرانه در جریان حرارتی آرگون با نرخ گرمایی ۵ درجه بر دقیقه افزایش می‌یابد. تجزیه و تحلیل کالری سنجی نرخ شتاب (Accelerated Rate Calorimetry) نمونه‌های پیشرانه حدود ۳۰۰ میلی‌گرم و ۴۰۰ میلی‌گرم است. حساسیت مکانیکی با ضربه و اصطکاک آزمایش می‌شود حساسیت به ضربه و اصطکاک با استفاده از

برای تعیین حساسیت انفجاری، آزمایش‌های مربوط به GAP در لوله‌های پلی‌متیل‌متاکریلات (Polymethylmethacrylate) با قطر ۲۱ میلی‌متر انجام می‌شود. برای تعیین طبقه‌بندی، آزمون پلیمر گلیسیدیل آزید در مقیاس کوچک توسط برنامه محاسباتی فرانوفر (ICT) انجام شده است. وجود FOX12 در فرمول بندی ADN/GAP باعث کاهش حساسیت شده و خود در کلاس ۳٫۱ رده‌بندی می‌شود. در مورد سایر پیشرانه‌ها بر پایه ADN/GAP و بدون FOX12 طبقه‌بندی مشخصی موجود نبوده و اغلب در کلاس ۳٫۱ رده‌بندی می‌شوند. با انجام آزمون GAP با قطر خرج ۲۱ میلی‌متری به کمک برنامه محاسباتی فرانوفر (ICT)، برخی ابهامات در کالیبره کردن، قطری بزرگ‌تر در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۱۸ رفتار سوزش فرمول بندی ADN/GAP (ADN109-2) پخته شده با بیس پروپارژیل سوکسینات در مقایسه با فرمول AP/GAP/TMETN (AP 9a) [۱۸].



شکل ۱۶ نرخ‌های سوزش در فشارهای مختلف بمب کرافورد [۵]

۲ تا ۵ نیوتن - متر خیلی حساس هستند. در مقایسه پیشران‌های دو پایه و $Al/AP/HTPB$ (الف) گستره حساسیت‌ها در مقدار مشابهی قرار دارند. جدول ۶ مقدار حساسیت به ضربه و اصطکاک پیشران‌های مختلف بر پایه ADN/GAP شامل چهار دسته پیشران $Al/AP/HTPB$ (الف)، $Al/ADN/GAP$ (ب)، $ADN/HMX/GAP$ (ج)، $ADN/FOX12/GAP$ (د) را نشان می‌دهد. با این شرایط حساسیت به اصطکاک پیشران دو پایه (FS) ۱۲۰ نیوتن و حساسیت به ضربه پیشران دو پایه (IS) ۵ نیوتن متر، حساسیت به اصطکاک پیشران $Al/AP/HTPB$ (FS) ۱۲۰-۶۰ نیوتن و حساسیت به ضربه پیشران $Al/AP/HTPB$ (IS) ۵-۸ نیوتن متر و حساسیت به اصطکاک پیشران (FS) $AP/HTPB$ ۱۲۰-۳۰ نیوتن و حساسیت به ضربه پیشران (IS) $AP/HTPB$ ۳-۴ نیوتن متر است. نتایج آزمون پلیمرگلیسیدیل‌آزید در قطر خرج ۲۱ میلی‌متری (ابعاد توده سوختی مورد نیاز) در جدول ۵ نشان داده شده است.

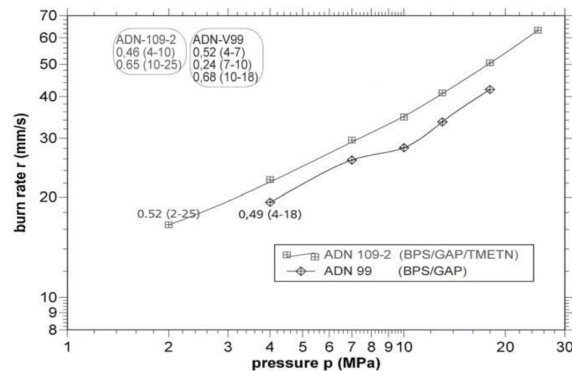
۱۲ پایداری شیمیایی

پایداری پیشران‌های بر پایه ADN/GAP با استفاده از نمونه‌ای از فرمول‌بندی $Al/ADN/GAP$ توصیف می‌شود. روش کلی برای ارزیابی پایداری، اندازه‌گیری میزان تلفات گرما است که باید کم‌تر از ۵ درصد از محتوای پرانرژی کل باشد. تلفات گرما در هوا و

جدول ۵ نتایج آزمون پلیمرگلیسیدیل‌آزید در قطر خرج ۲۱ میلی‌متری (کد ترمودینامیکی استاندارد) [۵].

پیشران	الف	ب	ج	د
پلی متیل متاکریلات (میلی متر)	۰	۴	۴	۱
فشار اولیه (مگا پاسکال)	۸۳	۶۲	۶۲	۷۷
کلاس	< ۱/۳	۱/۳*	۱/۳*	۱/۳

*مشخص نیست. آزمون GAP با قطر خرج ۵۰ میلی‌متری لازم است.

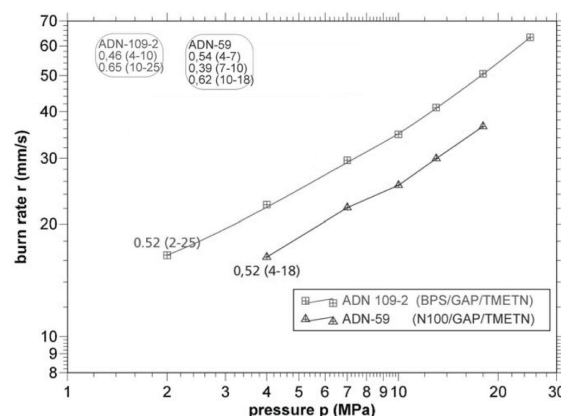


شکل ۱۹ رفتار سوزش پیشران‌های

$ADN/GAP/TMETN$ (ADN109-2) پخته شده با

بیس پروپارژیل سوکسینات در مقایسه با $ADN/V99$ بدون $TMETN$ [۱۸].

چکش آلمانی بم (BAM) و دستگاه اصطکاک بزرگ با استفاده از صفحات و بین‌های چینی تعیین می‌شود [۱۸]. حساسیت به ضربه و اصطکاک برای پیشران‌های ADN/GAP و AP/GAP بیش‌تر، کم‌تر یا برابر است؛ ولی پیشران‌های ADN حساسیت بیش‌تری نسبت به اندازه ذرات کوچک‌تر پیشران‌های AP دارند. پیشران‌های AP/GAP دارای حساسیت کم حتی با نیترات استر است. پیشران‌های ADN/GAP نسبت به اصطکاک ۷۰ تا ۱۶۰ نیوتن حساس هستند و برخی فرمول‌بندی‌ها به ضربه



شکل ۲۰ رفتار سوزش پیشران $ADN/GAP/TMETN$ (ADN109-2) پخته شده با بیس پروپارژیل سوکسینات در مقایسه با پیشران

$ADN/V59$ پخته شده با آن‌هگزیل متان سوکسینات [۱۸].

جدول ۶ حساسیت به ضربه و اصطکاک پیشرانه‌های مختلف [۵].

پیشرانه	(الف)	(ب)	(ج)	(د)
حساسیت به اصطکاک (نیوتن)	۱۲۰	۱۴۴	۷۲	۱۰۸
حساسیت به ضربه (نیوتن متر)	۶	۵	۳	۶

جدول ۷ اتلاف انرژی پیشرانه AI/ADN/GAP [۵].

اتمسفر	اتلاف پس از ۱۵ روز (ژول بر گرم)	گرمای انفجاری (ژول بر گرم)	۵ درصد گرمای انفجاری (ژول بر گرم)
هوا	۱۵	۷۰۲۵/۵	۳۵۱
آرگون	۷	۶۸۱۴/۲	۳۴۱

محاسبه به کمک برنامه محاسباتی فرانهور (ICT) با بار چگالی ۰/۱ گرم بر سانتی متر مکعب

آرگون توسط میکروکالری سنج جریان گرما (Heat Flow Microcalorimetry (HFMC)) اندازه‌گیری می‌شود. پس از ۱۵ روز اتلاف انرژی به طور قابل توجهی پایین‌تر از ۵ درصد مقدار گرمای انفجار است. جدول ۷ مقدار اتلاف انرژی پیشرانه AI/ADN/GAP در هوا و آرگون را نشان می‌دهد. در مورد ثبات خلأ هیچ چیز قابل توجهی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۱۴۴ ساعت مشاهده نشد. داده‌ها به طور رسمی به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۴۰ ساعت مطابق با قانون تعمیم‌یافته وانت هوف تبدیل شده‌اند. تشکیل گاز محاسبه شده ۱/۴۰ میلی‌لیتر بر گرم در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بود. روش STANAG 4556، به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد. اگر تغییر گاز از یک گرم ماده آزمایش کم‌تر یا برابر ۲ میلی‌لیتر باشد، مطابق با این تعریف پیشرانه پایدار است.

انجام می‌شود. اگر تلفات گرمی ۵ درصد فرض شود، زمان کارکرد می‌تواند ۳۶ سال در دمای ذخیره‌سازی ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۲ سال در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد باشد. پایداری حرارتی توسط دمای خود اشتعالی (۱۵۶/۵ درجه سانتی‌گراد در ۵ درجه سانتی‌گراد) و نرخ خود گرمایشی آدیاباتیکی (شروع ۱۲۴ درجه سانتی‌گراد و دفلگرشن دمای ۱۵۶ درجه سانتی‌گراد) تعیین می‌شود و ADN تعیین کننده دمای خوداشتعالی و نرخ خودگرمایشی بی‌دررو است. [۵].

۱۳ نتیجه‌گیری

دسته پیشرانه‌های بر پایه ADN/GAP در زمره پیشرانه سبز محسوب می‌شوند و این ترکیب متضمن معرفی پیشرانه‌ای با انرژی بالا و اثر دودزایی کمتری است و جایگزین مناسبی برای پیشرانه‌های AP/HTPB دودزا به دلیل عدم انتشار اسیدکلریک است. اضافه کردن پودر آلومینیوم، رویکردی کلاسیک برای افزایش ایمپالس ویژه نظری پیشرانه‌های جامد می‌شود. مقدار مطلوب آلومینیوم در حدود ۱۶ تا ۱۸ درصد است. اما فرمول بندی پیشرانه با ADN، اکسیدکننده بدون کلر و GAP - پیونددهنده‌ای پر انرژی - اسیدکلریک تولید نمی‌کند و ایمپالس ویژه پیشرانه‌های بر پایه ADN/GAP بیش‌تر از پیشرانه‌های جامد مرکب مثل AP/GAP است و علت بالا بودن ایمپالس ویژه پیشرانه‌های ADN/GAP، وزن مولکولی پایین و عدد مولی بالای گازهای احتراق است. با توجه به چگالی بالاتر AP ایمپالس ویژه حجمی پیشرانه‌های AP حدود ۲ درصد

نتایج، مطابق با قانون تعمیم‌یافته وانت هوف به طور رسمی به ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد تغییر یافتند. به دلیل وجود ماده ADN، آزمون اتلاف گرمی داچ (Dutch) به عمل آمده است و به جای دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به همراه زمان آزمون و اصول استاندارد انجام شده است [۵]. در جدول زیر نتایج آزمون اتلاف گرمی داچ نشان داده شده است. مطابق آزمایش‌ها، آزمون اتلاف گرمی داچ (Dutch) به طور کامل انجام شده است. مقدار محدوده آن از ۲ درصد در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان آزمون در محدوده ۸ تا ۷۲ ساعت است. گزارش فنی نشان می‌دهد در ۸ ساعت اول تلفات گرمی دارای مقادیر بالایی است. امکان پیش‌بینی اندازه‌گیری اتلاف گرمی مازاد در دمای ۷۰، ۸۰ و ۸۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳۰ روز در مدت زمان کارکرد به وسیله مولفه‌های آرنیوس

جدول ۸ نتایج آزمون اتلاف جرمی داچ [۵].

اتلاف جرمی (اندازه-گیری شده) در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد (درصد)	اتلاف جرمی (اندازه-گیری شده) در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد (درصد)	زمان آزمون (ساعت)
۵/۴۵	۰/۳۵	۰-۸
۶/۷۰	۰/۴۳	۰-۷۲
۱/۲۵	۰/۰۸	۸-۷۲

است. بدین ترتیب، حداقل ویژگی‌های دود و آگزوز تمیز محیط زیست و ایمپالس ویژه بالا و نرخ سوزش بالا تنها با فرمول‌بندی‌های ADN امکان‌پذیر است. نرخ‌های سوزش و نماهای فشار توسط اندازه‌گیری‌های کرافورد در دماهای محیط تعیین شده است. نرخ‌های سوزش بالا و نماهای فشار مناسب برای هر دو ADN/GAP و فرمول‌بندی AP/GAP مشاهده شده است. نرخ سوزش پیشرانه‌های ADN/GAP حداقل دو برابر پیشرانه‌های AP/GAP است. حساسیت به ضربه و اصطکاک برای پیشرانه‌های ADN/GAP و AP/GAP بیش‌تر یا کم‌تر یا برابر است؛ ولی پیشرانه‌های ADN حساسیت بیش‌تری نسبت به اندازه ذرات کوچک‌تر پیشرانه‌های AP دارند. در مقایسه با پیشرانه‌های دو پایه و AI/AP/HTPB گستره حساسیت‌ها در مقدار مشابهی قرار دارند.

بیشتر از پیشرانه‌های ADN است. با این وجود عملکرد بهینه پیشرانه‌های ADN بیش‌تر از پیشرانه‌های AP

مراجع

- Schmitt R. J., Bottaro, J. C., & Penwell, P. E., Synthesis of Cubane Based energetic Molecules; SRI International Menlo Park Canada, **1993**.
- Teipel U., Energetic Materials: Particle Processing and Characterization, *John Wiley & Sons*, Germany, **2006**.
- Yang R., Thakre, P., & Yang V., Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Dinitramide, Combustion, *Explosion and Shock Waves*, 41, 657-679, **2005**.
- Wingborg N., Andreasson, S., de Flon J., Johnsson M., Liljedahl M., Oscarsson C., & Wanhatalo M., Development of ADN-based minimum Smoke propellants, *In 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit* (p. 6586), Sweden, **2010**.
- Gettwert, V., Bohn M. A., & Weiser V., Performance of ADN/GAP Propellants Compared to Al/AP/HTPB, In Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, **2015**.
- Thakre P., Duan Y., & Yang V., Modeling of Ammonium Dinitramide (ADN) Monopropellant Combustion with Coupled Condensed and Gas Phase kinetics, *Combustion and Flame*, 161, 347-362, **2014**.
- Vo N. D., Jung M. Y., Oh D. H., Park J. S., Moon, I., & Oh M., Moving Boundary Modeling for Solid Propellant Combustion, *Combustion and Flame*, 189, 12-23, **2018**.
- Davenas A. (Ed.), Solid rocket propulsion technology, Newnes, **2012**.
- Kubota N., Propellants and Explosives, Thermochemical aspects of Combustion, *John Wiley & Sons*, Chennai, India, **2015**.
- Chaturvedi S., Dave P. N., Solid Propellants: AP/HTPB Composite Propellants, *Arabian Journal of Chemistry*, 1-8, **2015**.
- Pang, W., Effect of Ammonium Dinitramide (ADN) on the Characteristics of Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) Based Composite Solid Propellant, *J Chem Sci Technol*, 2, 53-60, **2013**.
- Hinshaw C. J., Wardle R. B., & Highsmith T. K., Propellant Formulations Based on Dinitramide Salts and Energetic Binders, U.S. Patent No. 5741998. **1998**.
- Wingborg N., Skarstind M., Sjöblom M., Lindborg A., Brantlind M., Johansson J., Kjellberg J., GRAIL: Green Solid Propellants for Launchers. In 7th European Conf. for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), Milan, Italy, **2017**.
- Yang Z., Xin Ping L., & Qing Xuan Z., Simulation Study of the Morphologies of Energetic Block Copolymers Based on Glycidyl Azide Polymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 480-486, **2013**.
- Mura C., Fruci S., Lamia P., Cappello M., Filippi S., & Polacco G., Synthesis of GAP and PAMMO Homopolymers from Mesylate Polymeric, *Journal of Energetic Materials*, 34, 216-233, **2016**.
- Agrawal J. P., High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics, *John Wiley & Sons*, **2010**.
- Weiser V., Franzin A., Gettwert V., & DeLuca L. T., Combustion of Metallised ADN/GAP Solid Rocket Propellants with Focus on Agglomeration Effects, In 5th European Conference for Aerospace Sciences (EUCASS 2013), *Munich, Germany*, 1-5, **2013**.
- Menke K., Heintz T., Schweikert W., Keicher T., Krause H., Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 34, 218-230, **2009**.
- Wingborg N., Calabro, M. Green solid propellants for launchers. In Space Propulsion conference, Rome, Italy, **2016**.
- Manelis G. B., Thermal Decomposition of Dinitramide Ammonium Salt, In Proc. 26th Int. Ann. Conf. ICT, USA, 4-7, **1995**.

آموزش پلیمر در آکادمی علوم جمهوری چک

تحصیلات تکمیلی در علم پلیمر با همکاری یونسکو/آیوپاک (UNESCO/IUPAC) -
شهر پراگ، جمهوری چک
نویسندگان: ادريانا استورکوا و پاول کراتوچویل

هوری میوه چی
عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

واژه‌های کلیدی:

آموزش پلیمر
علوم پلیمر
آموزش تحصیلات تکمیلی

پژوهشگاه شیمی ماکرومولکول آکادمی علوم جمهوری چک (شکل ICR: و AS و IMC) در سال ۱۹۵۹ توسط پروفیسور اتو ویشرل (Professor Otto Wichterle) تاسیس شد. این پژوهشگر از مشهورترین مبتکران ساخت هیدروژل‌های نرم عدسی‌های تماسی چشمی است. این مرکز با بیش از ۱۵۰ عضو فعال علمی از بزرگترین پژوهشگاه‌ها در دنیاست که به طور خاص روی پژوهش‌های بنیادی علوم پلیمر تمرکز دارد. بخش‌های مختلف مرکز، از افرادی خلاق با امکانات منحصر بفرد که نیاز پژوهش نوین است، شکل گرفته است. آموزش دانشجویان کارشناسی و کارشناسی ارشد در

چکیده

پژوهشگاه شیمی ماکرومولکول، آکادمی علوم جمهوری چک (در شهر پراگ) در طی ۲۲ سال اخیر آموزش و تعلیم دانشجویان جوان را در زمینه علوم پلیمر به عهده داشته است. این آکادمی در یک برنامه ۱۰ ماهه با شرکت دانشجویان از کشورهای توسعه نیافته اقتصادی، تحت پوشش یونسکو/آیوپاک، دوره تحصیلات تکمیلی را در علوم پلیمر عملی کرده است. برنامه شامل گذراندن دروس، سمینار و دوره‌های آموزش زبان و بالاخره فعالیت پژوهشی و انجام پروژه تحقیقاتی تحت نظر پژوهشگران و اساتید با تجربه است. در این گزارش دستاوردهای ۱۸ سال (تا سال ۲۰۱۶) فعالیت آکادمی علوم به طور مختصر ارائه و پیشرفت‌های پژوهشی این مرکز تا سال ۲۰۱۹ شرح داده می‌شود.

مقدمه و نگاهی بر دوره‌های تحصیلات تکمیلی

آشنایی با علوم پلیمر، برای انجام پژوهش‌ها به منظور کنترل مشخصات ساختاری و عملکرد مواد زیستی و توسعه کالاهای جدید و مواد با خواص ویژه از اهمیت زیادی برخوردار است،



شکل ۱ پژوهشگاه شیمی ماکرومولکول آکادمی علوم جمهوری چک

مشخص شرکت کنندگان باید پیشرفت پژوهش را در جلسات گروه خود ارائه دهند. گزارش‌های میان ترمی در پیشرفت پروژه توسط هر شرکت کننده نیز ارائه می‌شود که معمولاً در ماه مارس است. شرکت کنندگان از ۲۱ کشور هستند که شامل: الجزیره، برزیل، بنگلادش، بلغارستان، چین، کرواسی، مجارستان، هندوستان، ایران، قزاقستان، مقدونیه، مکزیک، لهستان، رومانی، روسیه، صربستان، آفریقای جنوبی، اوکراین، اروگوئه، ازبکستان و ویتنام. ارزیابی این دوره‌ها نشان داده که در ارتقای حرفه ای فارغ التحصیلان بسیار موثر بوده است. تا سال ۲۰۱۵ تعداد ۲۶ داوطلب هم برای دوره دکترا در جمهوری چک ثبت نام کرده‌اند و تعداد ۲۳ نفر نیز در پژوهشگاه شیمی ماکرومولکول که ۸ نفر آنان (تا سال ۲۰۱۵) دکترای خود را اخذ کرده‌اند. دوره دکتری روی موضوع‌های مختلف مانند مواد، ترکیبی از پلیمرهای رسانا و فلزات نجیب، تغییر در ساختار فازی در اثر سرمایه‌ش و تنش زدایی آمیزه‌های پلیمری، نانو ساختارهای هیدروژلی پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین و فیلم‌های بسیار نازک روی بسترهای جامد، شناسایی با روش‌های فیزیکی انجام شده است. تعدادی از شرکت کنندگان به استخدام پژوهشگاه شیمی ماکرومولکول یا سایر پژوهشگاه‌های آکادمی علوم چک درآمده‌اند. سایر فارغ التحصیلان موفق آکادمی نیز به استخدام پژوهشگاه‌های علوم نامی کشورهای پیشرفته مادر درآمده‌اند. فهرست این مراکز شامل: دانشگاه بایروت

شیمی و فیزیک پلیمرها با همراهی سایر دانشگاه‌ها از فعالیت‌های جمعی این مرکز است. اضافه بر آن با بیش از ۳۰ سال تجربه، آموزش و تعلیم دانشجویان به ویژه کشورهای توسعه نیافته را اجرا و نهادینه کرده است. در حال حاضر این مرکز برگزاری تحصیلات تکمیلی در علوم پلیمر تحت نظارت یونسکو و اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) را از سال ۱۹۹۶-۱۹۹۷ در کشور چک را به عهده دارد. تا سال ۲۰۱۶ تعداد ۱۹ دوره سپری شده است و دوره‌های بعدی را در سال‌های اخیر کماکان تدارک دیده است. بدین ترتیب دوره‌های علوم پلیمر با هدف توانمندسازی دانشجویان جوان از کشورهای توسعه نیافته در سطح تحصیلات تکمیلی گسترش یافته است. فارغ التحصیلان این دوره‌ها با مدرک کارشناسی ارشد و دکتری روش استفاده از تجهیزات پیشرفته را که بعضاً در کشورهای آنان موجود نیست، فرا می‌گیرند.

دوره هر سال در ماه اکتبر شروع و تا ژوئیه سال بعد ادامه می‌یابد. کل دوره مشتمل بر ۱۰ ماه است. در این دوره هر دانشجو کار عملی خود را همراه با پروژه پژوهشی تحت نظارت متخصصی با تجربه IMCAS CR انجام می‌دهد. فعالیت پژوهشی از بخش‌های اصلی دوره است. اضافه بر آن، دانشجو باید ۱۷ واحد درس شفاهی و ۵ واحد آزمایشگاهی را بگذراند. اکثر دانشجویان در دوره‌های زبان که توسط آکادمی علوم برگزار می‌شود ثبت نام و شرکت می‌کنند. در طی زمان‌های

دارویی و کاربرد در تشخیص بیماری و آزمون اصول اولیه تداخل بین پلیمرهای سنتزی و اندام های زیستی از دیگر فعالیت های پژوهشی این مرکز است. از دیگر زمینه های پژوهشی پلیمرهای عامل دار برای انتقال کنترل شده ماده یا انرژی در فرونشاندن تداخل های ناشناخته توسط محیط های زیستی پیچیده، بطور مثال انباشت انرژی برای زیست حسگرها است که مطالعات گسترده ای روی آن ها صورت می گیرد. این بخش های مرکز جوایز ارزشمندی در سال های اخیر (جایزه ملی سال ۲۰۰۲، جایزه ابتکار و اختراع طی سال های ۲۰۰۵ و ۲۰۰۸) کسب کرده است.

این مرکز در حال حاضر بر سه موضوع متمرکز است:

- سامانه های ماکرو مولکول های زیستی
 - دینامیک و ساختارهای مولکولی و ابر مولکولی خود تشکیل شونده پلیمری
 - تولید، شناسایی و کاربرد سامانه های پلیمر جدید با خواص و ساختار کنترل پذیر.
- در طی ۱۰ سال اخیر تعداد ۴۰۰ پروژه در این مرکز انجام شده است که توسط بنگاه های داخلی و اتحادیه اروپا و شرکت های خصوصی جمهوری چک پشتیبانی شده است.

اطلاعات بیشتر در تارنمای زیر موجود است.

<https://www.imc.cas.cz/en/umch/index.htm>

منبع

Macromolecular Symposium 20/5

در آلمان، دانشگاه برکلی در کالیفرنیا، پژوهشگاه فناوری فدرال سوئیس در لوزان و علوم آکادمی روسیه. از دیگر موفقیت های کسب مقام های عالی علمی (Fellowship and Readers) در پژوهشگاه های علمی کشورهای یاد شده است.

بسیاری از شرکت کنندگان همکاری خود را با پژوهشگاه شیمی دانشگاه ملی هانوی در ویتنام ادامه داده اند. این همکاری ها با انجام پروژه های پژوهشی تا سال ۲۰۱۶ با چاپ ۳۶۰ مقاله در نشریات بین المللی با ضریب تاثیر بالا و مجموع ۷۱۰۰ ارجاع حاصل شده است. در نتیجه این موفقیت ها درباره دوره و نحوه گرداندن موفقیت آمیز آن سبب ارتقای شهرت بیشتر این مرکز شده است.

ادامه فعالیت ها - ۲۰۱۹

پژوهشگاه شیمی ماکرومولکول از بزرگترین پژوهشگاه های جمهوری چک است که در زمینه پژوهش مواد پلیمر فعال است. این مرکز نه فقط به عنوان یکی از مراکز اصلی جمهوری چک بلکه در سطح جهان از شهرت قابل توجهی برخوردار است. پژوهشگاه شیمی ماکرومولکول از دانش بالقوه بالایی با بیش از صد محقق دانشمند در زمینه های اصلی شیمی ماکرومولکول ها، شیمی فیزیک و فیزیک پلیمر و نیز زمینه های مشترک با شیمی زیستی، شیمی فیزیک زیستی، مهندسی بافت، پزشکی، داروسازی و زیست فناوری، به ویژه در توسعه پلیمرهای جدید در پزشکی برخوردار است. زمینه

