



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال ششم، شماره ۳
شماره پیاپی ۲۳، پاییز ۱۴۰۰، بها، ۳۰۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه:

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

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

فهرست مطالب:

... سخن نخست « ۳

مقالات علمی

- ۵ هیدروژل‌های شبکه دوتایی
- زیبا شیرینی، فاطمه رفیع‌منزلت
- ۱۷ پلیمرهای قالب‌مولکولی برای به‌کارگیری ...
- سهیلا آجاجانیور، میلاد غنی
- ۲۹ بررسی راهکارهای ارتقای خواص رئولوژیکی و ...
- امیر کرمی
- ۴۱ مروری بر انواع لاستیک سیلیکون و روش‌های پخت ...
- احسان عالی‌خانی
- ۵۱ مروری بر نقش پلاستیک‌ها در مقابله با ویروس کرونا.....
- امیرحسین یزدان‌بخش، ساجده آقاسی
- ۵۷ رئولوژی تعلیق‌های کلوییدی غلیظ.....
- حمیدرضا حیدری

... تبلیغات

..... ۷۱

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbali@iust.ac.ir

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

ضرورت حضور فعال ایران در بازار رقابت صنعت پلی الفین ها

صنعت پلی الفین یکی از ساده ترین و در عین حال مهم ترین صنایع پلیمری جهان است. بیش از ۷۰ درصد مواد پلاستیکی جهان از انواع مواد پلی الفینی ساخته می شوند. در کشور ما نیز با تولید سالانه بیش از پنج میلیون تن مواد پلی الفینی، این صنعت از مهم ترین صنایع پلیمری محسوب می شود. پلاستیک های بسته بندی مواد غذایی، اسباب بازی ها، انواع لوله ها و مخازن نگهداری مواد شیمیایی و مواد غذایی همگی از پلی الفین ها تهیه می شوند. با نگاهی اجمالی بر صنعت پلی الفین کشور مشخص می شود که این صنعت بزرگ، سایر صنایع مانند صنعت نفت و پتروشیمی، تولید مواد شیمیایی، محیط زیست و آب و فاضلاب، لوله و اتصالات، صنایع کشاورزی، گازرسانی و ... را نیز تحت پوشش قرار می دهد.

به طور کلی صنعت پلی الفین به دو حوزه بالادستی و پایین دستی پتروشیمی تقسیم بندی می شود. در کشور ما حوزه بالادستی پلی الفینی به دلیل سودآوری بیشتر، در نتیجه دسترسی به خوراک در دسترس و ارزان، در کانون توجهات قرار دارد، ولی به حوزه پایین دستی پلی الفینی که به بازار مصرف نزدیک تر هستند، اهمیت بسیار کمی داده شده است، در حالی که توجه به صنایع پایین دستی می تواند منجر به تولید محصولاتی با ارزش افزوده بالاتر شود. با نگاهی به صنایع پلی الفین در دنیا می توان دریافت که صنایع پایین دستی به دلیل نزدیک بودن زنجیره به مصرف کننده، سود قابل توجهی دارد و در کشور ما نیز بایستی بیش از پیش به این مهم توجه شود.

صنعت پلی الفین در دنیا مدام در حال پیشرفت است و هر ساله گریدهای جدیدی به مصرف کنندگان ارایه می شود. در صورت عدم توجه و تلاش برای دسترسی به کاتالیزگرهای ویژه و توسعه سامانه های جدید پلیمریزاسیون برای تولید پلیمرهای ویژه با کارایی و ارزش افزوده بالا (از جمله پلی الفین های عامل دار، کامپوزیت های پلی الفینی، پلی الفین های بلوکی، پلی الفین الاستومرها، فیلم های پلی اتیلنی مخصوص کشاورزی و ...)، ایران در آینده نه چندان دور از بازار رقابتی این محصولات خارج خواهد شد.

با توجه به موارد ذکر شده، نیاز به تغییرات اساسی هم در صنایع بالا دستی و هم پایین دستی در مسیر توسعه صنعت پلی الفین کشور احساس می شود. قسمت عظیمی از مسوولیت این تغییرات بر دوش دانشگاهیان و مراکز علمی-پژوهشی فعال در این حوزه است. از سوی دیگر، علیرغم اهمیت بسیار بالای صنعت پتروشیمی تولید کننده پلیمرهای الفینی در کشور، به دلیل سنگین بودن هزینه های مربوط به طرح های پژوهشی در حوزه سنتز پلی الفین، تعداد مراکز پژوهشی فعال در این حوزه بسیار انگشت شمار است. انتظار می رود نگاه ویژه ای به موضوعات پژوهشی مورد نیاز کشور همچون زمینه سنتز پلی الفین های ویژه از سوی سیاست گزاران علمی کشور صورت گیرد. در این راستا، انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران از صاحب نظران (دانشگاهی و صنعتی) این حوزه تقاضا دارد به بررسی جزئی تر دستاوردها و کمبودهای صنعت پلی الفین کشور (در صنایع بالا دستی و پایین دستی) بپردازند و از طریق چاپ دستاوردها و نتیجه بررسی ها در نشریه انجمن، در آگاه سازی مدیران صنعت پلی الفین کشور بکوشند تا از طریق تدوین نقشه راه مناسب، چشم انداز روشن تری برای آینده این صنعت در کشور ترسیم شود.

نعیمه بحری لاله

عضو هیئت علمی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

واژه‌های کلیدی:

هیدروژل‌های شبکه دوتایی،
هیدروژل‌های چقرمه،
شبکه‌های اتصال عرضی شده،
خواص مکانیکی بالا

هیدروژل‌های شبکه دوتایی

زیبا شیرینی، فاطمه رفیع منزلت*

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

چکیده ...

تلاش برای ساخت هیدروژل‌هایی با خواص مکانیکی فوق‌العاده به‌ویژه با تحمل تنش فشاری زیاد در آغاز قرن بیست و یکم، گسترش یافت. این هیدروژل‌ها به‌ویژه برای کاربردهایی مانند: غضروف و تاندون، ضدرسوب، حسگرها و محرک‌ها اهمیت دارند. از میان روش‌های ساخت هیدروژل‌های مقاوم مانند هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، هیدروژل‌های حلقه-لغزشی و... هیدروژل‌های شبکه دوتایی (DN) به‌دلیل استحکام و چقرمگی مکانیکی بسیار زیاد توجه خاصی را به‌خود جلب کرده‌اند که در مقایسه با هیدروژل‌های تک‌شبکه‌ای معمولی، سازوکار شکست داخلی متفاوت و در نتیجه چقرمگی و استحکام فوق‌العاده‌ای دارند. این هیدروژل‌ها طبقه‌ی خاصی از هیدروژل‌های شبکه پلیمری درهم‌نفوذی (IPN) هستند که از ترکیب شبکه‌ی سخت و شکننده با شبکه‌ی نرم و انعطاف‌پذیر درهم‌نفوذ کرده، تشکیل شده‌اند. شبکه‌ی سخت اول مسئول خواص استحکامی و شبکه‌ی انعطاف‌پذیر دوم، مسئول جذب موثر انرژی ترک است تا از رشد میکروسکوپی ترک جلوگیری کند. هیدروژل‌های DN برخلاف هیدروژل‌های معمولی، با وجود محتوی آب زیاد، خواص مکانیکی قابل مقایسه با غضروف‌های مفصلی و لاستیک‌های صنعتی دارند که به‌علت ساختار کاملاً متضاد و منحصربه‌فرد و گره‌خوردگی قوی این شبکه‌های دوگانه است. در این مقاله مروری به معرفی هیدروژل‌های DN، روش‌های ساخت، جنبه‌های ساختاری و کاربرد آن‌ها پرداخته می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

۱ مقدمه

اکثر هیدروژل‌ها از نظر مکانیکی نرم و شکننده هستند، یعنی انرژی شکست یا مدول الاستیک کمی دارند که استفاده‌ی گسترده‌ی آن‌ها را برای بسیاری از کاربردها که خواص مکانیکی بالایی نیاز دارند، به عنوان جایگزین بافت‌هایی که متحمل بار زیادی می‌شوند (مانند غضروف، تاندون و رباط) محدود می‌کند [۱]. تلاش‌های زیادی برای توسعه‌ی هیدروژل‌های بسیار چقرمه با رویکردهای نوین و سامانه‌های ژل شدن جدید توسعه یافته است که از جمله آن‌ها می‌توان به هیدروژل‌های شبکه‌دوتایی، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، هیدروژل‌های حلقه-لغزشی (Sliding-ring)، هیدروژل‌های درشت‌مولکولی میکروکره کامپوزیتی (Macromolecular Microsphere Composite Hydrogels)، هیدروژل‌های tetra-PEG و هیدروژل‌های دارای برهم‌کنش‌های فیزیکی فزاینده اشاره کرد. در میان این‌ها، هیدروژل‌های DN استحکام مکانیکی بسیار بالا و چقرمگی مکانیکی زیادی نشان داده‌اند [۳،۲،۱]. ژل‌های DN در سال ۲۰۰۳ توسط گنگ و همکارانش اختراع شدند. آن‌ها از ترکیب شبکه‌ی سخت که مسئول خواص استحکامی با شبکه‌ی بسیار نرم و قابل کشش که در یکدیگر نفوذ کرده‌اند، تشکیل شده‌اند. گنگ و همکارانش از پلیمری شدن رادیکال آزاد متوالی دو مرحله‌ای برای سنتز اولین هیدروژل DN متشکل از پلی(۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید) (PAMPS) به عنوان شبکه‌ی اول و پلی آکریل آمید (PAAm) به عنوان شبکه‌ی دوم استفاده کردند. ژل‌های (PAMPS-PAAm) DN حاصل چقرمگی، تنش کششی و کرنش کششی شکست بسیار بیشتری نسبت به هیدروژل‌های تک‌شبکه‌ای نشان دادند. گنگ و همکارانش اصول طراحی برای تهیه‌ی هیدروژل‌های DN چقرمه که به صورت شیمیایی شبکه‌ای شده‌اند را بدین گونه خلاصه کردند:

(۱) شبکه‌ی اول بایستی سخت و شکننده باشد مانند پلی‌الکترولیت‌ها و شبکه‌ی دوم بایستی نرم و انعطاف پذیر باشد مانند پلیمرهای طبیعی. (۲) شبکه‌ی اول باید دارای اتصالات عرضی محکمی باشد، درحالی که شبکه‌ی دوم دارای اتصالات عرضی ضعیفی است تا ساختار ژل نامتقارن قوی حاصل شود که این نیازمند وزن مولکولی بسیار بالای شبکه‌ی دوم است. (۳) غلظت مولار نهایی شبکه‌ی دوم ۲۰-۳۰ برابر شبکه اول است؛ به عبارت دیگر هیدروژل DN ساختار بسیار ویژه‌ای از هیدروژل IPN است و رابطه‌ی متعادل خوبی بین شبکه‌ی شکننده‌ی اول و شبکه‌ی انعطاف پذیر دوم مورد نیاز است تا هیدروژل DN حاصل شود؛ در تعادل مناسب نسبت مولی شبکه‌های اول و دوم، استحکام مکانیکی ژل‌ها به طور چشمگیری افزایش می‌یابد

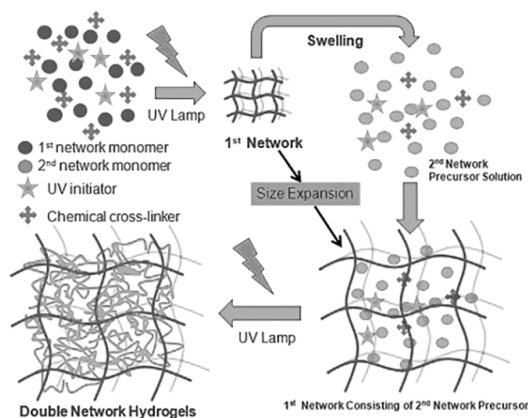
[۴، ۱]. (۴) نسبت چگالی موثر زنجیره‌ی پلیمر دو شبکه باید بزرگ‌تر از نسبت چگالی رشته پلیمر بحرانی (۳/۸-۹/۵) باشد.

۲ فرایند سنتز هیدروژل‌های DN

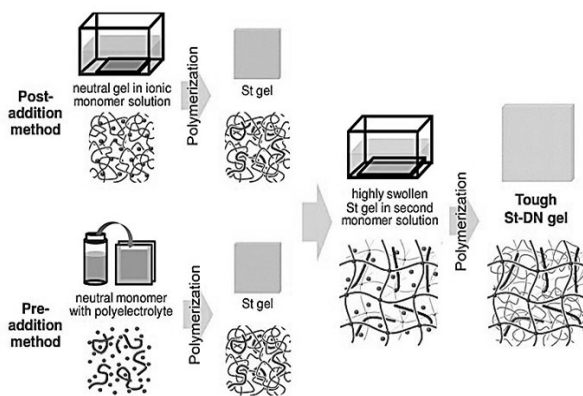
فرایند سنتز هیدروژل‌های DN به پنج روش انجام می‌شود که هرکدام از این روش‌ها مزایا و معایب خود را دارد.

۲-۱ روش کلاسیک

معمولاً هیدروژل‌های DN از طریق روش پلیمری شدن رادیکال آزاد دو مرحله‌ای مانند: هیدروژل ساخته شده توسط گنگ و همکارانش، سنتز می‌شوند. اولین مرحله استفاده از پلی‌الکترولیت‌های قوی برای ایجاد اتصال عرضی کوالانسی سخت و غیرقابل انعطاف است. سپس ژل پلی‌الکترولیت اول در محلول پیش‌ماده ژل دوم شامل: مونومرهای طبیعی شبکه‌ی دوم، آغازگرها و عوامل ایجاد اتصال عرضی غوطه‌ور و متورم می‌شود. واکنش‌گرهای شبکه‌ی دوم به آرامی در شبکه‌ی ژل اول نفوذ می‌کنند که منجر به انبساط شبکه‌ی اول می‌شود. بعد از فرایند تورم، دومین مرحله‌ی پلیمری شدن رخ می‌دهد تا دومین شبکه‌ی طبیعی که دارای اتصالات عرضی ضعیف، نرم و انعطاف پذیر در طول شبکه‌ی اول است، تشکیل شود (شکل ۱). این روش برای تهیه‌ی اکثر هیدروژل‌های DN که دارای دو شبکه‌ی اتصال عرضی شده‌ی شیمیایی هستند، استفاده شده است. از سوی دیگر، از آنجایی که این روش شامل تورم، نفوذ و دو مرحله پلیمری شدن است برای شروع پلیمری شدن موثر شبکه‌ی دوم، به مقدار اضافی زیادی واکنش‌گرهای شبکه‌ی دوم (مونومرهای شبکه‌ی دوم ۵۰-۲۰ برابر بیشتر از مونومرهای شبکه‌ی اول) نیاز دارد تا گره‌خوردگی قوی شبکه‌ی دوم با شبکه‌ی اول شکل بگیرد. معمولاً روش دو مرحله‌ای متوالی ۱-۲



شکل ۱ فرایند سنتز نوعی ژل DN [۸].



شکل ۲ طرحی از روش ثابت‌ساز مولکولی برای تهیه ژل‌های DN چقرمه با دو شبکه‌ی اتصال عرضی شده‌ی شیمیایی [۹].

وارد شبکه‌ی اول خنثی می‌شود تا ژل Semi-IPN تشکیل شود. در طول این فرایند فشار اسمزی کلی ژل semi-IPN افزایش می‌یابد تا شبکه‌ی اول خنثی با میزان تورم بالا مشابه با ژل‌های پلی‌الکترولیت قوی، به صورت بندی گسترده کشیده شود. ژل خنثی متورم شامل پلی‌الکترولیت‌های آنیونی یا کاتیونی، ژل ثابت‌ساز یا ژل St نامیده می‌شود. ژل St را می‌توان به‌طور کلی با دو روش متفاوت سنتز کرد: (۱) روش پس‌افزایشی (Post-addition) و (۲) روش پیش‌افزایشی (Pre-addition). روش پس‌افزایشی، غوطه‌وری ژل‌های خنثی از پیش ساخته شده، در محلول الکترولیت مونومری است که مونومرهای الکترولیت در داخل ژل‌های خنثی به پلی‌الکترولیت‌های خطی پلیمری می‌شوند. در مقابل در روش پیش‌افزایشی، ابتدا پلی‌الکترولیت‌های خطی سنتز می‌شوند و سپس با مونومرهای شبکه‌ی اول خنثی مخلوط می‌شوند تا در اثر پلیمری شدن، شبکه‌ی اول تشکیل شود که دربرگیرنده‌ی پلی‌الکترولیت‌های خطی است. در هر دو روش، ژل‌های St با توانایی تورم خوب به دست می‌آید. سرانجام، پس از کامل شدن ژل St، روند باقی‌مانده برای تهیه‌ی ژل St-DN از ژل St تقریباً مشابه روش‌های کلاسیک است. (ب) ژل دوم: ژل بسیار متورم St در محلول پیش‌ماده‌ی شبکه‌ی دوم غوطه‌ور می‌شود و با پلیمری شدن مونومرهای شبکه‌ی دوم، ژل‌های St-DN چقرمه تولید می‌شود [۱۰].

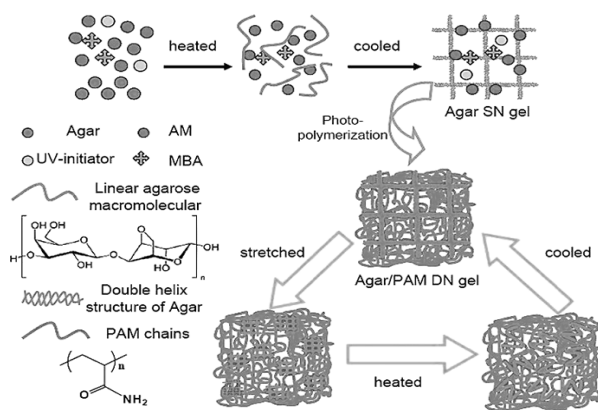
۲-۳ روش تک ظرف (One-pot Method)

روش‌های کلاسیک و ثابت‌ساز مولکولی عمومیت و انعطاف‌پذیری زیادی در تهیه‌ی ژل‌های DN چقرمه عرضه داشته‌اند. با این حال، هر دو روش شامل چندین مرحله سنتز ژل

روز طول می‌کشد تا هیدروژل‌های DN کامل شود. این روش بیشترین روش به‌کار برده برای تهیه‌ی ژل‌های DN است و همچنین دارای این مزیت است که به آسانی اصلاح شده و سازگار با سامانه‌های ژل متفاوت است [۵،۶،۷].

۲-۲ روش ثابت‌ساز مولکولی (Molecular Stent Method)

در روش کلاسیک مورد استفاده برای تهیه‌ی بیشتر هیدروژل‌های DN دارای اتصال عرضی شیمیایی، توانایی تورم شبکه‌ی اول تشکیل شده توسط پلی‌الکترولیت‌ها برای فرایند پلیمری شدن دوم بسیار مهم است تا هیدروژل‌های DN چقرمه تهیه شود [۸]. شبکه‌ی اول ژل‌های DN معمولی، محدود به ژل‌های پلی‌الکترولیت اتصال عرضی شده‌ی شیمیایی است که این موضوع، بعضی خواص و کاربردهای ژل‌های DN را محدود می‌کند. همچنین زمانی که پلیمرهای طبیعی برای تشکیل شبکه‌ی اول استفاده می‌شوند، توانایی تورم ضعیف شبکه‌ی اول خنثی، استفاده از روش کلاسیک برای تهیه‌ی ژل‌های DN چقرمه را دشوار می‌سازد. از آنجایی که وجود یون‌های همراه در پلی‌الکترولیت قوی، فشار اسمزی زیادی ایجاد می‌کند، ژل‌های پلی‌الکترولیت شبکه‌ی اول، به‌طور قابل توجهی در آب متورم و شکننده می‌شوند؛ درحالی‌که ژل‌های خنثی که هیچ یون همراهی ندارند، زیاد متورم نمی‌شوند و بنابراین برای اولین شبکه‌ی ژل‌های DN چقرمه چندان مناسب نیستند. اگر با روش مناسبی بتوان ژل‌های DN چقرمه را نه تنها از پلی‌الکترولیت‌های قوی بلکه از هر پلیمر آب‌دوستی سنتز کرد، می‌توان انواع مختلفی از ژل‌های چقرمه و کاربردی را ساخت [۴]. برای غلبه بر این محدودیت ناکاجیما و همکارانش روش ثابت‌ساز مولکولی را برای سنتز ژل‌های DN چقرمه دارای دو شبکه بر پایه‌ی پلیمرهای خنثی، ایجاد کردند. شکل ۲ دستورالعمل کلی روش ثابت‌ساز مولکولی را نشان می‌دهد. در روش ثابت‌ساز مولکولی، پلی‌الکترولیت‌های خطی یا مواد فعال سطحی یونی (به‌عنوان ثابت‌ساز مولکولی) وارد ژل‌های طبیعی می‌شوند. این ثابت‌سازها به‌علت وزن مولکولی بالای پلیمر یا تشکیل میسل در ژل‌ها به دام می‌افتند و یون‌های همراه متحرک آن‌ها، فشار اسمزی زیادی برای ایجاد ژل‌های شبکه‌ی اول متورم و قابل مقایسه با ژل‌های الکترولیت قوی، اعمال می‌کنند. بنابراین انواع متفاوتی از ژل‌های خنثی بدون توجه به ساختار شیمیایی شان می‌توانند به‌عنوان شبکه‌ی اول استفاده شوند [۹]. این روش نیز مشابه روش کلاسیک شامل دو مرحله است: الف) ژل اول: ابتدا شبکه‌ی خنثی با ساختار شبکه‌ای مشخص سنتز می‌شود. سپس پلی‌الکترولیت خطی قوی به‌عنوان ثابت‌ساز مولکولی



شکل ۳ طرحی از تهیه ی ژل Agar/PAM DN با استفاده از روش تک طرف [۱۲].

یافته است که به راحتی می تواند ژل های DN را با روشی سریع و قابل کنترل تولید و بهینه کند [۱۲].

۲-۴ روش چاپ سه بعدی اکستروژن (Extrusion 3D-printing Method)

فنون ساخت افزایشی (Additive Manufacturing) از جمله چاپ سه بعدی (3D) به دلیل توانایی آن ها در تولید سریع اشیای سه بعدی پیچیده، در طیف متنوعی از زمینه ها مورد توجه فزاینده ای قرار می گیرند. یکی از ویژگی های جالب فرآیند ساخت افزایشی، ظرفیت برخی از سامانه ها برای چاپ چندین ماده در یک جزء واحد است. این قابلیت با قرارگیری و مخلوط کردن مواد، به اپراتور توانایی کنترل 3D روی خواص مواد در یک شی را می دهد. اخیراً چاپ 3D هیدروژل ها برای کاربردهای مهندسی بافت مورد بررسی قرار گرفته و از این روش برای تهیه ی هیدروژل های DN نیز استفاده شده است. اغلب چاپ ترکیبات ژل مانند، شامل تزریق محلول پیش ماده ی هیدروژل به داخل یک قالب مشخص و به دنبال آن واکنش ژل شدن توسط نور، مواد شیمیایی یا محرک گرمایی است [۱۳]. با کاربند و همکارانش روش چاپ اکستروژن همزمان با پلیمری شدن نوری را برای مهندسی سریع ژل های چقرمه دارای گره خوردگی های یونی-کووالانسی (Ionic-covalent Entanglement (ICE)) با شکل های پیچیده در مقیاس بزرگ توسعه داده اند؛ بدین منظور از یک سامانه اکستروژن متصل به یک سامانه پخت UV برای چاپ ساختارهای هیدروژل از جوهرهای آلژینات/آکریل آمید (Alg/AAM) استفاده شده است (شکل ۴). جوهر در ظرف فولاد ضدزنگ تحت فشار که در ژاکت کنترل دما است، ریخته می شود و روی یک ظرف شیشه ای چاپ زده می شود تا واکنش

هستند و بنابراین با چندین محدودیت روبرو هستند: (۱) فرایند سنتز چندمرحله ای ژل های DN خسته کننده و وقت گیر است که اغلب شامل تورم، نفوذ و دو فرایند پلیمری شدن است که به ۱-۲ روز برای کامل شدن ژل های DN نیاز دارد. (۲) روش های چند مرحله ای مرسوم به راحتی نمی توانند ژل های با شکل پیچیده تهیه کنند تا کاربردهای گسترده یا خاص داشته باشند؛ تنها ژل های ورقه ای ساده یا دیسک مانند در مقالات گزارش شده است. (۳) هر دو روش برای تهیه ی ژل های DN با دو شبکه ای که به صورت شیمیایی اتصال عرضی شده اند، استفاده شده اند. با این حال، شکست شبکه هایی که به صورت شیمیایی اتصال عرضی شده اند، به ویژه شبکه ی اول، علاوه بر این که باعث شکست برگشت ناپذیر و دائمی پیوند می شوند، ترمیم و بهبود تخریب ژل را سخت می کند [۵،۶،۷]. (۴) مراحل نفوذ، منجر به توزیع تصادفی نسبت مولی اجزا و کاهش تکرارپذیری می شود. (۵) بیشتر هیدروژل های DN از آغازگرهای سمی و مواد اولیه ی آکریل آمیدی استفاده می کنند که مانع استفاده از آن ها در علوم زیستی می شود [۱۱].

برای غلبه بر این محدودیت ها، چن و همکارانش روش ساده ی تک طرف را برای سنتز نوع جدیدی از هیدروژل DN آگار/پلی آکریل آمید (Agar/PAM) که هیبریدی از اتصال عرضی فیزیکی-شیمیایی دارند، عرضه کرده اند که متشکل از دو شبکه ی درهم نفوذ کرده، یک شبکه ی آگار اتصال عرضی شده با پیوند هیدروژنی و یک شبکه ی پلی آکریل آمید اتصال عرضی شده ی کووالانسی است (شکل ۳). با بهره گیری از مزیت تبدیل فاز سل به ژل برگشت پذیر با گرما و تبدیل ساختار فنر به ماریچ آگار، برای تهیه ی هیدروژل های DN Agar/PAM از طریق روش گرمایش-سرمايش-پلیمری شدن نوری، همه ی واکنش گرهای آگار، آکریل آمید، آغازگر UV، عامل ایجاد اتصال عرضی N,N-متیلن بیس آکریل آمید MBA و آب به یک ظرف اضافه شدند. در اثر حرارت دادن همه ی واکنش گرها تا دمای ۹۰ °C تحت اتمسفر N₂، آگار در محلول حل می شود و صورت بندی های تصادفی اتخاذ می کند. سپس محلول حاصل به تدریج تا دمای اتاق خنک می شود و ژل شدن آگار رخ می دهد. وقتی شبکه ی اتصال عرضی شده ی فیزیکی آگار شکل گرفت، ژل آگار و بقیه ی مواد واکنش نداده در همان ظرف، به صورت نوری پلیمری می شوند تا شبکه ی دوم اتصال عرضی شده ی شیمیایی نرم PAM تشکیل شود که در شبکه ی آگار نفوذ کرده است. روش تک طرف اتصال عرضی شده ی هیبریدی فیزیکی-شیمیایی، از طریق انتخاب پلیمرهای دارای خاصیت سل-ژل برگشت پذیر (به عنوان شبکه ی اول) توسعه

AMPS، عامل ایجاد اتصال عرضی MBAA و آغازگر نوری ۲-اکسولگوتاریک اسید تهیه و ژل‌های PVA حداقل به مدت ۳ روز در آن غوطه‌ور شد. سپس شبکه PAMPS (شبکه ی اول) در قالب ژل‌های PVA با پلیمری شدن نوری تهیه شد. سپس ژل‌های DN PVA-PAMPS در محلول مونومرهای AAm و ۲-اکسولگوتاریک اسید حداقل به مدت ۲ روز غوطه‌ور شد و سرانجام شبکه ی PAAM (شبکه ی دوم) در حضور ژل PVA-PAMPS با پلیمری شدن نوری تهیه شد. ژل‌های سه‌شبکه‌ای PVA-DN حاصل، ژل PVA-DN نامیده شد. ژل‌های PVA-DN ویژگی‌های مکانیکی مشابه با ژل‌های DN معمولی نشان دادند.

روش قالب داخلی، فرصت ساختن هر شکل پیچیده‌ای مانند: ماهی، پرند و ... را فراهم می‌کند (شکل ۵). شکل‌پذیری و استحکام با استفاده از تفاوت‌های مکانیکی بین ژل‌های PVA از پیش ساخته‌ی انعطاف‌پذیر و ژل‌های PVA-PAMPS متورم سخت، متعادل و تنظیم می‌شود [۱۵].

۳ ساختارهای شبکه‌ی ژل‌های DN

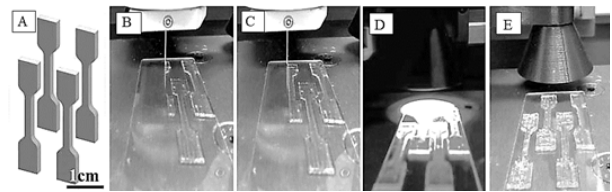
ترکیب روش‌های متفاوت تهیه‌ی ژل و سامانه‌های مختلف ژل پلیمری، طیف گسترده‌ای از ساختارهای شبکه را برای ژل‌های DN ایجاد کرده است. درک رابطه‌ی بین ساختار شبکه و خواص مکانیکی ژل‌های DN مختلف برای طراحی نسل بعدی ژل‌های DN دارای خواص مکانیکی بالا و عملکرد مطلوب از اهمیت بالایی برخوردار است. ساختارهای شبکه‌ای هیدروژل‌های DN به چهار طریق تشکیل می‌شوند که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود.

۳-۱ شبکه‌های اتصال عرضی شده‌ی شیمیایی-شیمیایی

تقریباً در همه‌ی هیدروژل‌های DN سنتز شده با روش کلاسیک و ثابت‌ساز مولکولی، هر دو شبکه به صورت شیمیایی اتصال عرضی برقرار کرده‌اند؛ به عنوان مثال در هیدروژل DN پلی اتیلن گلیکول/پلی آکرلیک اسید (PEG-PAA) شبکه‌ی



شکل ۵ هیدروژل DN-PVA تهیه شده با روش شکل‌پذیری آزاد [۱۵].



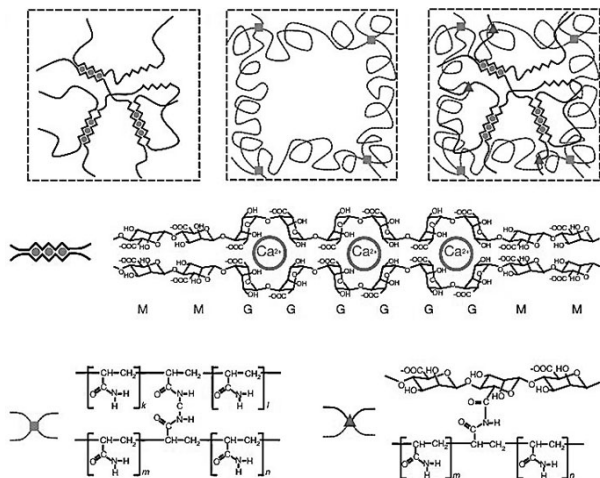
شکل ۴ چهار نمونه مدل استخوان سگی طراحی شده با کامپیوتر [۱۳].

ژل شدن (ژل اول) با نور انجام شود (شکل 4B و 4C). ژل‌های ICE چاپ شده، خواص مکانیکی و چقرمگی خوبی دارند. زمانی که ژل‌های چاپ شده در محلول CaCl_2 غوطه‌ور و متورم می‌شوند، یون‌های Ca^{+2} می‌توانند با واحدهای گلورونیک اسید در آلزینات پیوندهای کئوردینه تشکیل دهند (ژل دوم) که به افزایش بیشتر مدول الاستیک ژل کمک می‌کند. مقایسه‌ی خواص مکانیکی ژل‌ها نشان می‌دهد که کارایی مکانیکی هیدروژل‌های ICE چاپ شده پایین‌تر از ICE تهیه شده با روش تک‌ظرف اما بیشتر از هیدروژل‌های معمولی است [۱۳]. روش چاپ سه‌بعدی ابزار قدرتمندی برای ساخت ساختارهای هیدروژل چندجزئی دارای شکل‌های هندسی 3D پیچیده و دستگاه‌های کاربردی در عضلات مصنوعی و داربست‌های مهندسی بافت ارائه می‌کند [۱۴].

۲-۵ روش‌های شکل‌پذیری آزاد (Free-shapeable Method)

به جز خواص مکانیکی بالا، قابلیت شکل‌پذیری ژل‌های DN ویژگی مهم دیگری برای عملکرد آن‌ها در جایی است که شکل سه‌بعدی مشخصی مورد نیاز است، به عنوان مثال بافت‌های مصنوعی (غضروف، تاندون، عضله) علاوه بر کارایی مکانیکی بالا به اشکال هندسی خاصی برای اجرای عملکردها به عنوان مقلدهای زیستی نیاز دارند. همان‌طور که قبلاً گفته شد، بیشتر هیدروژل‌های سنتزی تهیه شده با روش‌های کلاسیک و ثابت‌ساز مولکولی فاقد انعطاف‌پذیری شکل هستند و با این روش‌ها تنها شکل‌های ساده مانند ورقه یا دیسک می‌توان ساخت.

به منظور غلبه بر این مشکل ناکاجیما و همکارانش برای سنتز هیدروژل DN چقرمه و شکل‌پذیر، با معرفی پلی‌وینیل‌الکل (PVA) اتصال عرضی شده‌ی فیزیکی به عنوان قالب داخلی در سامانه ژل PAMPS-PAAM، روش جدید قالب داخلی را پیشنهاد دادند. ابتدا ژل‌های PVA اتصال عرضی شده‌ی فیزیکی دارای شکل‌های پیچیده به عنوان قالب‌های داخلی تهیه شد که بسیار انعطاف‌پذیر و نسبتاً مقاوم هستند تا هر شکل پیچیده‌ای تشکیل دهند. سپس محلول آبی حاوی مونومرهای

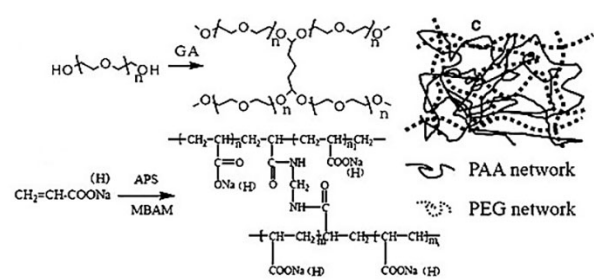


شکل ۷ ساختارهای مولکولی و میکروساختارهای ژل هیبریدی Ca^{2+} -alginate-PAAm [۱۶].

کربوکسیل در پلی ساکارید تشکیل دهند. این پیوندها فرصت جدا شدن و اتصال برگشت پذیر و سریع را فراهم می کنند. از آنجایی که پیوندهای غیرکوالان در شبکه‌ی اتصال عرضی شده‌ی فیزیکی درگیر هستند، اغلب همه‌ی ژل‌های هیبریدی از دیاد طول عالی، چقرمگی بالا، برگشت پذیری خوب و تا حدی توانایی ترمیم تحت برخی از محرک‌های خارجی را دارند [۱۷].

۳-۳ شبکه‌ی دولایه‌ی لایه‌لایه

ژل‌های DN اتصال عرضی شده‌ی شیمیایی تقریباً ترمیم و مقاومت در برابر خستگی ناچیزی پس از شکست دائمی پیوندهای کوالان در کرنش بالا نشان می دهند. ژل‌های DN اتصال عرضی شده‌ی هیبریدی فیزیکی-شیمیایی توانایی ترمیم بهتری دارند، اما معمولاً برای تحریک خاصیت ترمیم به محرک خارجی نیاز دارند. هاگو و همکارانش نوع جدیدی از ژل‌های DN دولایه‌ی لایه‌لایه متشکل از دو لایه‌ی سخت و آب‌گریز پلی (دودسیل-گلیسرول ایتاکونات) PDGI و ماتریکس آب‌دوست PAAm انعطاف پذیر را تهیه کردند که هر دو به صورت متناوب و در فواصل معین روی یکدیگر قرار می گیرند تا دولایه‌های ساندویچی شکل متعددی تشکیل دهند (شکل ۸). ژل PDGI-PAAm از طریق پلیمری شدن رادیکال آزاد هم‌زمان از محلول آبی دودسیل ایتاکونات (DGI)، نمک دودسیل سولفات دودسیل ایتاکونات، آکریل آمید و عامل ایجاد اتصال عرضی مونومر AAm و آغازگر نوری تهیه شد. شایان گفتن است که DGI و AAm با یکدیگر واکنش نمی دهند و



شکل ۶ طرح واکنش‌های هیدروژل‌های PEG-PAA [۱].

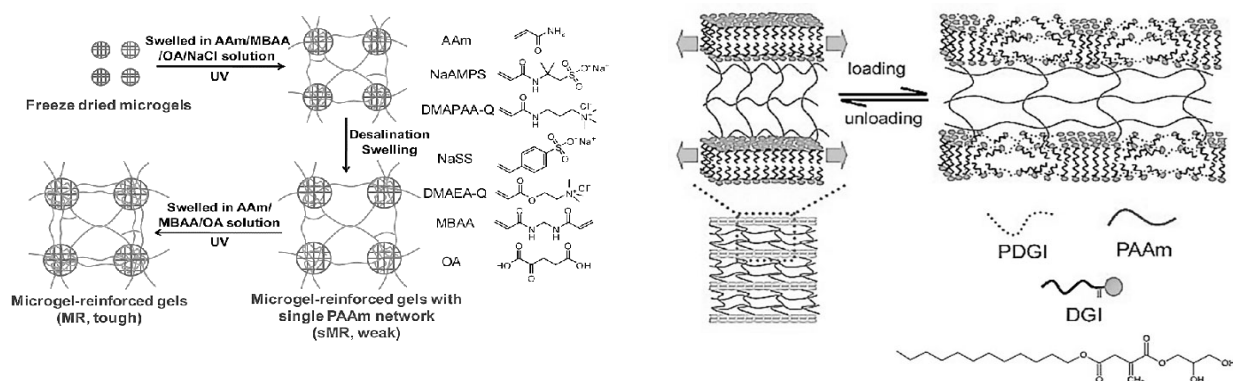
PEG از طریق واکنش تراکمی با استفاده از گلو تار آلدهید و شبکه‌ی PAA از طریق پلیمری شدن رادیکال آزاد با استفاده از عامل اتصال عرضی MBAA شبکه‌ای می شوند (شکل ۶). بنابراین ژل‌های DN اتصال عرضی شده‌ی شیمیایی دارای ساختار شبکه و رفتارهای مکانیکی مشابهی هستند. علاوه بر این با توجه به ماهیت شیمیایی اتصالات عرضی، هنگامی که شکست شبکه‌ی پلیمر منجر به آسیب برگشت ناپذیر ناشی از شکست دائمی پیوند در کرنش بالا می شود، ژل‌های DN بیشتر خواص مکانیکی شان را بعد از بارگذاری (Loading) از دست می دهند و منجر به ایجاد مشکل در ترمیم آسیب می شوند [۱].

۳-۲ شبکه‌های اتصال عرضی شده‌ی هیبریدی فیزیکی-شیمیایی

اخیراً ژل‌های DN اتصال عرضی شده‌ی هیبریدی فیزیکی-شیمیایی با ترکیب اتصال دهنده‌های غیرکوالان و کوالان توسعه یافته است. در ژل‌های DN هیبریدی، همیشه شبکه‌ی اول توسط ژل‌های اتصال عرضی شده‌ی فیزیکی ساخته می شود؛ درحالی که شبکه‌ی دوم به صورت شیمیایی اتصال عرضی شده است. نیروهای پیوستگی بین دو شبکه و در شبکه‌ی فیزیکی، بسته به خصوصیات فیزیکوشیمیایی ذاتی هر دو پلیمر، پیوندهای غیرکوالان مانند: برهم کنش‌های آب‌گریزی، برهم کنش‌های واندروالس، پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش‌های الکتروستاتیک است.

سو و همکارانش ژل‌های DN هیبریدی با ترکیب ژل آلژینات اتصال عرضی شده با یون‌های Ca^{2+} و شبکه‌ی PAAm اتصال عرضی شده‌ی کوالان را تهیه کردند (شکل ۷) [۱۶].

برای ژل‌های هیبریدی اتصال عرضی شده‌ی یونی، پلی ساکاریدها شامل آلژینات، ژلان گام و کاراگینان که پلیمرهای آنیونی با گروه‌های کربوکسیل فراوان در زنجیره‌ی اصلی شان هستند و کاتیون‌ها می توانند پیوندهای کنوردیناسیون با گروه‌های

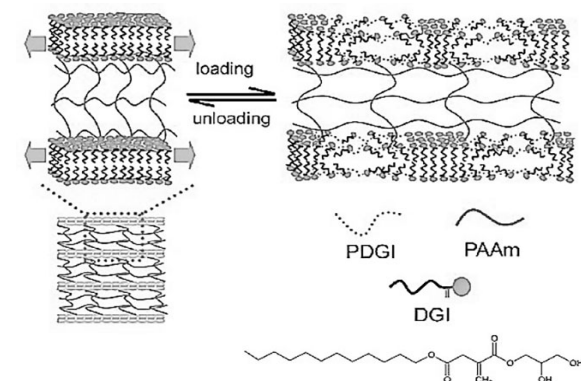


شکل ۹ طرحی از تهیهی ساختار ژل‌های sMR و ژل‌های MR [۱۹].

یا سنتزی موضوع اصلی کاربردهای زیست-پزشکی، کشاورزی و ترکیبات پاسخگو به محرک است. افزایش استحکام مکانیکی هیدروژل‌ها، موضوع بسیار جالبی است و به چالش بزرگی تبدیل شده است. هیدروژل‌های DN، در تلاش برای غلبه بر محدودیت‌های خواص مکانیکی هیدروژل‌های معمولی توسعه یافته‌اند که افزایش استحکام مکانیکی غیرخطی نشان می‌دهند. این هیدروژل‌ها تنش شکست فوق‌العاده و محتوی آب بالایی نسبت به هیدروژل‌های تک‌شبکه‌ای دارند [۲۱، ۱].

از آنجایی که شبکه‌ی اول شکننده و شبکه‌ی دوم انعطاف پذیر است، در هنگام اعمال تنش زیاد شبکه‌ی اول به قطعاتی (شکست داخلی) شکسته می‌شود؛ درحالی که شبکه‌ی دوم ساختار شبکه‌ای خود را حفظ می‌کند. مشخص شده است که به دلیل شکست شبکه‌ی اول در طی تغییر شکل هیدروژل‌های DN، انرژی قابل توجهی تلف می‌شود. این واقعیت، مقاومت در برابر پیشرفت ترک سامانه را به طور چشمگیری افزایش داده، در نتیجه ژل‌های DN را چقرمه می‌کند [۷، ۴].

دو پارامتر ساختاری برای به دست آوردن ژل‌های دارای خواص مکانیکی قوی لازم است: اولی، نسبت مولی شبکه‌ی اول به دوم است و دومی، چگالی اتصالات عرضی آن‌ها است. به نظر می‌رسد که تنها زمانی که نسبت مولی شبکه‌ی دوم به شبکه‌ی اول در محدوده‌ی چند ده است، افزایش قابل توجهی در استحکام مکانیکی ژل دیده می‌شود. این بارزترین تفاوت ژل‌های DN با هیدروژل‌های شبکه درهم نفوذی (IPN) معمولی است که هیچ بهبود قابل توجهی در استحکام مکانیکی نشان نمی‌دهند [۷]. چگالی اتصالات عرضی شبکه‌ی اول و دوم برای افزایش استحکام مکانیکی ژل‌های DN موضوع بحرانی است. زمانی که شبکه‌ی اول به طور محکم اتصال عرضی شود و شبکه‌ی دوم به طور ضعیف اتصال عرضی شود، افزایش قابل توجهی در استحکام مکانیکی رخ می‌دهد. شایان گفتن است که



شکل ۸ نمونه‌ای از ساختار لایه‌ای هیدروژل PDGI-PAAm مشکل از دولایه‌های لایه‌لایه‌ی PDGI و ماتریکس PAAm [۱].

بنابراین دو لایه‌ی PDGI و PAAm از طریق برهم‌کنش‌های واندروالس و پیوندهای هیدروژنی، به صورت فیزیکی به هم متصل می‌شوند [۱۸].

۳-۴ شبکه‌ی میکرو-نانوفاز

با الهام گرفتن از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی تقویت شده با کربن، هیدروژل میکروکره‌ای میکروسکوپی، به عنوان محلی برای گره‌های اتصال عرضی چندعاملی، می‌تواند برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی هیدروژل‌های معمولی استفاده شود. هو و همکارانش هیدروژل‌های جدید تقویت شده با میکروژل (MR) Microgel Reinforced را با دو ساختار فاز کامپوزیتی که فاز پخش، یک میکروژل DN سخت و فاز پیوسته ماتریس PAAm نرم است را بدین صورت تهیه کردند (شکل ۹). برای تهیه‌ی هیدروژل‌های تقویت شده با میکروژل نیاز است که به همراه مرحله‌ی تهیه‌ی ژل DN، ذرات میکروژل در داخل ماتریس هیدروژل پراکنده شوند؛ همچنین نانوذرات هم می‌توانند با ژل‌های DN ترکیب شوند تا هیدروژل‌های چقرمه تولید کنند [۱۹]. به طور کلی ورود نانوکامپوزیت‌ها به هیدروژل‌های شبکه دوتایی از طریق پیوندهای کوالانسی یا غیرکوالانسی امکان ساخت هیدروژل‌های جدید دارای استحکام و چقرمگی بالا را فراهم می‌کند. نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان بخش‌های فداشونده‌ی اضافی در ژل‌های DN اتصال عرضی شده‌ی شیمیایی، برای اتلاف موثر انرژی و جلوگیری از پیشرفت ترک به کار روند [۲۰].

۴ خواص مکانیکی ژل‌های DN

خاصیت مکانیکی اکثر هیدروژل‌های ساخته شده از منابع طبیعی

فعال زیستی محافظ داروهای پروتئینی و DNA/RNA را فراهم می کنند. علاوه بر این، ساختارهای شبکه ای متخلخل هیدروژل ها امکان افزایش بارگذاری دارو را فراهم می کند. با این مزایا، ژل های DN دارای استحکام مکانیکی بالا می توانند به عنوان حامل های بسیار پایدار برای رهایش کنترل شده ی داروهای درمانی و مولکول های زیستی به کار روند [۲۴].

۵-۳ ضد رسوب (Antifouling)

هیدروژل ها همچنین به عنوان ترکیبات ضد رسوب برای مقاومت در برابر جذب پروتئین، چسبندگی سلول، چسبندگی میکروارگانیسم ها برای کاشت های ضد پروترومینی، حامل های انتقال دارو و غشا جداسازی طراحی شده اند. ژل های DN می توانند به عنوان لایه های ضد رسوب نرم و دوست دار محیط زیست استفاده شوند. بسیاری از ژل های DN از جمله: ژل PAMPS-PAAm، ژل سلولز-PDMAAm، ژل PEG-PAA، ژل سلولز-PEG و ژل ژلان گام-PEG از پلیمر ضد رسوب به عنوان یکی از شبکه ها برای دستیابی به خواص مکانیکی بالا تشکیل شده اند. با این وجود، تنها تعداد کمی از ژل های DN برای خاصیت ضد رسوب تولید و آزمایش شده اند [۲۵].

۵-۴ حسگرها و محرک ها

ژل های DN همچنین به عنوان حسگرهای پاسخگوی انتخابی و حساس انتخاب شده اند تا در پاسخ به تغییرات pH، حلال، نور، نیروی مکانیکی یا میدان الکتریکی و مغناطیسی طیف گسترده ای از آنالیت ها را تشخیص دهند [۲۶].

۶ نتیجه گیری

ژل های DN از دو شبکه ی درهم نفوذ کرده با خواص مکانیکی متضاد ساخته شده اند که ساختار توپولوژیکی متضادی دارند. شبکه ی اول اتصالات عرضی متراکمی دارد که آن را سفت و شکننده می کند؛ شبکه ی دوم انعطاف پذیر و دارای اتصالات عرضی پراکنده است که باعث نرمی و کشش پذیری آن می شود. علاوه بر این غلظت مولی شبکه ی انعطاف پذیر دوم خیلی بیشتر از شبکه ی شکننده ی اول است. ژل های DN چقرمه هستند؛ زیرا شکستگی داخلی شبکه ی شکننده باعث اتلاف مقدار قابل توجهی انرژی تحت کرنش زیاد می شود، درحالی که کشسانی شبکه ی دوم به آن فرصت می دهد تا بعد از تغییر شکل به شکل اصلی خود برگردد. بنابراین، انرژی شکست شبکه ی دوتایی بسیار بزرگ تر از شبکه ی تکی متناظر است و از اصول شبکه دوتایی می توان برای چقرمه کردن ترکیبات شبکه ای دیگر

ژل های DN زیست سازگار می توانند با ترکیب شدن پلیمرهای طبیعی و سنتزی حاصل شوند [۶،۲۱].

نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که افزایش استحکام مکانیکی ژل های DN را نمی توان به آسانی به افزایش اتصالات عرضی شیمیایی یا گره خوردگی فیزیکی بین دو شبکه نسبت داد؛ زیرا ژل های DN با شبکه ی دوم دارای چگالی اتصالات عرضی پایین نیز افزایش استحکام مکانیکی قابل توجهی نشان می دهند. فرض شده است که وجود سیالیت (بخش ویسکوز) مناسب برای اتلاف موثر تنش توسط شبکه ی دوم بسیار حیاتی است تا استحکام را افزایش دهد. شبکه ی اول با چگالی اتصال عرضی بالا، مدول یانگ نسبتاً بالایی دارد و شکننده است [۷]. ژل های DN تهیه شده در شرایط بهینه، شکست نور بسیار کمی نشان می دهند؛ این واقعیت اظهار می کند که شبکه ی دومی که به طور ضعیف اتصال عرضی شده است انرژی ترک را به وسیله ی تغییر صورت بندی یا بالغزش نقاط گره خوردگی فیزیکی در طول زنجیره ها به صورت موثری جذب کرده است تا از رشد میکروسکوپی ترک جلوگیری کند [۸].

۵ کاربرد های هیدروژل های DN

با تنظیم پارامترهای ساختاری دو شبکه ی تشکیل دهنده ی هیدروژل، می توان به طیف گسترده ای از عملکرد مکانیکی ژل های DN دست یافت؛ این امر باعث می شود که مدول، استحکام و چقرمگی هیدروژل ها برای عملکرد مکانیکی در هر ماتریکس کاربردی مناسب باشد [۲۲] و از آن می توان در زمینه های مختلفی استفاده کرد که در ادامه به کاربرد آن ها اشاره شده است.

۵-۱ مهندسی بافت

هیدروژل ها به دلیل ساختارهای بسیار هیدراته و متخلخل سه بعدی مهم ترین مواد زیستی برای تقلید ویژگی های ماتریس خارج سلولی طبیعی برای محاصره ی سلول، تکثیر، علامت دهی و همچنین تحریک تولید ماتریس توسط سلول ها هستند. به دلیل ماهیت نرم و مرطوب ژل های DN چقرمه، آن ها به عنوان مواد زیستی ساختاری مانند غضروف مصنوعی قابلیت بالایی دارند [۲۳].

۵-۲ حامل های دارو و مولکول های زیستی

ژل های DN و هیدروژل های دیگر نیز به عنوان مخزن دارو/ سامانه های تحویل دارو برای کاربردهای مختلف استفاده شده اند. هیدروژل های حاوی مقدار زیادی آب، نه تنها محیط آبی برای مولکول های آلی کوچک ایجاد می کنند بلکه صورت بندی های

می توان از آن ترکیباتی تهیه کرد که در زمینه‌های متنوعی از جمله مهندسی بافت، حامل‌های دارو، حسگرها و محرک‌ها و ... استفاده شود. با وجود کارایی مکانیکی عالی ژل‌های DN، تعداد مقالات منتشر شده در سال‌های اخیر به روشنی نشان می‌دهد که هنوز هم تحقیق و توسعه‌ی درباره‌ی هیدروژل‌های DN در مقایسه با هیدروژل‌های دیگر در مراحل اولیه قرار دارد.

استفاده کرد تا ساختار شبکه‌ای درهم نفوذ کرده ایجاد شود. با تنظیم پارامترهای ساختاری دو شبکه می‌توان به طیف گسترده‌ای از عملکرد مکانیکی ژل‌های DN رسید؛ این امر باعث می‌شود که مدول، استحکام و چقرمگی هیدروژل‌ها برای عملکرد مکانیکی در هر ماتریس کاربردی مناسب باشد. با انتخاب مواد اولیه و روش سنتز و تنظیم ساختارهای سه‌بعدی ژل‌های DN

مراجع

- Chen P., Wu R., Wang J., Liu Y., Ding C., Xu S., One-pot Preparation of Ultrastrong Double Network Hydrogels, *Polymer Research*, 19, 1-4, **2012**.
- Yang J., Shi F. K., Gong C., Xie X. M., Dual Cross-linked Networks Hydrogels with Unique Swelling Behavior and High Mechanical Strength: Based on Silica Nanoparticle and Hydrophobic Association, *Colloid and Interface Science*, 381, 107-115, **2012**.
- Bu Y., Shen H., Yang F., Yang Y., Wang X., Wu D., Construction of Tough, in Situ Forming Double-network Hydrogels with Good Biocompatibility, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 2205-2212, **2017**.
- Shi Z., Li Y., Chen X., Han H., Yang G., Double Network Bacterial Cellulose Hydrogel to Build a Biology-Device Interface, *Nanoscale*, 6, 970-977, **2014**.
- Haque M. A., Kurokawa T., Gong J. P., Super Tough Double Network Hydrogels and Their Application as Biomaterials, *Polymer*, 53, 1805-1822, **2012**.
- Gong J. P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y., Double-network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength, *Advanced Materials*, 15, 1155-1158, **2003**.
- Gong J. P., Why are Double Network Hydrogels so Tough?, *Soft Matter*, 6, 2583-2590, **2010**.
- Chen Q., Chen H., Zhu L., Zheng J., Fundamentals of Double Network Hydrogels, *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 3654-3676, **2015**.
- Nakajima T., Sato H., Zhao Y., Kawahara S., Kurokawa T., Sugahara K., Gong J. P., A Universal Molecular Stent Method to Toughen any Hydrogels Based on Double Network Concept, *Advanced Functional Materials*, 22, 4426-4432, **2012**.
- Matsuda T., Nakajima T., Fukuda Y., Hong W., Sakai T., Gong J. P., Yielding Criteria of Double Network Hydrogels, *Macromolecules*, 49, 1865-1872, **2016**.
- Zhuang Y., Yu F., Chen H., Zheng J., Ma J., Chen J., Alginate/Graphene Double-network Nanocomposite Hydrogel Beads with Low-swelling, Enhanced Mechanical Properties, and Enhanced Adsorption Capacity, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 10885-10892, **2016**.
- Chen Q., Zhu L., Zhao C., Wang Q., Zheng J., A Robust, One-pot Synthesis of Highly Mechanical and Recoverable Double Network Hydrogels Using Thermoreversible Sol-gel Polysaccharide, *Advanced Materials*, 25, 4171-4176, **2015**.
- Bakarich S. E., Beirne S., Wallace G. G., Spinks G. M., Extrusion Printing of Ionic-covalent Entanglement Hydrogels with High Toughness, *Materials Chemistry B*, 1, 4939-4946, **2013**.
- Ota T., Yoshida K., Tase T., Sato K., Tanaka M., Saito A., Furukawa H., Influence of 3D-Printing Conditions on Physical Properties of Hydrogel Objects, *Mechanical Engineering Journal*, 5, 17-00538, **2018**.
- Nakajima T., Takedomi N., Kurokawa T., Furukawa H., Gong J. P., A Facile Method for Synthesizing Free-shaped and Tough Double Network Hydrogels Using Physically Cross-linked Poly (Vinyl Alcohol) as an Internal Mold, *Polymer Chemistry*, 1, 693-697, **2010**.
- Sun J. Y., Zhao X., Illeperuma W. R., Chaudhuri O., Oh K. H., Mooney D. J., Suo Z., Highly Stretchable and Tough Hydrogels, *Nature*, 489, 133-136, **2012**.
- Li J., Suo, Z., Vlassak J. J., Stiff Strong, and Tough Hydrogels with Good Chemical Stability, *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 6708-6713, **2014**.
- Haque M. A., Kurokawa T., Kamita G., Gong J. P., Lamellar Bilayers as Reversible Sacrificial Bonds to Toughen Hydrogel: Hysteresis, Self-recovery, Fatigue Resistance, and Crack Blunting, *Macromolecules*, 44, 8916-8924, **2011**.
- Hu J., Hiwatashi K., Kurokawa T., Liang S. M., Wu Z. L., Gong J. P., Microgel-reinforced Hydrogel Films with High Mechanical Strength and Their Visible Mesoscale Fracture Structure, *Macromolecules*, 44, 7775-7781, **2011**.
- Lin S., Cao C., Wang Q., Gonzalez M., Dolbow J. E., Zhao, X., Design of Stiff, Tough and Stretchy Hydrogel Composites Via Nanoscale Hybrid Crosslinking and Macroscale Fiber Reinforcement, *Soft Matter*, 10, 7519-7527, **2014**.
- Zhu L., Xiong C. M., Tang X. F., Wang L. J., Peng K., Yang H. Y., A Double Network Hydrogel with High Mechanical Strength and Shape Memory Properties, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 31, 350-358, **2018**.
- Chen Y., Qiao S., Yu, J., Wang Y., Zhu J., Hu Z., A Novel Dual Responsive Nanocomposite Double Network Hydrogel with Good Mechanical Property, *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 186, 012042, **2018**.
- Gu Z., Huang K., Luo Y., Zhang L., Kuang T., Chen, Z., Liao G., Double Network Hydrogel for Tissue Engineering. *Wiley Interdisciplinary Reviews, Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 10, e1520, **2018**.
- Bae K. H., Wang L. S., Kurisawa M., Injectable Biodegrad-

- able Hydrogels: Progress and Challenges, *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 5371-5388, **2013**.
25. Chen H., Chen Q., Hu, R., Wang H., Newby B. M. Z., Chang Y., Zheng J., Mechanically Strong Hybrid Double Network Hydrogels with Antifouling Properties, *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 5426-5435, **2015**.
26. Ying Z., Wang Q., Xie J., Li B., Lin X., Hui S., Novel Electrically-conductive Electro-Responsive Hydrogels for Smart Actuators with a Carbon-nanotube-enriched Three-dimensional Conductive Network and a Physical-phase-type Three-dimensional interpenetrating Network, *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 4192-4205, **2020**.

پلیمرهای قالب مولکولی برای به کارگیری در روش استخراج فاز جامد: مروری بر روش‌های سنتز، پیشرفت‌های اخیر و نگاهی به آینده

سهیلا آقاجانپور، میلاد غنی*

مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده ...

مرحله آماده‌سازی نمونه، به علت عدم ایجاد گزینش پذیری مطلوب، همچنان عامل محدودکننده‌ی فرایندهای تجزیه‌ای در نظر گرفته می‌شود. پلیمرهای قالب مولکولی (Molecularly Imprinted Polymers (MIPs)، پلیمرهای سنتزی هستند که دارای انتخاب‌پذیری بالقوه و ویژه برای برخی از آنالیت‌های خاص یا گروهی از ترکیبات هستند که آن‌ها را به موادی ایده‌آل برای استفاده در فرایندهای استخراج یا جداسازی تبدیل می‌کند. در این راستا، در طول سال‌های گذشته مقالات زیادی در مورد استفاده از MIPها در کاربردهای مختلف از جمله جذب در استخراج فاز جامد، که با نام استخراج فاز جامد قالب مولکولی نامیده می‌شود، منتشر شده است. اگرچه اکثر این مقالات، توصیفی برای به کارگیری MIPهای سنتز شده برای بهبود روش استخراج هستند، ولی در خلال این توصیفات، راهکارهایی برای بهبود برخی از معایب موجود در این روش‌ها از جمله رهاسازی قالب از بستر، پیچیده بودن مراحل سنتز، زمان بر بودن مرحله ساخت جاذب و... ارائه شده است. بنابراین، در این مقاله سعی خواهد شد تا پس از ارائه خلاصه‌ای از روش سنتز این پلیمرها، پیشرفت‌های صورت گرفته برای بهبود عملکرد MIPها در روش استخراج فاز جامد و دیگر کاربردها را مورد بررسی قرار دهیم.

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای قالب مولکولی،
پلیمری شدن توده‌ای،
ریز استخراج فاز جامد،
پلیمری شدن تورم
چندمرحله‌ای

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

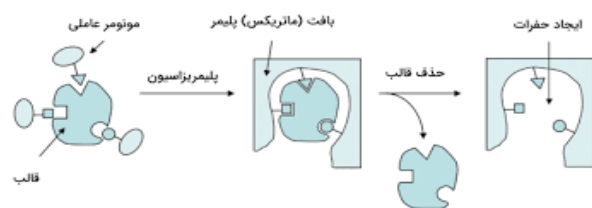
۱ مقدمه

حلال، آغازگر، روش آغازگری و مدت زمان پلیمری شدن، در ساخت پلیمرهای قالب مولکولی موثر هستند [۳]. از آنجایی که تعداد این متغیرها زیاد است، طراحی ساخت پلیمرهای قالب مولکولی فرایندی پیچیده است که در ادامه در مورد هر کدام از این متغیرها توضیح داده خواهد شد. روش ساخت پلیمرهای قالب مولکولی به طور مختصر به این صورت است که در مرحله اول مولکول هدف و منومر عاملی در یک حلال خاص، با هم مخلوط شده که در این مرحله پیوندی بین این دو مولکول برقرار می‌شود. در مرحله بعد، عامل شبکه‌ساز به محلول اضافه شده، سپس، با استفاده از روش آغازگری، فرایند پلیمری شدن، آغاز می‌شود. در این مرحله، کمپلکسی که بین مولکول هدف و منومر آلی در مرحله اول شکل گرفته بود، در شبکه پلیمری تثبیت شده، در مرحله آخر، مولکول هدف از شبکه پلیمری استخراج می‌شود و پلیمری که باقی مانده است، دارای حافظه دائمی برای مولکول هدف است. بدان معنا که اگر در مخلوطی از ترکیبات مشابه با مولکول هدف قرار بگیرد، می‌تواند آن را شناسایی و جذب کند [۴].

۲ سازوکارهای قالب‌زنی مولکولی

سازوکارهای قالب‌زنی مولکولی به طور کلی به سه روش سازوکار کووالانسی، سازوکار غیرکووالانسی و سازوکار نیمه‌کووالانسی انجام می‌شود که نوع سازوکار، بستگی به نوع برهمکنشی که بین مولکول هدف و منومر عاملی اتفاق می‌افتد، دارد. روش کووالانسی، شامل تشکیل پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر بین مولکول الگو و منومرهای مورد نظر، قبل از فرایند پلیمری شدن است. در نهایت، با اتمام فرایند پلیمری شدن، پیوندهای کووالانسی که بین مولکول قالب و منومرها ایجاد شده بود، شکسته شده، قالب مربوط، از پلیمر حذف می‌شود تا آنالیت بتواند در این جایگاه، قرار بگیرد. اگرچه این روش، به عنوان روشی مناسب و ساده برای تهیه MIP مورد استفاده قرار گرفته است، ولی به دلیل پایداری نسبتاً زیاد پیوند ایجاد شده بین مولکول الگو و منومرها، توده نسبتاً همگنی از پیوندها و گروه‌های عاملی درگیر در پیوند، ایجاد شده که در نهایت منجر به کاهش گروه‌های عاملی فعال در پلیمر می‌شود [۵]. از معایب این روش، به این نکته می‌توان اشاره کرد که در اغلب موارد، سنتز کمپلکس بین مولکول هدف و منومر عاملی، پرهزینه و دشوار است. علاوه بر آن، این روش به طور کلی، با محدودیت روبرو است، زیرا همان‌گونه که اشاره شد باید از پیوند کووالانسی استفاده شود که برگشت‌پذیر باشد که در نهایت بتوان مولکول هدف را از شبکه پلیمری، استخراج کرد. اما از آنجایی که

فناوری قالب‌زنی مولکولی (حکاکی مولکولی)، روشی آسان و در حال رشد برای ساخت پلیمرهایی است که این پلیمرها، دارای مکان‌هایی هستند که می‌توانند ترکیب معینی را شناسایی و جذب کنند. این پلیمرها دارای خاصیتی هستند که مشابه آن، در آنتی‌بادی‌ها، آنتی‌ژن‌ها و سایر ترکیباتی که شبیه به قفل و کلید عمل می‌کنند، قابل مشاهده است. با پلیمری شدن منومرها و اتصال‌دهنده‌ها در اطراف قالب مولکولی (با شکلی شبیه به آنالیت هدف) و در نهایت رهایش قالب از این بستر پلیمری، پلیمر شبکه‌ای سه‌بعدی با اتصالات عرضی ایجاد می‌شود. شکل ۱، نحوه سنتز پلیمر حکاکی شده را نشان می‌دهد [۱]. در این نوع مواد، منومرها بر اساس توانایی که در ایجاد پیوند با گونه قالب مولکولی و گروه‌های عاملی مولکول قالب دارند، انتخاب می‌شوند. پس از انجام فرایند پلیمری شدن، مولکول قالب از بستر جدا شده، جایگاه‌ها با شکل، اندازه و مکمل ترکیب هدف، بر روی بستر پلیمری ایجاد می‌شود. این جایگاه‌ها، فقط با آنالیت خاص ترکیب شده، در نهایت، برهمکنش‌ها به صورت انتخاب‌پذیر صورت می‌گیرند. پلیمرهای قالب‌مولکولی ایجاد شده، بسیار پایدار و مقاوم بوده، به طیف گسترده‌ای از pH، حلال‌ها و دما، مقاوم هستند. همچنین، از آنجایی که رفتاری شبیه به آنتی‌ژن-آنتی‌بادی از خود نشان می‌دهند، می‌توانند شکل مولکول هدف را بر روی خود حفظ کرده، در نهایت به صورت انتخاب‌پذیر و بدون محدودیت، گونه هدف را استخراج کنند. علاوه بر آن چه گفته شد، سنتز این نوع از پلیمرها بسیار ارزان و ساده بوده، می‌تواند به عنوان جایگزینی برای به کارگیری در اکثر روش‌ها مورد استفاده قرار بگیرد. این پلیمرها نسبت به همتهای زیستی خود مانند آنتی‌بادی‌ها، دارای مزایایی از جمله آسان و کم هزینه بودن آماده‌سازی، قدرت بالای مکانیکی و مقاومت در برابر فشار و دما و پایداری برای ذخیره هستند و در محیط‌های شیمیایی بدون آسیب به آن‌ها، می‌توان از آن‌ها استفاده کرد [۲]. متغیرهایی شامل مولکول هدف (مولکولی که پلیمر برای استخراج آن آماده می‌شود)، منومر عاملی، عامل شبکه‌ساز،



شکل ۱ نحوه سنتز پلیمر قالب مولکولی [۱].

تا مزایای روش کوالانسی و غیر کوالانسی را یک جا جمع کند. در این روش نیز، شکل گیری کمپلکس اولیه میان قالب و مونومر، از طریق برهمکنش های کوالانسی انجام می گیرد، اما پیوند مجدد قالب با ساختار پلیمر، از طریق برهمکنش های غیرکوالانسی است [۱۰]. به طور کلی، دو حالت متفاوت برای توصیف روش نیمه کوالانسی وجود دارد: الف) مونومر و قالب به صورت مستقیم به هم متصل شده باشند که در این روش، از استر به عنوان اتصال دهنده استفاده می شود. اولین کار در زمینه استفاده از روش نیمه کوالانسی، برای قالب گذاری پارا- فنیل آلانین اتیل استر گزارش شد. در این روش، ساختار مشابهی که دارای دو گروه پلیمرشونده بود، به وسیله ی اتصال دهنده استر به هم متصل شد و بعد از آب کافت گروه های کربوکسیلیک اسید در مکان های پیوندی پلیمر باقیمانده، با آمینو اسید توسط پیوند از نوع هیدروژنی و الکتروستاتیک پیوند برقرار می کند [۱۱]. قالب هایی مانند تستوسترون، بیس فنول آ و نیتروفلن با استر و به وسیله روش نیمه کوالانسی، قالب دار شده اند [۱۲]. ب) مونومر و قالب با استفاده از گروه میانجی به هم متصل شده باشند: برای اجتناب از ازدحام در جایگاه های پیوندی و برای این که دوباره برقراری پیوند غیرکوالانسی صورت پذیرد، روش گروه میانجی معرفی شد [۱۳]. در اولین مورد، قالب کلاسترون به وسیله کربونیل میانجی به ۴-وینیل فنل، متصل شده، موجب تولید ۴-وینیل فنیل کربنات به عنوان قالب-مونومر می شود. بعد از پلیمری شدن، کلاسترون به وسیله روش آب کافت از پلیمر خارج شده و در جایگاه پیوندی گروه فنولیک هیدروکسیل، که قادر به واکنش با کلاسترون به وسیله برقراری پیوند هیدروژنی است، باقی می ماند. گروه کربونیل نیز به صورت دی اکسیدکربن خارج شده، موجب به وجود آمدن فضای کافی بین گروه های عاملی برای برقراری پیوند هیدروژنی می شود. نشان داده شده است که پلیمر قالب مولکولی تولید شده برای کلاسترون، با استفاده از این روش، دارای عملکرد بهتری نسبت به پلیمر قالب مولکولی تولید شده به وسیله روش غیر کوالانسی است. به ویژه زمانی که به عنوان فاز ساکن در دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا استفاده می شود [۱۳].

۳ قالب گذاری با حد واسط یونی

یون های فلزی این توانایی را دارند تا با گستره وسیعی از گروه های عاملی از طریق به اشتراک گذاشتن الکترون ها (از اتم های تکی لیگاندها گرفته تا اوربیتال های غیرپوشیده ی کئوردیناسیون خارجی فلزات)، واکنش دهند و قدرت این واکنش ها می تواند در حد ضعیف، متوسط و پیوند قوی مانند

تعداد پیوندهای کوالانسی که برگشت پذیر باشد، محدود است، این روش، به طور کلی با محدودیت همراه است. علاوه بر این، چون هم تشکیل و هم تفکیک پیوند کوالانسی به کندی انجام می شود، این روش کند و زمان بر است [۶]. در روش غیرکوالانسی، کمپلکس بین مولکول هدف و مونومر عاملی، به وسیله برهمکنش های غیرکوالانسی، مثل برهمکنش های آب گریز، پیوند هیدروژنی و برهمکنش های الکترواستاتیک انجام می شود [۷]. در این روش، در ابتدا مونومرهای عاملی به خاطر همین نیروهای جاذبه (آب گریزی-آب دوستی و ...) به صورت خودتجمعی اطراف مولکول هدف تجمع کرده، کمپلکس تشکیل می دهند و بعد از پلیمری شدن، برای استخراج مولکول هدف از شبکه پلیمری، نیازی به تفکیک شیمیایی نیست و استخراج به کمک حلال انجام می شود. اولین مزیت روش قالب زنی غیرکوالانسی، آن است که نیازی به سنتز کمپلکس بین مونومر عاملی و مولکول هدف نیست و همان گونه که اشاره شد، مولکول عاملی به صورت خودتجمعی اطراف مولکول هدف قرار می گیرد و کمپلکس تشکیل می شود. مزیت دیگر، این است که مولکول هدف بسیار راحت و با شرایط ملایمی از شبکه پلیمری، استخراج می شود. علاوه بر آن، سریع بودن روش نیز، از دیگر مزایای این روش است، زیرا هم اتصال و هم آزادسازی مولکول هدف، خیلی سریع انجام می گیرد که این، برخلاف پیوند کوالانسی است. همچنین، از معایب این روش، میتوان به این نکات اشاره کرد که تشکیل کمپلکس بین مونومر عاملی و مولکول هدف، استوکیومتری مشخصی ندارد. همچنین، ایراد دیگر این روش این است که پلیمرهایی که در نهایت تولید می شوند، گزینش پذیری پایین تری دارند [۸]. به این معنا که مجموعه ای از مکان های پیوندی که همان عاملیت مولکول هدف را دارند، بر روی پلیمر ایجاد شده، اما نحوه قرارگیری آنها به گونه ای نیست که مولکول هدف بتواند درون آنها قرار بگیرد. این موضوع، باعث شده که در نهایت، گزینش پذیری پلیمر تولید شده، پایین تر باشد. به طور کلی، از بین دو روش کوالانسی و غیرکوالانسی، روش قالب گیری غیرکوالانسی به دلایل زیر، بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است و برای گستره وسیع تری از مولکول های هدف، از آن استفاده شده است: این روش آسان تر انجام می گیرد، خارج کردن مولکول هدف، آسان تر بوده، انواع بیشتری از مونومرهای عاملی را می توان برای مکان های پیوندی استفاده کرد [۹]. این روش، به دلیل سادگی و در دسترس بودن تجاری مونومرهای مختلف که قادر به ایجاد پیوند با تقریباً هر نوع الگو هستند، تا حد زیادی برای آماده سازی MIPها مورد استفاده قرار می گیرد [۷]. روش نیمه کوالانسی، تلاش می کند

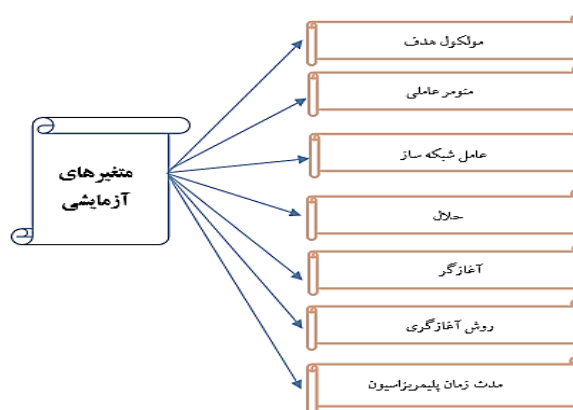
نخواهد گرفت [۱۵].

یکی از انتخاب‌های مهم دیگر در فرایند قالب‌زنی مولکولی، انتخاب دقیق منومر عاملی است. چون منومر عاملی مسئول برهمکنش در مکان‌های پیوندی است، از این رو بسیار اهمیت دارد. بنابراین انتخاب درست این مولکول بسیار مهم است تا پلیمری که در نهایت شکل می‌گیرد، دارای گزینش‌پذیری بالایی باشد. در فرایند قالب‌زنی کوالانسی، منومر عاملی و مولکول هدف، بر اساس نسبت استوکیومتری با هم پیوند برقرار می‌کنند، ولی در قالب‌زنی غیرکوالانسی، نسبت بهینه مولکول هدف و منومر عاملی، به صورت تجربی به دست می‌آید. به این ترتیب که ابتدا چند نسبت انتخاب‌شده، برای هرکدام از نسبت‌ها، پلیمری سنتز شده، پلیمرهای حاصل، مورد ارزیابی قرار می‌گیرند، سپس از بین آن‌ها، پلیمری که دارای بالاترین کارایی بوده است، به عنوان نسبت بهینه انتخاب شده، بعد از آن، با این نسبت، فرایند قالب‌زنی انجام می‌گیرد. آکریلیک‌اسید و متا‌اکریلیک‌اسید، دو مورد از مهم‌ترین منومرهای عاملی در قالب‌زنی غیرکوالانسی است. یکی دیگر از انتخاب‌های مهم در فرایند قالب‌زنی، انتخاب عامل شبکه‌ساز است. زیرا، نوع عامل شبکه‌سازی که مورد استفاده قرار می‌گیرد و نیز مقدار آن، بر روی گزینش‌پذیری پلیمر نهایی موثر است. عامل شبکه‌ساز در پلیمر قالب‌مولکولی، سه وظیفه عمده را برعهده دارد که عبارتند از: ۱) مورفولوژی شبکه پلیمری را کنترل می‌کند، ۲) مکان‌های پیوندی قالب‌زنی شده را در شبکه پلیمری کاملاً تثبیت می‌کند و ۳) پایداری برای شبکه پلیمری به وجود می‌آورد. اگر از درصد بالای شبکه‌سازی در فرایند قالب‌زنی استفاده شود، این کار باعث شده که شکل و عاملیت مکانیکی حفرات بعد از حذف مولکول هدف به طور کامل حفظ شده، آن مکان بتواند مجدداً مولکول هدف را به درستی شناسایی کرده، جذب خود کند. دی‌ونیل‌بنزن و اتیلن‌گلیکول دی‌متا‌اکریلات، از مهم‌ترین و پرکاربردترین عوامل شبکه‌ساز هستند. عامل مهم دیگری که باید مورد بررسی قرار گیرند، حلال است. حلال نقش مهمی در شکل‌گیری ساختار متخلخل پلیمرهای قالب‌مولکولی دارد. در واقع، حلالی که مورد استفاده قرار می‌گیرد، میزان قدرت برهمکنش‌های غیرکوالانسی را تعیین می‌کند و از طرف دیگر، بر روی مورفولوژی پلیمر هم موثر است. حلال باید ویژگی‌های شاخصی داشته باشد که برخی از ویژگی‌های مهم آن عبارتند از: حلال باید بتواند اجزای پلیمر، از جمله مولکول هدف، منومر عاملی، عامل شبکه‌ساز و آغازگر را کاملاً در خود حل کند. علاوه بر آن، این ترکیب باید بتواند حفرات بزرگی در پلیمر ایجاد کند. همچنین، حلال باید قطبیت نسبتاً کمی داشته باشد.

پیوندهای کوالانسی که بسته به فلز، تغییر می‌کند، باشد. در نتیجه، عدد کئوردیناسیون فلز، به عنوان وسیله‌ای مناسب برای تشکیل پیوند بین قالب و منومر عاملی در ساختن پلیمرهای قالب‌مولکولی به کار برده می‌شود. کمپلکسی که برای قالب‌دار کردن استفاده می‌شود، در حالت عمومی شامل لیگاند دارای توانایی پلیمرشدن برای تشکیل کمپلکس، با یون فلزی (عموماً یون‌های فلزات واسطه که با تغییر عدد کئوردیناسیون به قالب متصل می‌شوند)، است. این روش، در ابتدا توسط فوجی ابداع و در قالب‌گذاری آمینواسیدها به کار گرفته شد [۱۴].

۴ اجزای موثر در تهیه پلیمرهای قالب مولکولی

در تهیه پلیمرهای قالب مولکولی، متغیرهای آزمایشی فراوانی دخیل هستند که کنترل آن‌ها، به شدت در کاربرد پلیمرهای ایجاد شده موثر است. در همه فرایندهای قالب‌زنی مولکولی، مولکول هدف در مرکز توجه قرار دارد. چون آرایش گروه‌های عاملی و نحوه قرار گرفتن آن‌ها به ساختار مولکول هدف بستگی دارد. نمی‌توان از همه مولکول‌ها به عنوان مولکول هدف استفاده کرد، بلکه این مولکول باید دارای سه ویژگی باشد تا بتواند در فرایند قالب‌زنی شرکت کند. اولین ویژگی آن است که این مولکول باید فاقد عاملی باشد که به صورت بالقوه برای پلیمری شدن، بازدارندگی ایجاد کرده، یا آن را کند کند. ویژگی دیگر، آن است که مولکول هدف باید در معرض دماهای بالا یا تابش نور فرابنفش پایدار باشد، چون به این شرایط برای انجام فرایند پلیمری شدن نیاز داشته، در صورتی که مولکول تحت این شرایط پایدار نباشد، تخریب شده، در فرایند قالب‌زنی، تداخل به وجود می‌آورد. در نهایت، مولکول هدف باید فاقد گروه‌های قابل پلیمری شدن باشد، چون در غیر این صورت وارد فرایند پلیمری شدن شده، مکان‌های پیوندی که مدنظر است، شکل



شکل ۲ متغیرهای آزمایشی موثر در تهیه پلیمرهای قالب مولکولی [۱۵].

آسان تر می‌کند. با به کارگیری این روش، پلیمرها با ظرفیت اتصال بالا و انتخاب پذیری مناسب برای آنالیت‌های مختلف به دست می‌آیند. شایان گفتن است که این رویکرد، نسبتاً جدید بوده، بنابراین قبل از همه‌گیر شدن، هنوز هم لازم است که بهترین پلیمرها (همچنین برای بدترین پلیمرها مطلوب است) برای تأیید درستی پیش‌بینی محاسباتی، آماده و ارزیابی شوند [۱۹].

۵-۲ حک کردن ترکیبی

یکی از بهترین رویکردها برای بررسی اثر همزمان این متغیرها و بهبود روش ساخت پلیمر، روش ترکیبی است که اولین بار به صورت مستقل توسط دو دانشمند به نام‌های Takeuchi و Sellergren ارائه شد. در این روش، ابتدا در تعدادی ظرف بسیار کوچک به نام ویال‌های HPLC، تعداد نسبتاً زیادی از پلیمرهای حاوی قالب‌های مختلف سنتز شده، سپس این پلیمرهای کوچک که با نام mini-MIPs نام گذاری می‌شوند، برای مدت زمان نسبتاً طولانی در درون حلالی مناسب قرار گرفته تا قالب‌های مورد استفاده، خارج شود و در نهایت، این مولکول‌های قالب‌سازی شده، اندازه‌گیری می‌شوند. بر مبنای میزان قالب رهاسازی شده و اندازه‌گیری دقیق آن، می‌توان بهترین پلیمر را انتخاب کرد. این رویکرد یکی از بهترین و سریع‌ترین راهبردها برای دستیابی به بهترین پلیمر قالب مولکولی برای استخراج انتخاب پذیر برخی از گونه‌ها از جمله تریازین‌ها و علف‌کش‌های سولفونیل‌اوره است [۱۹]. انتخاب فرمول‌بندی بهینه را می‌توان با استفاده از طراحی‌های تجربی یا روش‌های تحلیل چند متغیره، انجام داد که این امر منجر به کاهش تعداد متغیرها و نیز شناسایی و تحلیل عوامل اصلی موثر بر خواص MIPs می‌شود. با این حال، با وجود مزایای ذکر شده، یکی از اشکالات اصلی موجود در این روش، محدودیت در شناسایی مولکول‌های قالب‌رهاسازنده، در نهایت اندازه‌گیری دقیق آن‌ها است. به منظور پیشرفت این روش، روشی موازی توسط Pérez-Moral و همکاران، ارائه شد. این روش (که کاربرد فراوانی نیز یافته است)، بر پایه تهیه مقادیر بسیار کم MIP توسط تعلیق‌های از فلوروکربن‌ها و در درون کارت‌تریج SPE به صورت درجا است. تمامی مراحل سنتز، صاف کردن، شست‌وشو و در نهایت حذف مولکول قالب از بستر پلیمری، همگی هم‌زمان با هم و در درون یک کارت‌تریج صورت می‌گیرد [۱۹].

۶ راهبردهای پلیمری شدن

به طور کلی هفت روش برای سنتز پلیمرهای قالب مولکولی شناخته شده است که در ادامه به آن‌ها پرداخته خواهد شد.

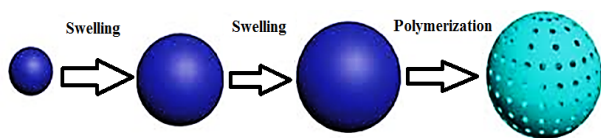
اگر حلال، قطبیت بالایی داشته باشد، در فرایند شکل‌گیری کمپلکس، بین مولکول هدف و مونومر عاملی، تداخل ایجاد می‌کند. آغازگر معمولاً به مقدار نسبتاً کمی نسبت به مونومر عاملی استفاده می‌شود. از روش‌های مختلفی برای تجزیه آغازگر می‌توان استفاده کرد تا فرایند پلیمری شدن آغاز شود که این روش‌ها عبارتند از روش گرمایی، روش نوری، روش شیمیایی و روش الکتروشیمیایی. به طور مثال می‌توان به محلول، گرما اعمال کرد یا آن را در معرض تابش نور فرابنفش قرار داد تا آغازگر تجزیه شده، فرایند پلیمری شدن آغاز شود. پر کاربردترین آغازگرها در فرایند قالب‌زنی غیرکوالانسی، آزوبیس ایزو بوتیرونیتریل و بنزول پروکسید است [۱۶].

۵ راهکارهای ساخت و بهینه‌سازی فرمول‌بندی MIP

همانطور که اشاره شد، روش سنتز بر پایه روش غیرکوالانسی، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش بسیار ساده بوده، می‌تواند برای اکثر ترکیبات هدف و قالب‌های مختلف نیز استفاده شود. متغیرهای متعددی مانند نوع و مقدار مونومر یا ماهیت عامل شبکه‌ای‌کننده و همچنین حلال در فرایند ساخت این پلیمرها وجود دارند که بر ویژگی‌های نهایی مواد به دست آمده، از نظر ظرفیت جذب، میل ترکیبی و انتخاب پذیری آنالیت‌های هدف، تأثیر می‌گذارند. بنابراین، به دست آوردن MIP بهینه برای به کارگیری در روش استخراج فاز جامد، ممکن است چندین هفته طول بکشد تا آزمون و خطا صورت گرفته، در نهایت فرمول‌بندی‌های مناسب به دست آید. به منظور افزایش سرعت عمل ساخت MIP، استفاده از برخی فرمول‌های استاندارد خاص (برای مثال الگوی نسبت مولی ۱:۴:۲۰ از قالب: مونومر: اتصال‌دهنده) [۱۷] بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال، تلاش‌های زیادی برای بهینه‌سازی فرمول‌بندی MIP و ارائه روشی ساده، سریع و منطقی برای به دست آوردن MIP‌های مطلوب با بهبود قابلیت شناسایی مولکول خاص، پیشنهاد شده است که در ادامه به آن می‌پردازیم.

۵-۱ رویکرد محاسباتی

این روش، از نرم‌افزار مدل‌سازی مولکولی برای طراحی و نمایش کتابخانه مجازی از مونومرها در برابر الگوی مورد نظر استفاده می‌کند. از طریق این روش، می‌توان انرژی‌های پیوندی بین مونومرها و مولکول قالب مولکولی را محاسبه و در نهایت موقعیت‌های مناسب برای برهمکنش بین الگو-مونومر را پیش‌بینی کرد که انتخاب بهترین میزان مونومر مورد نیاز را



شکل ۳ روش پلیمری شدن تورم چندمرحله‌ای [۱۸].

پایه تورم هسته‌های اولیه (مانند ذرات لاتکس پلی‌استایرن) با استفاده از میکروامولسیون حلال فعال‌کننده اولیه با وزن مولکولی پایین (به‌عنوان مثال دی‌بوتیل فتالات) در آب حاوی سدیم دودسیل سولفات (به‌عنوان پایدار کننده)، و در حضور آغازگر است. زمانی که این امولسیون‌ها بر روی ذرات اولیه جذب شدند، این ماده به ظرف دیگری که حاوی اتصال‌دهنده عرضی، پروژن، منومرها و مولکول قالب است، اضافه می‌شود. در نهایت به این مخلوط، پلی‌وینیل‌الکل نیز اضافه می‌کنند تا باعث بهبود فرایند پلیمری شدن شود. این مخلوط به مدت چند ساعت همزده می‌شود تا این قطرات بر روی بستر اولیه جذب شوند. در نهایت، گاز بی‌اثری به محلول دمیده شده و در نتیجه فرایند پلیمری شدن، انجام می‌شود. پلیمری شدن رسوب به‌عنوان راهکاری ساده و آسان برای تهیه MIP با بازده بالا پیشنهاد شده است. این روش، شامل انجام فرایند پلیمری شدن در مقدار زیادی از حلال مناسب است و با موفقیت برای آماده‌سازی بسترهای حکاکی مولکولی برای استفاده در روش‌های رادیومتری، الکتروفورز موئین و SPE به کار گرفته شده است. با این حال، به نظر می‌رسد که این روش برای هر ترکیب پلیمری کننده قابل اجرا نیست [۱۸]. فرایند انجام این روش، در شکل ۳ نشان داده شده است.

۳-۶ روش پلیمری شدن تعلیقی

این روش، توسط مایز و در سال ۱۹۹۶ پیشنهاد شد. در این روش، مخلوط پلیمری شدن به‌صورت قطراتی در مایعاتی مانند آب یا پرفلوروکربن حاوی ماده فعال سطحی معلق می‌شود، پلیمری شدن در این قطره‌ها با سازوکار رادیکال آزاد انجام می‌شود. در واقع، هر کدام از این قطرات، شبیه راکتور عمل می‌کند و حصول ذرات پلیمری با توجه به حجم قطرات، مورد انتظار است. با استفاده از این روش، ذرات پلیمری با توزیع اندازه در گستره ۵ تا ۵۰ میکرومتر قابل سنتز بوده که به مقدار ماده فعال سطحی استفاده شده و سرعت هم زدن وابسته است. این روش نیز ترکیبات کروی را ایجاد می‌کند. علاوه بر آن، این روش برای حذف مزاحمت‌ها به کار می‌رود [۲۱].

۶-۱ روش پلیمری شدن توده‌ای

این روش، شناخته‌شده‌ترین روش در تهیه پلیمرهای قالب‌مولکولی است. انجام این روش، به مهارت خاص و تجهیزات پیشرفته‌ای نیاز ندارد و خیلی ساده و سریع و راحت انجام می‌گیرد. روش انجام کار به این صورت است که ابتدا مولکول هدف، منومر عاملی، عامل شبکه‌ساز و آغازگر در حلال مناسب، حل شده، سپس به مخلوط واکنش، گاز نیتروژن دمیده می‌شود. علت دمیدن گاز نیتروژن، این است که حضور گاز اکسیژن در مخلوط واکنش باعث شده که در فرایند پلیمری شدن و تجزیه آغازگر، تداخل ایجاد شود. به همین دلیل، معمولاً گازی خنثی مانند نیتروژن یا آرگون را به مخلوط وارد می‌کنند تا اکسیژن محلول در آن به‌طور کامل خارج شده، سپس ظرف واکنش را به‌طور کامل، آب‌بندی کرده، در مرحله بعد با کمک حرارت یا تابش نور فرابنفش، فرایند پلیمری شدن آغاز می‌شود. بعد از انجام پلیمری شدن، توده جامد پلیمری به دست می‌آید که باید به‌صورت دستی کاملاً خرد شود. بعد از خرد کردن پلیمر، الک و دانه‌بندی انجام شده تا ذرات ریزتر و یکنواخت‌تری به دست آید. در نهایت هم به کمک شست‌وشو با حلال، استخراج مولکول هدف انجام می‌شود. با اینکه این روش، سریع و آسان است، ولی دارای اشکالاتی است. ذراتی که به دست می‌آیند، شکل و اندازه نامنظم دارند. همچنین، مراحل خرد کردن و دانه‌بندی، کار را دشوارتر کرده، علاوه بر آن، در حین فرایند خرد کردن، تعدادی از مکان‌های پیوندی هم تخریب می‌شوند که این موضوع باعث شده ظرفیت جذب پلیمر در نهایت، کاهش پیدا کند [۲۰].

۶-۲ روش پلیمری شدن تورم چندمرحله‌ای

این روش به‌طور گسترده توسط گروه Haginaka's برای سنتز بسترهای حاوی پلیمرهای قالب‌مولکولی حکاکی شده با استفاده از قالب‌های مختلف به کار گرفته شده است. همچنین، در این زمینه سعی شده تا از لایه‌هایی با خاصیت آب‌دوست نیز در ساختار MIP استفاده شود که استخراج انتخابی آنالیت‌ها از نمونه‌های پیچیده را بهبود می‌بخشد. اگرچه این روش به احتمال زیاد یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای سنتز پلیمرهای قالب‌مولکولی با بازدهی بالا است، اما یکی از پر زحمت‌ترین روش‌ها نیز محسوب می‌شود. در این روش، برخلاف روش قبل، تعدادی ذرات کروی و یکنواخت به دست می‌آید. اما روش انجام کار و شرایطی که برای واکنش نیاز است، نسبتاً پیچیده است. همچنین، ذراتی هم که به دست می‌آیند، گزینش‌پذیری راضی‌کننده‌ای ندارند. روش تورم چندمرحله‌ای، اساساً بر

پلیمری شدن رادیکال آزاد ناهمگن محسوب می‌شود، مونومر نسبتاً آب‌گریز در آب با استفاده از یک امولسیون‌کننده روغن در آب، امولسیون می‌شود و در ادامه، واکنش شروع در حضور آغازگر محلول در آب (مانند سدیم پرسولفات (NaPS)) یا آغازگر محلول در روغن (مانند ۲ و ۲' -آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN)) رخ می‌دهد. این فرایند پلیمری شدن، نخستین بار در اوایل سال ۱۹۳۰ میلادی تجاری شد. برخی از مونومرهای مورد استفاده برای ساخت پلیمرهای امولسیونی عبارتند از اتیلن، بوتادی‌ان، استایرن، اکریلونیتریل، مونومرهای اکریلات استر و متاکریلات استر، وینیل استات و وینیل کلرید [۲۳].

۶-۶ روش پلیمری شدن مینی امولسیون

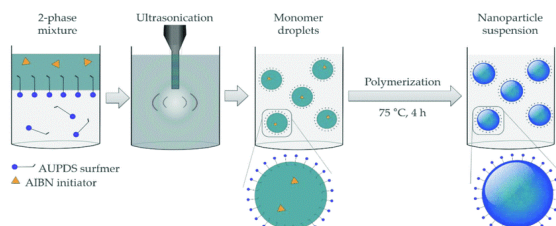
در این روش نیز ذراتی در حد ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر تولید شده که این ذرات نسبتاً به ذرات ایجاد شده در پلیمری شدن رسوبی، میل ترکیبی پایین‌تری دارند. همین‌طور مراحل انجام کار نیز دشوار و طولانی است. روش انجام این فرایند در شکل ۵، آورده شده است.

۶-۷ روش پلیمری شدن هسته-پوسته

در این روش ابتدا ذرات پلیمری قالب مولکولی سنتز شده، سپس یک لایه از آن‌ها بر روی سطح نانوذره از جنس سیلیکا یا پلیمر که از قبل ساخته شده است، قرار گرفته، ذراتی که به دست می‌آید، در نهایت قطری بین ۰/۰۵ تا ۲ میکرومتر دارند. این روش برای سنتز نانوذرات پلیمری قالب مولکولی با اندازه کنترل شده، استفاده می‌شود.

۷ کاربردهای پلیمرهای قالب مولکولی

با توجه به انتخاب پذیری ذاتی MIP، علاقه روبه‌رشدی در زمینه سنتز و به‌کارگیری این ترکیبات، ایجاد شده، به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. اکثر مقالات مرتبط با استخراج فاز جامد بر پایه قالب مولکولی که به‌تازگی منتشر شده‌اند، استفاده از قالب‌های مختلف را برای کاربردهای مختلف توصیف می‌کنند و تنها تعداد کمی از آن‌ها، جایگزین‌های جدیدی را برای به حداقل رساندن معایب ذاتی آماده‌سازی و استفاده از



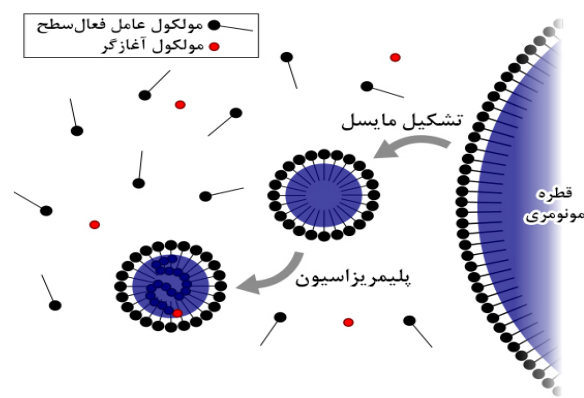
شکل ۵ روش انجام فرایند پلیمری شدن مینی امولسیون [۱].

۶-۴ روش پلیمری شدن رسوبی

این روش، برای اولین بار در سال ۱۹۹۹ و برای تولید نانوذرات پلیمری قالب مولکولی ارائه شد. در این روش، ابتدا اجزای پلیمر در حلال حل شده، سپس به مخلوط واکنش گاز نیتروژن دمیده شده، در مرحله سوم با اعمال حرارت یا تابش نور فرابنفش، پلیمری شدن آغاز می‌شود. اما در این روش، برخلاف روش پلیمری شدن توده‌ای، به جای توده جامد از پلیمر، پودری از ذرات پلیمری به دست می‌آید که باید با استفاده از سانتریفوژ، از حلال جدا شود. در نتیجه، نیازی به مراحل خرد کردن و دانه‌بندی پلیمر وجود ندارد و فقط به کمک شست‌وشو با حلال، استخراج مولکول هدف، انجام می‌گیرد. این روش، نسبت به سایر روش‌ها دارای مزایای زیادی است. از جمله این‌که انجام آن، آسان‌تر بوده، بازدهی بالاتری دارد، نیاز به زمان کمتری برای انجام کار دارد، نیاز به مراحل خرد کردن و دانه‌بندی ندارد و همین‌طور ذراتی که در نهایت تولید می‌شود، توانایی شناخت مولکولی بالاتری دارند. ذرات کاملاً کروی بوده، توزیع اندازه آنها کاملاً یکنواخت است [۲۲].

۶-۵ پلیمری شدن امولسیونی

در این روش، مقدار ماده فعال سطحی استفاده شده نسبت به روش تعلیقی بیشتر بوده، منجر به تشکیل مایسل می‌شود. آغازگرهای به کار رفته در این روش، محلول در آبند و قادرند ذرات پخش شده در محلول و خارج از میسل‌های تشکیل شده را پلیمری کنند. با پیشرفت پلیمری شدن این قطرات، ذرات دیگر، به تدریج از مایسل خارج شده، پلیمری می‌شوند. اندازه ذرات تشکیل شده در حدود ۰/۰۵ تا ۲ میکرومتر است و توزیع همگنی به وجود می‌آید. روش انجام این فرایند در شکل ۴ آورده شده است. در پلیمری شدن امولسیونی (که فرایند



شکل ۴ روش انجام پلیمری شدن امولسیونی [۲۳].

امکان بازیابی نمونه‌ها و کارای بالای ستون، از مزایای این روش بود [۲۵]. سنتز بستر فلورسانس فاز جامد جدید با خاصیت جذب ویژه برای رودامین (RB) یا سولفامتوکسازول (SMX) با قرار دادن MIPها در هیدروژل شکل‌پذیر آماده‌شده توسط پلی‌وینیل الکل (PVA)، برای غربالگری انتخابی برخی ترکیبات مضر در مواد غذایی، مطالعه شد. در اینجا، MIPs همراه با استخراج فاز جامد (SPE) و به دنبال آن تشخیص فلورسانس مستقیم در محیط استخراج مشابه، برای غربالگری انتخابی سریع در محل، بدون آماده‌سازی نمونه پیشنهاد شد. این روش پیشنهادی، در زمان کوتاه ۵ دقیقه و با حساسیت و تکرارپذیری بالا به‌عنوان پروتکل غربال‌گری سریع و در محل بسیار امیدوار کننده است. یکی از مسائلی که در حال حاضر، در حال ظهور است وجود آلاینده‌های پرخطر در فاضلاب‌های محیطی مثل وجود ترکیبات خطرناک دارویی یا سموم کشاورزی، از جمله کاربامازپین در فاضلاب محیطی است. شناسایی و حذف بقایای سموم دفع آفات که برای مبارزه با کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند بسیار حائز اهمیت است. مطالعه حذف فارچ‌کش دی‌تیوکربامات از فاز مایع، که مثالی از فنون حذف آلاینده‌های خطرناک از محیط پیرامون ما است؛ از جمله کاربردهای MIP برای حذف آلاینده‌ها است [۲۶]. یکی از کاربردهای بسیار وسیع پلیمرهای قالب‌مولکولی، استفاده از آن‌ها به‌عنوان فاز ساکن در سوانگاری است. ستون‌های سوانگاری که از پلیمرهای قالب‌مولکولی در آن‌ها استفاده شده است، نتایج بسیار خوبی را از خود نشان داده‌اند. در اکثر روش‌های استخراج SPE، در ابتدا پلیمرهای قالب‌مولکولی که برای گونه مورد نظر سنتز شده، به‌عنوان فاز ساکن در داخل ستون قرار گرفته، سپس محلولی که حاوی گونه مورد نظر است، وارد ستون می‌شود. از آنجایی که این گونه، تمایل به ترکیب با پلیمرهای قالب‌مولکولی دارد، با آن‌ها برهم‌کنش برقرار کرده، بقیه محلول از پایین ستون، خارج می‌شود.

۷-۲ حسگرها

در حسگرهای زیستی، از مولکول‌های زیستی مانند آنزیم، آنتی‌بادی، پروتیین، گیرنده‌ها و... استفاده می‌شود. همانطور که قبلاً هم اشاره شد، این مولکول‌های زیستی قادرند مولکول خاصی را شناسایی و جذب کنند. به همین خاطر است که از آن‌ها به‌عنوان عنصر تشخیص در حسگرهای زیستی، استفاده می‌شود. اما امروزه محققان، پلیمرهای قالب‌مولکولی را جایگزین این مولکول‌های زیستی کرده‌اند. از آنجایی که پلیمرهای قالب‌مولکولی به‌عنوان همتای این مولکول‌های

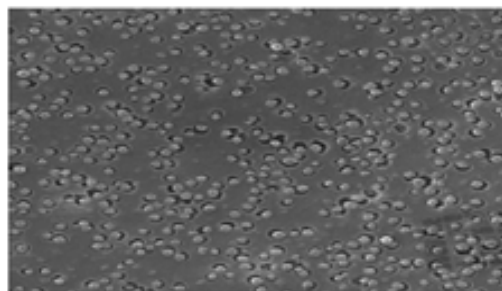
MIPها پیشنهاد می‌کنند. پلیمرهای قالب‌مولکولی از آنجایی که نسبت به سایر جاذب‌ها، مزایای بسیار زیادی دارند و کارایی بسیار بهتری هم از خود نشان داده‌اند، در زمینه‌های مختلفی از آنها استفاده می‌شود که در این قسمت به بررسی برخی از آن کاربردها پرداخته خواهد شد.

۷-۱ استخراج فاز جامد برپایه پلیمر قالب‌مولکولی

امروزه استفاده از پلیمرهای قالب‌مولکولی در استخراج فاز جامد که استخراج فاز جامد قالب‌مولکولی نیز نامیده می‌شود، پیشرفته‌ترین کاربرد فنی MIP است. استفاده از MIPها به‌عنوان مواد جاذب انتخابی، امکان انجام یک مرحله پاک‌سازی نمونه را پیش از تعیین نهایی غلظت، فراهم می‌آورد. زمانی که نمونه دارای بافت پیچیده است و حضور عوامل تداخل‌کننده در آن، می‌تواند کار با دستگاه‌های سوانگاری (کروماتوگرافی) را مختل کند، وجود روش آماده‌سازی نمونه، مبتنی بر جاذب انتخاب‌پذیر که بتواند فقط با گونه مورد نظر پیوند برقرار کند، مورد توجه ویژه‌ای قرار خواهد گرفت. اگر چه روش SPE یکی از پرکاربردترین روش‌ها بوده است، با این حال، ضعف بزرگ روش SPE انتخاب‌پذیری پایین و در نتیجه بازدهی کم در استخراج نمونه و در نهایت، حد تشخیص پایین در تجزیه و تحلیل نمونه است. به همین دلیل، گرایش به سمت روش‌های نوین همچون پلیمرهای قالب‌مولکولی، گسترش پیدا کرده است. این روش، با طراحی دقیق قالب چه توسط مدل‌سازی مولکولی و چه با طراحی تجربی یا روش‌های غربالگری طراحی حفره‌ها، صورت می‌گیرد. امروزه، کاربرد این روش بسیار گسترش یافته است. به‌عنوان مثال، سنتز جاذب پلیمری قالب‌مولکولی به‌منظور استخراج انتخابی علف‌کش‌ها از نمونه‌های زیستی [۲۴] در سال‌های اخیر، مورد استقبال قرار گرفته است. ترکیب کردن دستگاه سوانگاری مایع با SPE-MIPs برای تعیین مقدار آنالیت یا آلاینده مدنظر در غذا یا دارو از دیگر نوآوری‌ها در این زمینه بوده که بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. در مطالعه‌ای، روش استخراج فاز جامد پلیمری قالب‌مولکولی با ترکیب سوانگاری مایع با کارایی بالا برای تعیین باقیمانده‌های داروهای تتراسایکلین در غذا توسعه داده شد. پلیمر با استفاده از کلروتتراسایکلین به‌عنوان مولکول قالب، متاکریلیک اسید به‌عنوان مونومر عاملی در نسبت الگو / مونومر ۴:۱ سنتز شد. ستون استخراج فاز جامد تهیه شده، قادر به استخراج چهار نوع از تتراسایکلین‌ها به‌طور همزمان با ظرفیت‌های جذب بالا (۳۵۶۰-۴۷۰۰ نانو گرم) و بازیابی بالا (۸۷ درصد) و قادر به استفاده مجدد برای حداقل سی مرتبه بود. حد تشخیص پایین و

۸ نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

پلیمرهای قالب مولکولی، نشان‌دهنده رده جدیدی از موادی هستند که به‌صورت مصنوعی تولید شده و دارای جایگاه‌های شناسایی اختصاصی هستند. استفاده از MIPها در آماده‌سازی نمونه، پیشرفت عظیمی در طول سال‌های گذشته داشته‌است. اگرچه برخی از معایب برای این روش گزارش شده‌اند، ولی در حال حاضر پیشرفت‌های چشم‌گیری رخ داده که منجر به ارائه روش‌هایی برای به‌حداقل رساندن این معایب و بهبود عملکرد ابزارهای حاوی MIP شده‌است. به‌عنوان ابزار انتخابی، عملکرد اختصاصی در شناسایی مولکول‌های هدف، راحتی آماده‌سازی و ارزان بودن تهیه پلیمرهای قالب مولکولی، موجب استفاده روزافزون از آن‌ها در روش‌های جداسازی مانند غشاهای زیست‌حسگرها و فنون تجزیه‌ای استخراج فاز جامد، سوانگاری مایع با عملکرد بالا، سوانگاری الکتروفورز و غیره شده‌است. تهیه و تولید پلیمرهایی با عملکرد بالا برای شناسایی اختصاصی مولکول‌های هدف، نیازمند مطالعه در مورد اجزا و روش‌های به‌کار گرفته شده برای تولید، شناسایی و به‌کارگیری این مواد سنتزی است. در حال حاضر، کارتریج‌های تجاری حاوی MIPها برای استخراج برخی از ترکیبات از قبیل حلقه بوتترول، تریازین و ریوفلاوین در دسترس هستند و برخی از شرکت‌ها سنتز سفارشی MIPها را برای SPE ارائه می‌دهند، که باعث تسهیل اجرای این روش در آزمایشگاه‌ها خواهد شد. در این زمینه، سنتز و ارائه MIP که به‌طور مستقیم به سامانه تشخیص متصل شود، هنوز در مراحل ابتدایی آزمایش است. در این روش، استخراج، پیش‌تغلیظ، جداسازی و شناسایی گونه‌های هدف هم‌زمان با هم روی می‌دهد.



شکل ۶ تصویری از غشای ایجاد شده با روش قالب‌زنی مولکولی.

زیستی، پایداری بالاتری دارند، خواص شیمیایی-حرارتی مناسب‌تری را از خود نشان می‌دهند، گزینش‌پذیری بالاتری دارند و قیمت تمام شده آنها پایین‌تر است؛ می‌تواند به‌عنوان جایگزینی مناسب و ایده‌آل به‌عنوان عنصر تشخیصی برای حسگرها باشند [۲۷].

۳-۲-۳ جداسازی غشایی

یکی از پرکاربردترین و مهم‌ترین فرایندها در صنایع مختلف، فرایند جداسازی است. بسیاری از مشکلاتی که در فرایندهای جداسازی وجود دارد با غشاهای موجود، قابل حل نیست. به‌همین دلیل، محققان از فن قالب‌زنی در فرایندهای غشایی هم استفاده کرده‌اند. به این ترتیب که آن‌ها، مکان‌های پیوندی یا مکان‌های شناخت مولکولی خاصی را در غشاهای ایجاد کردند که این مکان‌ها قادرند به‌صورت گزینشی، مولکول خاص را شناسایی و جداسازی کنند. این غشاهای دارای گزینش‌پذیری بالایی هستند، برای جداسازی ترکیباتی مثل مواد سمی، داروها و مولکول‌های زیستی پیچیده، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۵].

مراجع

1. BelBruno J.J., Molecularly Imprinted Polymers, *Chemical Review*, 119, 94-119, **2019**.
2. Cristian C.V., Leidy T.S., Germán A.V., Shakeel A., Tomy J.G., Molecularly Imprinted Polymers for Food Applications: A Review, *Trends in Food Science & Technology*, 111, 642-669, **2021**.
3. Zhao Q., Ma C., Liu J., Chen Z., Zhao H., Li B., Synthesis of Magnetic Covalent Organic Framework Molecularly Imprinted Polymers at Room Temperature: A Novel Imprinted Strategy for Thermo-sensitive Substance, *Talanta*, 225, 121958, **2021**.
4. Ramanavicius S., Jagminas A., Ramanavicius A., Advances in Molecularly Imprinted Polymers Based Affinity Sensors (Review), *Polymers*, 13, 974-985, **2021**.
5. Wulff G., Vesper R., Grobe M., Sarahan, A., An Enzyme-analogue Built Polymer, on the Synthesis of Polymers Containing Chiral Cavities and Their Use for the Resolution of Racemates. *Makromolekular Chemistry*, 178, 2799-2816, **1977**.
6. Cui Y., He Z., Xu Y., Su Y., Ding L., Li Y., Fabrication of Molecularly Imprinted Polymers with Tunable Adsorption Capability based on Solvent-responsive Cross-linker, *Chemical Engineering Journal*, 405, 126608, **2021**.
7. Arshady R., Mosbach K., Synthesis of Substrate-selective Polymers by Host-guest Polymerization. *Makromolekular Chemistry*, 182, 687-692, **1981**.
8. Lamaoui A., Palacios-Santander J.M., Amin A., Cubillana-Aguiler L., Molecularly Imprinted Polymers Based on Polydopamine: Assessment of Non-specific Adsorption, *Microchemical Journal*, 164, 106043, **2021**.
9. Yano K., Nakagiri T., Takeuchi T., Matsui J., Ikebukuro K., Karube I., Stereoselective Recognition of Dipeptide Derivatives in Molecularly Imprinted Polymers Which Incorporate an L-valine Derivative as a Novel Functional Monomer, *Analytical Chimica Acta*, 357, 91-98, **1997**.
10. Umpleby R.J., Bode M., Shimizu K.D., Measurement of the Continuous Distribution of Binding Sites in Molecularly Imprinted Polymers, *Analyst*, 125, 1261-1265, **2000**.
11. Sellergren B., Andersson L., Molecular Recognition in Macroporous Polymers Prepared by a Substrate-analog Imprinting Strategy, *Journal of Organic Chemistry*, 55, 3381-3383, **1990**.
12. Caro E., Masque' N., Marce' R.M., Borrull F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C., Non-Covalent and Semi-covalent Molecularly Imprinted Polymers for Selective On-line Solid-phase Extraction of 4-nitrophenol from Water Samples, *Journal of Chromatography A*, 963, 169-178, **2002**.
13. Whitcombe M.J., Rodriguez M.E., Villar P., Vulfson E.N., A new Method for the Introduction of Recognition site Functionality into Polymers Prepared by Molecular Imprinting Synthesis and Characterization of Polymeric Receptors for Cholesterol. *Journal of American Chemical Society*, 117, 7105-7111, **1995**.
14. Fujii Y., Matsutani K., Kikuchi K., Formation of a Specific Coordination Cavity for a Chiral Amino-acid by Template Synthesis of a Polymer Schiff Base Cobalt(III) Complex, *Journal of Chemical Society Chemical Communication*, 10, 415-417, **1985**.
15. Bouvarel T., Delaunay N., Pichon V., Molecularly Imprinted Polymers in Miniaturized Extraction and Separation Devices, *Journal of Separation Science*, 44, 1727-1751, **2021**.
16. Hu T., Chen R., Wang Q., He C., Liu S., Recent Advances and Applications of Molecularly Imprinted polymers in Solid-phase Extraction for Real Sample Analysis, *Journal of Separation Science*, 44, 274-309, **2021**.
17. Jamalipour Soufi G., Iravani S., Varma R.S., Molecularly Imprinted Polymers for the Detection of Viruses: Challenges and Opportunities, *Analyst*, 10, 240-265, **2021**.
18. Tamayo F.G., Turiel E., Mart'in-Esteban A., Molecularly Imprinted Polymers for Solid-phase Extraction and Solid-phase Microextraction: Recent Developments and Future Trends, *Journal of Chromatography A*, 1152, 32-40, **2007**.
19. P'erez-Moral N., Mayes A.G., Molecularly Imprinted Sensors: Overview and Applications, *Biosensor and Bioelectronics*, 21, 1798, **2006**.
20. Rycke E.D., Leman O., Dubrue P., Hedström M., Völker M., Beloglazova N., Novel Multiplex Capacitive Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymers: A Promising Tool for Tracing Specific Amphetamine Synthesis Markers in Sewage Water, *Biosensors and Bioelectronics*, 178, 113006, **2021**.
21. Benachio I., Lobato A., Gonçalves L.M., Employing Molecularly Imprinted Polymers in the Development of Electroanalytical Methodologies for Antibiotic Determination, *Journal of Molecular Recognition*, 34, 1-12, **2021**.
22. Ye L., Cormack P.A., Mosbach K., Molecularly Imprinted Monodisperse Microspheres for Competitive Radioassay. *Analytical Communication*, 36, 35-38, **1999**.
23. Moral N., Mayes A.G., Comparative Study of Imprinted

- Polymer Particles Prepared by Different Polymerization Methods. *Analytical Chimica Acta*, 504, 15-21, **2004**.
24. Heravizadeh O.R., Synthesis of Molecular Imprinted Polymer as an Absorbent for Selective Extraction of a Triazine Herbicide from Biological Samples, *Iran Occupational Health*, 1, 1-11, **2018**
25. Martín-Esteban A., Membrane-protected Molecularly Imprinted Polymers: Towards Selectivity Improvement of Liquid-phase Microextraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 138, 116236, **2021**.
26. Guo B., Tong Y., Zhang B., Tian M., Double Affinity Based Molecularly Imprinted Polymers for Selective Extraction of Luteolin: A Combination of Synergistic Metal Chelating and Boronate Affinity, *Microchemical Journal*, 160, 105670, **2021**.
27. Tan L., Zhou L.D., Jiang Z.F., Ma R.R., Selective Separation and Inexpensive Purification of Paclitaxel Based on Molecularly Imprinted Polymers Modified with Ternary Deep Eutectic Solvents, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 192, 113661, **2021**.

بررسی راهکارهای ارتقای خواص رئولوژیکی و ضد رسوب غشاهای مورد استفاده در تصفیهی آب

امیر کرمی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر

چکیده ...

با افزایش سریع تقاضاها در مورد منابع آب شیرین، کمبود آب شیرین بیشتر از قبل احساس می شود؛ مسئله مهمی که در توسعه پایدار اقتصادی و اجتماعی بسیاری از کشورها تأثیرگذار است. تاکنون اُسمز معکوس (Reverse Osmosis) به عنوان یکی از اصلی ترین فناوری های تولید آب شیرین از آب های شور و منابع فاضلاب به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال، چالش اصلی پیش روی استفاده ی گسترده از فناوری RO، بحث رسوب زایی است که منجر به کاهش ظرفیت تولید و افزایش هزینه های بهره برداری می شود؛ بنابراین، تحقیقات بسیاری روی افزایش مقاومت غشای RO در برابر رسوب گذاری یا رسوب متمرکز شده است. این مقاله مروری بر توسعه غشاهای ضد رسوب در سال های اخیر از جمله انتخاب مونومرهای شروع کننده ی جدید، بهبود فرایند پلیمری شدن سطحی، اصلاح سطحی غشای RO متداول توسط روش های فیزیکی و شیمیایی و هم چنین غشای RO ترکیبی آلی/ معدنی را خواهد داشت. بررسی روند پیشرفت تحقیقات در این مطالعه ممکن است چشم اندازی برای توسعه غشاهای ضد رسوب RO فراهم کند و کاربرد فناوری غشاهای RO در تصفیه ی آب را نیز در آینده گسترش دهد.

واژه های کلیدی:

اُسمز معکوس،
غشا،
خاصیت ضد رسوب،
اصلاح سطح،
تصفیه آب

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

A.karami@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

تا پایان قرن بیستم، جمعیت جهان نسبت به قبل سه برابر شده و پیش بینی می شود طی پنجاه سال آینده، ۴۰ تا ۵۰ درصد دیگر همین مقدار افزایش خواهد یافت. این رشد جمعیت، همراه با صنعتی شدن و شهرنشینی، منجر به افزایش سریع تقاضا برای آب شیرین می شود. علاوه بر این، برخی از منابع آب شیرین موجود به تدریج به دلیل فعالیت های صنعتی یا انسانی آلوده یا غیرقابل دسترس می شوند. انتظار می رود در دهه های آینده مشکلات مربوط به آب حتی در مناطقی که در حال حاضر غنی از آب هستند، با کمبود آب مواجه شوند، بنابراین، توجه بسیاری از محققان به روش های مناسب برای به دست آوردن آب شیرین توسط آب شور، نمک زدایی و استفاده مجدد از آب برای حفظ نسل های آینده معطوف شده است. فناوری اُسمز معکوس (RO) که بیش از نیم قرن توسعه یافته است، عملیاتی صنعتی در نظر گرفته می شود و در حال حاضر به عنوان روشی امیدوارکننده، مقبولیتی جهانی کسب کرده است [۱، ۲].

RO فرایندی تحت فشار است که به موجب آن غشای نیمه تراوا (به عنوان مثال غشای RO) اجازه عبور ترکیبات حل شده در آب را نمی دهد، اما اجازه می دهد تا آب از طریق آن عبور کند. اگرچه مفهوم RO برای سال های طولانی شناخته شده است، اما استفاده از RO به عنوان فرایند جداسازی عملی، فناوری نسبتاً جوانی است. پیشرفت فناوری RO تا حد زیادی به توسعه غشاهای RO بستگی دارد؛ زیرا غشا نقش اصلی را بازی می کند و تعیین کننده کارایی فناوری و اقتصادی فرایند RO است. در واقع، در زمان لوب و سوریاراجان روشی برای ساخت غشاهای استات سلولزی نامتقارن با شار و جداسازی آب نسبتاً زیاد در اوایل دهه ۱۹۶۰ توسعه یافت. به خصوص با اختراع کامپوزیت فیلم نازک (TFC)، غشای پلی آمید آروماتیک از طریق پلیمری شدن بین سطحی تهیه شد. با این تفاسیر، فرایند RO برای هر دو غشا، ممکن و عملی شد. به طور خاص تحقیقات و استفاده از سامانه های بازیابی انرژی در سال های اخیر مانند چرخ پلتنون، توربوشارژر و مبدل فشار تا حد زیادی انرژی و هزینه های مصرفی و بهره برداری کاهش می یابد و ساخت فناوری RO را رقابتی تر می کند [۳، ۴].

تاکنون، بیشتر غشاهای RO موجود که در بازار تجاری وجود دارد، هنوز از نوع سلولزی نامتقارن (استات سلولزی، تری استات، دی استات سلولزی یا ترکیب آن ها) و نوع TFC است. غشای RO نامتقارن سلولزی با روش وارونگی فاز (Phase Inversion) تهیه می شود، در حالی که غشای TFC RO با تشکیل یک لایه ی پلی آمید آروماتیک متراکم روی بستر ریزمتخلخل مانند

پلی سولفون و از طریق فرایند پلیمری شدن بین سطحی ساخته می شود. غشای TFC پلی آمید آروماتیک، در مقایسه با غشای سلولزی، به علت شار بالای آب عبوری و عدم عبور نمک، مقاومت در برابر تراکم فشار، عملکرد مطلوب در دامنه ی گسترده دمایی و pH و هم چنین ثبات بالاتر در برابر حمله بیولوژیکی بیشتر مورد توجه قرار می گیرد؛ بنابراین امروزه برای ساخت غشای RO، ارجحیت دارد [۵، ۶].

با وجود بسیاری از مزایای آن، یکی از موانع موجود در استفاده ی گسترده از غشای RO پلی آمید TFC تمایل به رسوب آن است. رسوب، فرایندی است که در آن مواد معدنی یا ذرات موجود در آب روی سطح غشای RO قرار می گیرند به طوری که باعث کاهش شار عبوری شده و بر کیفیت آب تولید شده تأثیر می گذارد. اگرچه عملکرد غشاهای RO دچار رسوب شده، می تواند تا حدی باشد که با روش تمیز کردن مناسب ترمیم شود، ولی به طور حتم سختی عملیات را افزایش داده و طول عمر غشا را کاهش می دهد و این به معنی هزینه های بالاتر فرایندی خواهد بود [۷].

در نتیجه، تلاش های زیادی برای کاهش مشکل این مسئله از جمله ترکیب با فرایندهای پیش تصفیه (Pretreatment Processes)، طراحی غشاهای جدید و توسعه غشاهای ضد رسوب انجام شده است. تاکنون، مقالات متعددی در مورد پیشرفت های خواص ضد رسوب غشاهای RO در چند دهه ی گذشته منتشر شده است. در این مقاله، رسوب دهی غشای RO و به دنبال آن بررسی توسعه ی فناوری روش های ضد رسوب در RO از جمله انتخاب مونومرهای شروع کننده ی جدید، بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی، اصلاح سطح غشای RO و افزودن ذرات معدنی مورد بحث قرار می گیرد. این مقاله، می تواند به عنوان مرجعی به محققان و تولیدکنندگانی ارائه شود که در حال توسعه غشاهای RO مقاوم در برابر رسوب هستند [۸].

۲ پدیده ی رسوب در غشاهای RO

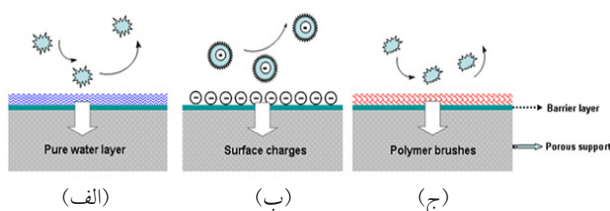
به طور عمده چهار نوع ماده رسوب زا در غشای RO وجود دارد:

۱. مواد غیر آلی (رسوبات نمکی مانند هیدروکسیدهای فلزی و کربنات ها)
۲. مواد آلی (مواد آلی طبیعی مانند اسید هیومیک)
۳. کلونیدی (ذرات معلق مانند سیلیس)
۴. زیستی (مانند باکتری ها و قارچ ها).

به دلیل اینکه غشاهای RO غیرمتخلخل هستند، تشکیل لایه ی رسوب روی سطح غشا، به عنوان سازوکار غالب رسوب

(Anti-fouling) بایستی با توجه مشخصه الکترواستاتیک عامل رسوب، در شرایط عملی توسعه پیدا کنند. به طور مثال برای غشاهای RO استات سلولز و پلی آمید آروماتیک با بار منفی، هر دو آن‌ها را به طور جداگانه در معرض آب‌های حاوی سورفکتانت کاتیونی و سورفکتانت آنیونی قرار دادند. این غشاها به راحتی توسط مواد با بارهای مخالف رسوب کردند. بر این اساس شرکت Hydranautics، مجموعه‌ای از غشاهای کامپوزیتی RO با رسوب کم (LFC) با سطوح متفاوت مانند LFC-1، LFC-2 و LFC-3 را طراحی کرده است. در مقایسه با غشای RO با بار منفی معمولی، LFC-1 و LFC-3 بار خنثی دارند در حالی که LFC-2 بار مثبت دارد. با این حال، همان‌طور که در بالا نیز ذکر شد، برای استفاده از غشاهای آسمز معکوس کامپوزیتی با رسوب کم (LFC RO) باید خصوصیات بار عامل رسوب هدف را در آب تغذیه در نظر بگیرند. برای همین است که گفته می‌شود هیچ یک از آن‌ها نمی‌توانند در همه‌ی مواقع استفاده شود [۱۵].

سرانجام برخی از نتایج تحقیقات قبلی نشان داد که مولکول‌های آب‌دوست با طول زنجیر بلند متصل به سطح، در پیشگیری جذب ماکرومولکول‌ها مانند پروتئین روی سطح غشا ناشی از سازوکار دفع استریک بسیار مؤثر بودند. وقتی زنجیرهای پلیمری آب‌دوست پیوند زده می‌شوند یا روی سطح غشای آن‌ها ایجاد می‌شود، این لایه آب‌دوست نفوذ کرده از طریق دافعه استریک به پروتئین‌های آب‌گریزی که به سطح غشا می‌رسند، اعمال می‌شود. این سازوکار در شکل (۱-ج) نشان داده شده است. دافعه استریک به دلیل از دست دادن آنتروپی ناشی از محدودیت حجم یا دافعه آسمزی بین لایه‌های پلیمری است که با هم هم‌پوشانی دارند. استفاده از پلیمر شانه‌ای به منظور کاهش رسوب غشایی در میکروفیلتراسیون (MF) و اولترافیلتراسیون (UF) نسبتاً رایج است، اما در نانوفیلتراسیون (NF) و آسمز معکوس نادر است. علاوه بر این، اثر آن تحت تأثیر چگالی، طول و نظم زنجیرهای پیوندی است. بدین ترتیب



شکل ۱ طرح‌واره سازوکارهای ضد رسوب: (الف) لایه آب خالص، (ب) دافعه الکترواستاتیک و (ج) دافعه استریک [۱۵].

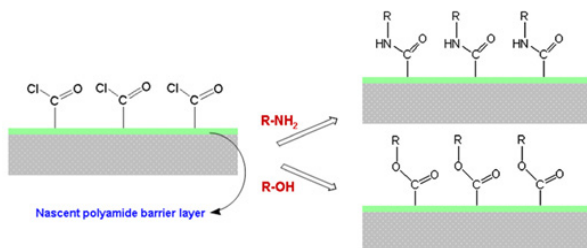
یاد می‌شود. رسوب کردن در غشای RO رابطه‌ی نزدیکی با برهم‌کنش‌های بین سطح غشا و رسوبات دارد. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که خواص شیمی فیزیکی سطح غشای RO مانند آب‌دوستی، زبری و بار الکترواستاتیک عوامل مهم و مؤثری در رسوب‌دهی غشا است. علاوه بر این، اگر غشای RO دارای مولکول‌های با زنجیر بلند و محدود به سطح باشد (مثل پلیمرهای شانه‌ای)، اثر دافعه‌ی استریک (Steric Repulsion) عاملی است که باید مورد توجه قرار گیرد [۹-۱۱].

اولاً به طور کلی پذیرفته شده که افزایش آب‌دوستی، باعث می‌شود مقاومت در برابر رسوب بالاتری حاصل شود؛ زیرا بسیاری از مواد رسوب‌زا مانند پروتئین ماهیت آب‌گریز دارند. لایه‌ای آب خالص به راحتی روی سطح بسیار آب‌دوست آن تشکیل می‌شود که می‌تواند از جذب رسوبات آب‌گریز روی سطح غشا جلوگیری کند و در نتیجه رسوب را کاهش می‌دهد. طرح‌واره این سازوکار در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. در حقیقت، مطالعات بی‌شماری برای افزایش آب‌دوستی سطح غشا با هدف بهبود عملکرد ضد رسوب انجام شده است. با این حال، باید توجه داشت که آب‌دوستی سطح غشا ممکن است تأثیر منفی بر مقاومت در برابر رسوب‌گذاری اجزای آب‌دوست به عنوان عامل ایجاد رسوب داشته باشد [۱۳، ۱۲]. ثانیاً انتظار می‌رود غشای دارای سطح صاف، احتمال رسوب زدگی کمتری داشته باشد و این احتمال وجود دارد که عوامل ایجاد رسوب، بیشتر توسط توپولوژی‌های ناهموار و زبر در مقایسه با سطوح غشایی صاف‌تر جذب شوند. الیمک و دیگر همکاران، نقش مورفولوژی سطح غشا را در رسوب کلئیدی استات سلولز و TFC پلی آمید آروماتیک بررسی کردند. نتایج نشان داد، به طور قابل توجهی میزان رسوب بالاتری برای غشاهای TFC پلی آمید در مقایسه با غشاهای استات سلولز حاصل خواهد شد. نرخ رسوب بالاتر برای غشاهای RO پلی آمید آروماتیک TFC به زبری سطح بزرگ‌تر آن نسبت داده شد. مطالعات دیگر نیز نشان داد که زبری سطح با رسوب کلئیدی غشاهای RO ارتباط مستقیم دارد. در نتیجه، کاهش زبری سطح می‌تواند خاصیت ضد رسوب غشای RO را بهبود بخشد (با این حال، ناهمواری سطح غشا ممکن است به ضرر شار عبوری از غشا باشد) [۱۳، ۱۴]. ثالثاً بار سطحی نیز عامل مهم و تأثیرگذاری بر رسوب‌گذاری غشا است. درک این مسئله برای ما آسان است که اگر نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیک و نه جاذبه، بین سطح غشا و عامل رسوب در محلول خوراک ایجاد شود برای کاهش رسوب غشا، مزیت محسوب خواهد شد. این امر در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. به عبارت دیگر غشاهای RO ضد رسوب

مشابه، هدف این مفهوم برای بهبود ویژگی‌های سطح غشا، مانند افزایش آب‌دوستی، کاهش زبری و معرفی پلیمرهای شانه‌ای است. از این رو، خاصیت ضد رسوب غشاهای RO تهیه‌شده را افزایش می‌دهد. روش اول، افزودن اصلاح‌کننده‌های فعال آلی به محلول TMC یا MPD است. اصلاح‌کننده‌ها می‌توانند در طی فرایند پلیمری شدن بین سطحی، در واکنش شرکت کنند و وارد لایه‌ی با عملکرد ممانعت شوند، تا بتواند ویژگی سطح و مقاومت در برابر رسوب غشاهای RO حاصل را بهبود بخشد. به عنوان مثال رانا و همکاران [۱۲]، ۴،۴-متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات) (MDI) و PEG (متوسط وزن مولکولی ۲۰۰ و ۱۰۰۰) را به فاز آلی حاوی TMC در پلیمری شدن سطحی اضافه کردند تا درشت مولکول‌های آب‌دوست اصلاح‌کننده سطح (iLSMM) را به غشاهای TFC ترکیب کنند.

جدا از روش بالا کانگ و همکارانش [۳۳]، ایده دیگری ارائه دادند. همان‌طور که می‌دانیم، غشای TFC پلی‌آمیدی RO از TMC و MPD تهیه‌شده به روش پلیمری شدن سطحی، معمولاً حاوی گروه‌های اسید کربوکسیلیک در سطح است که از آب‌کافت گروه‌های آسید کلرید غیر واکنشی تهیه شده‌است. به عبارت دیگر، سطح غشای جدید پلی‌آمید RO دارای گروه‌های آسید هالید بی‌شماری است. بر همین اساس، گروه‌های فعال آسید کلرید، روش اصلاح سطح جدید در غشای پلی‌آمید RO با اتصال شیمیایی ساخته شد که در شکل (۳) خلاصه شده‌است. نوعی پلیمر آب‌دوست (آمینو پلی‌اتیلن گلیکول مونومتیل اتر، MPEG-NH₂) به عنوان اصلاح‌کننده روی سطح غشا به منظور بهبود خاصیت ضد رسوب پیوند زده شد. غشای RO آماده شده به دلیل اثر افزایش آب‌دوستی و دافعه‌ی استریک، مقاومت نسبتاً بهتری در برابر رسوب به نمایش می‌گذارد. با این حال، از آنجا که اصلاح‌کننده ماکرومولکولی دارای فعالیت کمتری بود، سطح غشای حاصل کاملاً پوشیده نشده و زبری بیشتری داشت که مطلوب نبود [۸،۱۲].

چندی بعد وی و همکاران [۲۲]، از همان روش برای پیوند



شکل ۳ اصلاح سطح غشای RO پلی‌آمیدی نوظهور برپایه‌ی گروه‌های آسید کلرید واکنش داده نشده روی سطح [۸].

باید کارهای بیشتری در این زمینه انجام شود [۱۱،۱۴،۱۵]. درک سازوکار رسوب‌زدایی می‌تواند در توسعه‌ی غشاهای ضد رسوب کمک کند. در ادامه، بررسی روند پیشرفت روش‌های توسعه مورد بازبینی قرار می‌گیرد. بیشتر تحقیقات برپایه‌ی مباحث ذکر شده مثل معرفی لایه‌ی آب‌دوست، کاهش زبری سطح، بهبود خاصیت بار الکترواستاتیک و استفاده از اثر دافعه‌ی استریک انجام شده است.

۳ توسعه مواد RO جدید یا بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی

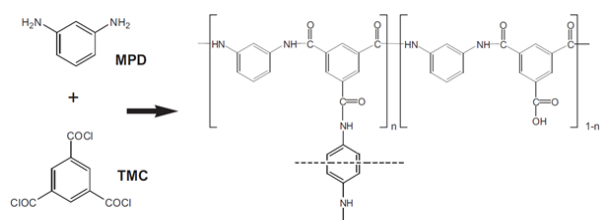
۳-۱ انتخاب پلیمری شدن بین سطحی جدید مونومرها

در میان مونومرهای فعال مورد استفاده برای تشکیل لایه‌ی فعال پلی‌آمید در غشای RO، m-فنیل‌دی‌آمین (MPD) و تری‌مزیول کلراید (TMC) در گذشته و حال بیشتر رایج هستند. در واقع، بسیاری از غشاهای RO با تطبیق شرایط پلیمری شدن بین سطحی از MPD و TMC تولید می‌شوند. شکل (۲) لایه‌ی مترکم غشای RO پلی-آمیدی برپایه‌ی TMC و MPD از طریق پلیمری شدن بین سطحی را نشان می‌دهد.

با این حال، محققان هرگز برای یافتن سطح جدیدی از مونومرهای پلیمری شدن برای بهبود عملکرد غشای مقاوم در برابر رسوب متوقف نمی‌شوند. مونومرهای شروع‌کننده جدید معمولاً شامل گروه‌های عامل دار یا قطبی بیشتری هستند؛ بنابراین غشای RO تهیه‌شده سطح نرم‌تر یا آب‌دوستی بهتری را از خود نشان می‌دهد که برای بهبود ویژگی ضد رسوب ماده سودمند خواهد بود. ساختار مونومرها یا اصلاح‌کننده‌های مورد مطالعه در تحقیقات قبلی در جدول (۱) ذکر شده‌است [۱۶،۱۷].

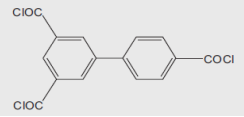
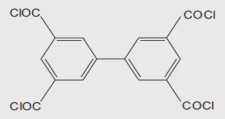
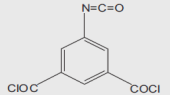
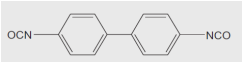
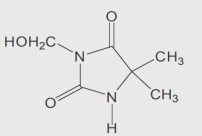
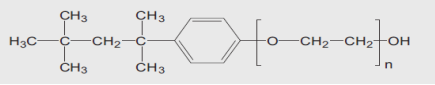
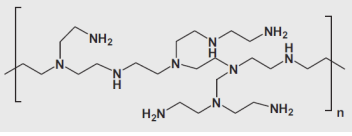
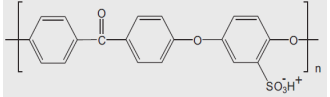
۳-۲ بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی

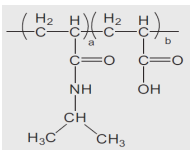
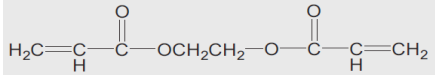
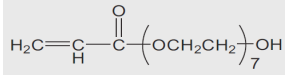
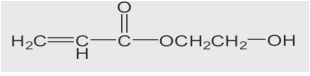
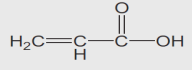
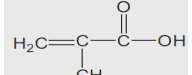
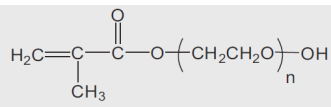
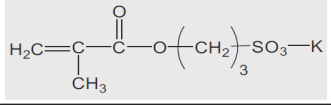
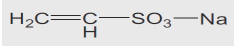
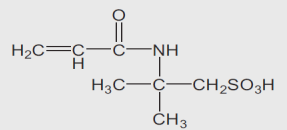
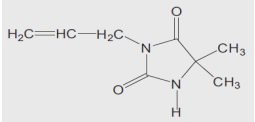
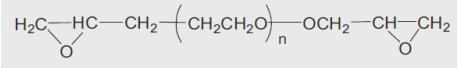
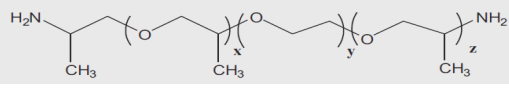
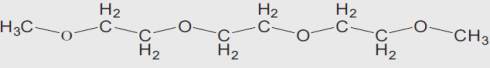
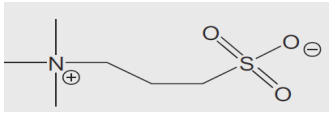
علاوه بر کشف مونومرهای جدید، برخی تحقیقات نیز در مورد بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی نیز وجود دارد. به طور



شکل ۲ لایه‌ی پلی‌آمید RO به دست آمده از MPD و TMC از طریق پلیمری شدن بین سطحی [۱۶].

جدول ۱ خلاصه ساختار مونومرها یا اصلاح‌کننده‌های موجود در مطالعات پیشین.

مراجع	ساختار	مونومر و اصلاح‌کننده
[۱۶]		۳،۴،۵-بی فنیل تری‌اسیل کلرید
[۱۶]		۳،۳،۵،۵-بی فنیل تترا‌اسیل کلرید
[۱۸]		۵-ایزوسیاناتو-ایزوفتالوئیل کلرید (ICIC)
[۸،۱۹]		۴،۴-متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات) (MDI)
[۸،۲۰]	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$	پلی اتیلن گلیکول (PEG)
[۲۱]	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	مونومتیل اتر آمینو پلی اتیلن گلیکول
[۲۲]		۳-مونومتیلول -۵،۵-دی متیل هیدانتوئین
[۲۳،۲۴]		سطح فعال پلی اتیلن اکسید سری T-X
[۲۳]	$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	سطح فعال پلی اتیلن اکسید سری P
[۲۵]		پلی اتیلن ایمین (PEI)
[۲۶،۲۷]		پلی (اتر اتر کتون) سولفونه (SPEEK)
[۲۸]	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	پلی وینیل الکل (PVA)
[۱۷]	$\text{OH}-(\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH})_x-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H}$	PEBAX_ ۱۶۵۷

[۲۹]		پلی (ایزوپروپیل آکریل امید-اکریلیک اسید)
[۳۰]		دی اکریلات پلی (اتیلن گلیکول) (PEGDA)
[۳۰]		اکریلات پلی (اتیلن گلیکول) اکریلات (PEGA)
[۳۰]		۲-هیدروکسی اتیل اکریلات (HEA)
[۳۰]		اسیداکریلیک (AA)
[۳۱]		اسیدمتاکریلیک (MA)
[۳۱]		پلی اتیلن گلیکول متاکریلات (PEGMA)
[۳۱]		۳-سولفو پروپیل متاکریلات (SPM)
[۳۲،۳۱]		وینیل سولفونیک اسید (VSA)
[۳۱]		اسید ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان-سولفونیک (AMPS)
[۲۲]		۳-آلیل-۵،۵-دی متیل هیدنتوئین (ADMH)
[۱۰]		پلی (اتیلن گلیکول) دیگلیسیدیل اتر (PEGDE)
[۳۳]		مشتق پلی (اتیلن گلیکول)
[۳۴]		تری متیلن گلیکول دی متیل اتر (تریگلیم)
[۳۵،۳۶]		اصلاح کننده زوج یون (Zwitterionic)

[۲۵]، غشای پلی آمید RO را توسط الکترواستاتیک خود مونتاژ پلی اتیلن ایمین (RO) در سطح غشا، اصلاح کردند. تغییر شارژ سطح غشا به دلیل استفاده از لایه‌ی RO نشان داده شد که مقاومت به رسوب در برابر رسوبات کاتیونی را افزایش می‌دهد که این امر به دلیل دافعه الکترواستاتیک پیشرفته است که مانند اثر افزایش آب‌دوستی سطح است.

۴-۱-۲ پوشش دهی سطح

پوشش دهی سطح، روشی مناسب و کارآمد برای اصلاح سطح غشاهاست و به طور گسترده برای خواص سطحی غشاهای RO مرسوم و رایج اتخاذ شده است. در این روش، غشاهای RO نمی‌توانند فقط با استفاده از پلیمرهای نامحلول در آب (تجاری یا مصنوعی ساخته شده) به طور مستقیم پوشش داده شوند، بلکه با مولکول‌های محلول در آب پوشش داده شده است و به دنبال آن پیوند متقابل ایجاد می‌شود تا آنها را در آب نامحلول کند. در اینجا، پوشش به عنوان لایه محافظ برای کاهش یا از بین بردن جذب رسوبات روی غشا و فرایندهای غشایی عمل می‌کند. پوشش دهی سطح ساده است و به راحتی کنترل می‌شود؛ بنابراین مورد توجه بسیاری از محققان و تولیدکنندگان غشا قرار گرفته است [۱۷].

لوئی و همکارانش [۱۷]، مطالعه‌ی دیگری را روی پوشش فیزیکی غشاهای تجاری RO پلی آمید با PEBAX 1657 که کوپلیمر بلوکی بسیار آب‌دوستی از نایلون-۶ و پلی اتیلن گلیکول است، انجام دادند. پوشش تا حد زیادی زبری سطح را کاهش داده بدون اینکه تغییر قابل توجهی در زاویه‌ی تماس ایجاد کند. در طول آزمایش رسوب طولانی مدت (۱۰۶ روز) با امولسیون روغن/سورفکتانت/آب، میزان کاهش شار برای غشاهای بدون پوشش کندتر است. با این حال، پوشش منجر به کاهش شار آب به ویژه برای غشاهای RO با شار بالا (ESPA1 و ESPA3) بود. اخیراً، نویسندگان به طور مرتب اثرات شرایط فرایند پوشش دهی سطح در نفوذ آب و خواص دفع نمک را به منظور افزایش یا بازیابی شار آب غشای RO پوشش داده شده بررسی کرده اند.

۴-۲ روش شیمیایی

۴-۲-۱ ایجاد خاصیت آب‌دوستی

همان‌طور که در بالا گفته شد، آب دوست کردن سطح غشا برای افزایش مقاومت در برابر رسوب سودمند است، زیرا بسیاری از رسوبات ماهیتی آب‌گریز دارند. کولکامی و همکارانش [۳۷]،

مشتق هیدانتوین با مولکول کوچک‌تر، ۳-مونومتیلول-۵،۵-دی متیل هیدنتوین (MDMH)، روی سطح غشای RO نوظهور استفاده کرد. از طریق اصلاح، آب‌دوستی سطح غشاء با کاهش زاویه تماس از ۵۷/۷ به ۵۰/۴ - ۳۱/۵ به وضوح افزایش یافت، بدون اینکه تغییر واضحی در زبری سطح اتفاق بیفتد. نتایج آزمون با استفاده از اشرشیا کلائی (*Escherichia Coli*) به عنوان ریزاندام‌واره عامل رسوب، پیشگیری اساسی از غشاهای اصلاح شده در جهت مقاومت به رسوب زیستی را تأیید کرد. همچنین، شایان گفتن است که غشای MDMH-RO اصلاح شده، دارای مقاومت به کلرینه شدن بالایی است؛ بنابراین به عنوان نوع جدیدی از غشای RO مقاوم به کلر و ضد رسوب زیستی ارائه شد [۲۲].

۴ اصلاح سطح غشاهای RO مرسوم

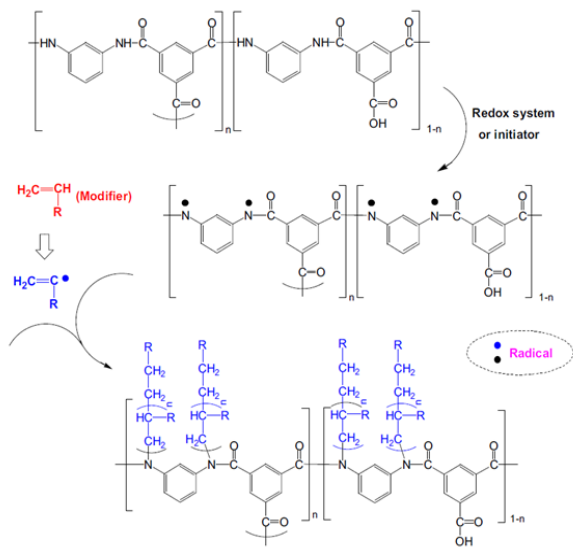
اصلاح سطح غشاهای موجود نیز به عنوان مسیر بالقوه و مؤثری برای ایجاد خاصیت ضد رسوب در غشاها در نظر گرفته شده است؛ بنابراین تاکنون مقالات زیادی در رابطه با اصلاح سطحی غشاهای RO مرسوم به بحث افزایش توانایی ضد رسوب، بهبود مورفولوژی و خصوصیات سطح پرداخته است. اصلاح سطح در این رویکرد از روش‌های فیزیکی تا شیمیایی متغیر است.

۴-۱ روش فیزیکی

۴-۱-۱ جذب سطحی

جذب فیزیکی ابزاری ساده برای اصلاح و ساختار سطوح پلیمری است. برخی از محققان این روش را برای اصلاح خصوصیات سطحی فیلتراسیون غشاهای آب تصویب کردند. به عنوان مثال ویلبرت و همکارانش [۲۳]، مجموعه‌ای از سورفکتانت‌های همگن پلی اتیلن اکسید (سری T-X و سری P) را برای اصلاح سطح غشای مخلوط استات سلولز و پلی آمید استفاده کردند. جذب سطحی که در آن بخش آب‌گریز سورفکتانت انرژی جاذبه برای سطح پلیمری دارد، در مشخصات سطح غشا تغییر ایجاد می‌کند. آزمایش‌ها نشان داد که زبری غشای پلی آمید RO پس از تصفیه کاهش یافته است و خاصیت ضد رسوب در محلول آبگوشت سبزیجات در مقایسه با غشای اصلاح نشده بهبود یافته است. با این حال، نتایج غشای RO استات سلولز بی نتیجه بود.

علاوه بر سورفکتانت‌ها، پلی الکترولیت‌های شارژ شده نیز برای اصلاح سطح غشای RO استفاده می‌شود. ژو و همکارانش



شکل ۴ اصلاح سطح غشاء RO پلی آمید از طریق پیوند رادیکالی [۲۲].

را بر اساس واکنش گروه‌های آمین اولیه با گروه‌های انتهایی اپوکسی پلی (اتیلن گلیکول) دی گلیسیدیل اتر (PEGDE) اصلاح کردند. با اینکه غشاها پس از اصلاحات، حداقل تغییرات را تجربه کردند؛ اما به‌طور کلی در ویژگی‌های سطح آن‌ها (مثل بار سطحی، آب‌دوستی و زبری)، مقاومت در برابر رسوب مواد فعال سطحی باردار و امولسیون‌ها را نشان می‌دهند. علاوه بر این، آن‌ها دریافتند که وزن مولکولی PEGDE تأثیر بیشتری نسبت به غلظت PEGDE در مقاومت به رسوب غشاء دارد. اصلاح غشاء RO با غلظت‌های پایین‌تر (یعنی کمتر از ۱ درصد وزنی) از وزن مولکولی بالاتر (مثل بیشتر از ۱۰۰۰) PEGDE ممکن است برای بهینه‌سازی و ایجاد تعادل بین شار آب و مقاومت در برابر رسوب مناسب باشد. به‌طور مشابه کانگ و همکارانش [۳۳]، برای اصلاح غشاهای پلی آمید RO با استفاده از نوع گلیسیدیل مواد و غشا، نتایج حاصل بهتری در مقاومت در برابر رسوب نشان داد. شکل (۵) طرح‌واره اصلاح سطح غشای پلی آمید RO براساس واکنش شیمیایی بین گروه‌های آمین اولیه و اصلاح‌کننده‌ی اپوکسی را نشان می‌دهد.

علاوه بر این، آن‌ها روش تغییر سطح مختلف پلی آمید RO بر اساس گروه اسیدهای کربوکسیلیک موجود در سطح با کمک کربودی‌امید توسعه دادند. کربودی‌امید، واکنش‌دهنده‌ی جفت‌کننده برای فعال کردن گروه‌های اسید کربوکسیلیک است و باعث افزایش واکنش اصلاح می‌شوند. روند پیوند مشتقات PEG روی غشای پلی آمید RO در شکل (۶) نشان داده شده است [۳۳].

با برخی از مواد آب‌دوست‌ساز از جمله هیدروفلوئوریک، اسیدهای کلریدریک، سولفوریک، فسفر و نیتریک، غشاهای TFC RO را اصلاح کردند. در قسمت‌های قابل حل در امتداد زنجیره پلی آمید، اندازه‌گیری زاویه نشان داد که واکنش‌ها باعث آب‌کافت جزئی بخش‌های آب‌دوست NH_2 و COOH شده است. خصوصیات سطح، افزایش آب‌دوست بودن سطح غشا بعد از اصلاح را نشان داد. روش پیشنهادی بسیار ساده و آسان انجام شد. با این حال، غلظت اسید و زمان قرار گرفتن در معرض آن باید به‌خوبی کنترل شود تا از تخریب آن جلوگیری شود؛ زیرا ساختارهای پلیمری، منجر به کاهش عبور نمک می‌شود. علاوه بر این، خاصیت ضد رسوب غشای RO اصلاح‌شده در مطالعه‌ی آن‌ها بررسی نشده است.

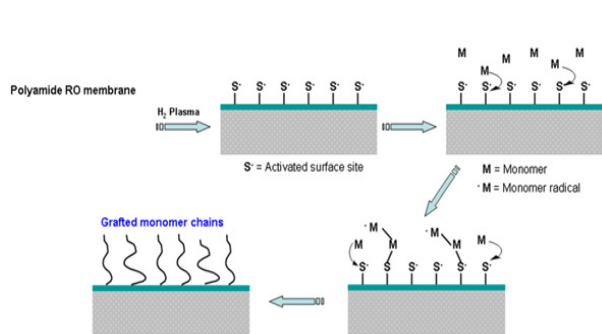
۴-۲-۲ پیوند رادیکالی

پیوند رادیکالی، روشی مؤثر برای اصلاح پلیمر است. در این فرایند، برای تحقق اصلاح مواد غشایی رادیکال‌های آزاد از آغازگرها تولید می‌شوند و به پلیمر منتقل می‌شوند تا با مونومر واکنش نشان دهد. به‌طور کلی محل پیوند پیشنهادی برای زنجیر پلی آمید در پیوند آمید، هیدروژن است.

وی و همکارانش [۲۲]، مطالعه‌ای در رابطه با ایجاد پیوند رادیکالی انجام داد. با این وجود، ماده‌ی آغازگر در مطالعه‌ی آن‌ها ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرامیدین) دی‌هیدروکلرید (AIBA) بود که می‌تواند با ایجاد حرارت تجزیه شده و رادیکال‌های آزاد تولید کند. در مطالعه‌ی آن‌ها، ۳-آلیل-۵،۵-دی‌متیل‌هیدنتوئین (ADMH) بود که به‌عنوان مونومر عامل پیوند استفاده شد. به‌طور مشابه، پیوند ADMH غشاهای RO از زاویه تماس کمتری برخوردار بودند که نشان‌دهنده‌ی افزایش آب‌دوستی سطح است. پس از قرار گرفتن در معرض تعلیق سلول میکروبی، غشای اصلاح شده کاهش کمی در شار آب خالص و جذب کمتری از تجمعات میکروبی در سطح داشت که در نتیجه بهبود خواص ضد رسوب زیستی را در پی داشت. طرح‌واره این پیوند رادیکالی را می‌توان در شکل (۴) مشاهده کرد.

۴-۲-۳ اتصال شیمیایی

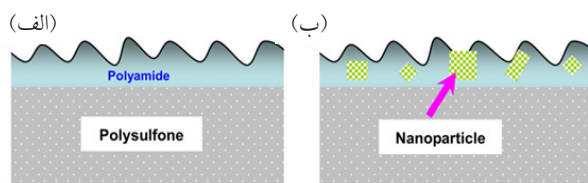
سطح غشای پلی آمید RO رایج، کربوکسیلیک اسید و گروه‌های آمین اولیه (در انتهای زنجیر) است. این گروه‌های نسبتاً فعال، امکان اصلاح سطح از طریق واکنش شیمیایی یا کوپلینگ را دارند. برخی از تحقیقات بر همین اساس، برای بهبود خواص سطح غشا و سایر عملکردها انجام شده است. ون واگنر و همکارانش [۱۰]، غشای پلی آمید RO تجاری



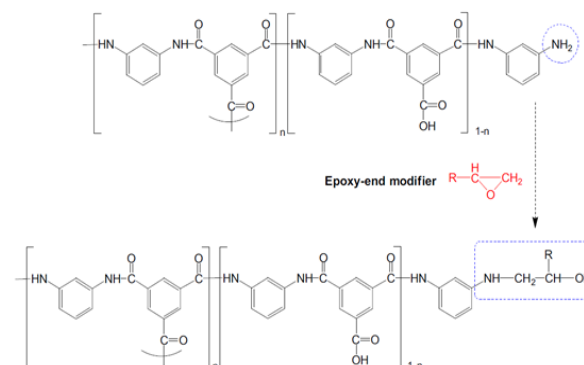
شکل ۷ اصلاح غشای پلی آمید RO از طریق فعال سازی سطح ناشی از پلاسما و پیوند سطح [۳۸].

این فرایند ترکیبی از پلیمرها (عملکرد بالا در نمک زدایی، انعطاف پذیری و سهولت تولید) با عملکردهای منحصر به فرد مولکولی (آب دوستی قابل تنظیم، تراکم بار، ساختار دارای منفذ و قابلیت ضد میکروبی همراه با پایداری شیمیایی و حرارتی و مکانیکی بهتر) از جمله خواص مهم غشای رایج است. غشاهای ترکیبی ارگانیک/معدنی را می توان با پوشش مستقیم ذرات معدنی روی سطح غشا یا ترکیب ذرات معدنی از طریق فرایند پلیمری شدن بین سطحی در ساختار غشا تهیه کرد. ذرات غیر آلی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند شامل TiO_2 ، SiO_2 ، Zeolite A و نانوذرات نقره و هم چنین مواد شبه متخلخل هستند [۴۰].

روش دیگر برای تهیه غشای RO هیبریدی آلی/غیر آلی، افزودن ذرات معدنی نانو ساختار در فاز TMC یا فاز MPD برای پخش آن ها در ساختار غشایی از طریق فرایند پلیمری شدن سطحی است. این ایده مشابه مطالعه روی اصلاح کننده های آلی ذکر شده در بخش (۲-۳) است. جئونگ و همکاران [۳۹]، روشی را برای تهیه نانوکامپوزیت لایه نازک (TFN) گزارش دادند. غشای پلی آمید RO همان طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، توسط نانوذرات زئولیت A با درصد وزنی بین ۰/۴-۰/۰۴ در محلول TMC سنتز شده است (اندازهی ذرات از ۵۰



شکل ۸ تصویر مفهومی (الف) ساختارهای غشایی TFC و (ب) TFN [۳۹].



شکل ۵ اصلاح سطح غشای پلی آمید RO بر اساس واکنش شیمیایی بین گروه های آمین اولیه و اصلاح کننده های اپوکسی [۳۳].

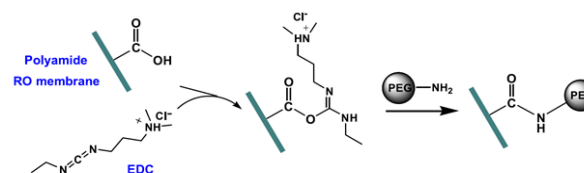
۴-۲-۴ پلیمری شدن پلاسما یا پلیمری شدن از طریق القای پلاسما

اصلاح از طریق پلاسما روشی برای بهبود خواص سطح مواد پلیمری برای اصلاح سطح است. این روش شامل پلیمری شدن پلاسما یا پلیمری شدن از طریق القای پلاسما است. پلیمری شدن پلاسما یک مرحله است و از پلاسما برای رسوب پلیمر روی سطوح غشا استفاده می شود. پلاسما برای فعال سازی سطح به منظور تولید گروه های اکسید یا هیدروکسید است که می تواند در روش های پلیمری شدن (فرایند دو مرحله ای) رایج استفاده شود. تاکنون، از درمان با پلاسما روی انواع مواد از جمله اصلاح سطح غشاهای TFC RO استفاده شده است.

علاوه بر این، لین و همکارانش [۳۸]، مطالعه ای در رابطه با نانو ساختار سطح غشاهای RO از طریق پلیمری شدن ناشی از پلاسما برای مقاومت در برابر رسوب و بهبود عملکرد شار ارائه دادند. این روند اصلاح سطح در شکل (۷) خلاصه شده است.

۵ آماده سازی غشاهای ترکیبی RO با ذرات معدنی

به غیر از اصلاح کننده های آلی، اختلاط ذرات معدنی در مقیاس نانو به غشا، پیشرفت مهمی در غشای ضد رسوب RO است.



شکل ۶ اصلاح سطحی غشای پلی آمید RO توسط پیوند ناشی از کربودی ایمید با مشتقات PEG [۳۳].

غشاهای نانو کامپوزیتی RO که صنعتی شده‌اند در حال حاضر در بازار وجود دارند و ممکن است در آینده به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گیرد.

با وجود دستاوردها، هنوز برخی مسائل یا چالش‌ها پیش روی غشاهای ضد رسوب وجود دارد. اولاً، بسیاری از روش‌های در حال توسعه محدود به تحقیقات علمی است و در حال حاضر به دلیل هزینه بالا، روش‌های عملیاتی پیچیده یا مشکل طراحی در مقیاس بزرگ (Scaling Up)، فقط تعداد کمی از این روش‌ها برای استفاده تجاری آماده هستند. ثانیاً، باید توجه بیشتری به مطالعات در رابطه با رسوب در مدت زمان‌های طولانی شود. پایداری اصلاح‌کننده‌ها نیز باید طبق کاربرد واقعی آن‌ها تأیید شود. در واقع، پیشرفت خاصیت ضد رسوب از طریق برخی تغییرات فیزیکی، مانند جذب سطحی یا حتی پوشش سطح، ممکن است به راحتی در عملکردهای طولانی مدت و از بین رفتن اصلاح‌کننده‌ها بدتر شود. به‌طور کلی، پیوند کووالانسی شیمیایی بین غشا و اصلاح‌کننده از فیزیکی بهتر است و کاربرد عملی‌تری دارد. با این حال، معمولاً در روش اصلاح شیمیایی، تجهیزات یا عوامل شیمیایی مورد نیاز است. همین امر باعث افزایش هزینه تولید یا آلودگی محیط زیست می‌شود. ثالثاً، مطالعات اندکی بر پایداری و خودتمیزشوندگی اصلاح‌کننده‌های سطح متمرکز شده‌است. در واقع، تمیزشوندگی فرایندی ضروری در استفاده از غشای RO است. اسید و بازها یا تمیزکننده‌های دیگر محیط ممکن است باعث تخریب اصلاح‌کننده‌ها شود که این امر بایستی در کاربرد عملی مورد توجه قرار گیرد.

آخرین مورد، اما نه کم‌اهمیت، این است که حتی برای غشای ضد رسوب، ایجاد رسوب کاملاً قابل جلوگیری نیست. هیچ غشایی وجود ندارد که تحت هر شرایطی از رسوب زدگی عاری باشد. همچنین، انتخاب و استفاده از غشای RO باید بر اساس مشخصه‌ی رسوب موجود در محلول تغذیه باشد. علاوه بر این، برخی اقدامات دیگر مانند بهینه‌سازی در طراحی مدول، پیش‌تصفیه مناسب و تمیز کردن موثر غشا نیز مورد نیاز است.

نانومتر تا ۱۵۰ نانومتر متغیر است). پراکنش نانوذرات بلافاصله قبل از پلیمری شدن بین سطحی با استفاده از فراصوت به مدت زمان ۱ ساعت در دمای اتاق به دست آمد.

۶ نتیجه‌گیری

توسعه مباحث مربوط به خاصیت ضد رسوب در غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب، تحقیق و بررسی مهم در جهت بهبود و اثربخشی فناوری RO به منظور تصفیه آب است و در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در این زمینه بررسی شده‌است. روش‌های توسعه، به اصلاح سطح غشاهای RO مرسوم، بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی و بهره‌برداری از غشاهای RO جدید وابسته است که از جمله مباحث موجود در این مقاله بود. اصلاح سطح، روشی موثر برای بهبود خواص سطح غشا و در نتیجه بهبود عملکرد مقاوم به رسوب است. جدا از رویکردها و اصلاح‌کننده‌های آب‌دوست که در بالا بیان شد، برخی از روش‌های دیگر مانند روش پلیمری شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و سایر اصلاح‌کننده‌ها مانند شارژ مواد یون دو قطبی (Zwitterionic) نیز بالقوه به منظور تولید غشاهای ضد رسوب RO هستند. با این حال، اصلاح سطحی به روش فیزیکی یا روش شیمیایی، معمولاً منجر به زوال شار آب می‌شود. مسئله کاهش شار و خاصیت ضد رسوب باید بهینه و متعادل باشد. علاوه بر این، اصلاح پس از ساخت سطح غشای RO باعث افزایش مشکلات تولید یا به افزایش هزینه عملیات منجر می‌شود. روشی که به موجب آن مقاومت رسوب غشا افزایش می‌یابد را می‌توان درجا افزایش داد (به عنوان مثال، در مراحل روند آماده‌سازی) که از نظر عملی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. غشاها راهکار جدیدی در جهت توسعه فناوری RO هستند. غشاهای RO ترکیبی آلی/معدنی خواص جذابی مانند نفوذپذیری، ضد رسوب و خود تمیزکنندگی نشان می‌دهند که آن‌ها را در استفاده‌های تجاری بسیار امیدوارکننده کرده است. درحقیقت،

مراجع

- Shannon M.A., Bohn P.W., Menachem Elimelech, John G. Georgiadis, Benito J. Marinas, and Anne M. Mayes. Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 337-346, **2010**.
- Subramani A., and Hoek E.M.V., Biofilm Formation, Cleaning, Re-formation on Polyamide Composite Membranes. *Desalination*, 257, 73-79, **2010**.
- Malaeb L., and George M.A., Reverse Osmosis Technology for Water Treatment: State of the Art Review. *Desalination*, 267, 1-8, **2011**.
- Ruth H.H., Woo Y.C., Mezemir D.M., Chul K.B., Park Kwang-Duck., and Choi June-Seok., Reverse Osmosis Membrane Fabrication and Modification Technologies and Future Trends: a Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102100, **2020**.
- Dan Li., and Wang H., Recent Developments in Reverse Osmosis Desalination Membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4551-4566, **2010**.
- Selda E.I., Saffarimandoab F., Guclu S., Koseoglu-Imer D.Y., Tunaboylu B., Menciloglu Y., Koyuncu I., and Unal S., Surface Modification of Reverse Osmosis Desalination Membranes with Zwitterionic Silane Compounds for Enhanced Organic Fouling Resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 5133-5144, **2021**.
- Quanfu An., Feng Li., Yanli Ji., and Huanlin C., Influence of Polyvinyl Alcohol on the Surface Morphology, Separation and Anti-fouling Performance of the Composite Polyamide Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 367, 158-165, **2011**.
- Dipak R., Kim Y., Matsuura T., and Arafat H.A., Development of Antifouling Thin-film-composite Membranes for Seawater Desalination. *Journal of Membrane Science*, 367, 110-118, **2011**.
- Lauren F.G., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot Benoit, and Moulin Philippe. Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges. *Water Research*, 43, 2317-2348, **2009**.
- Van W., Elizabeth M., Alyson C.S., Sharma M.M., Young-Hye L., and Benny D.F., Surface modification of Commercial Polyamide Desalination Membranes Using Poly (Ethylene Glycol) Diglycidyl Ether to Enhance Membrane Fouling Resistance. *Journal of Membrane Science*, 367, 273-287, **2011**.
- Zhang Y., Ying W., Guoyuan P., Xiangrong W., Yu Li., Hongwei S., and Yiqun L., Preparation of High Performance Polyamide Membrane by Surface Modification Method for Desalination. *Journal of Membrane Science*, 573, 11-20, **2019**.
- Rana D., and Takeshi M., Surface Modifications for Anti-fouling Membranes. *Chemical Reviews*, 110, 2448-2471, **2010**.
- Kwon B., Sangyoun L., Jaewon C., Hyowon A., Dongjoo L., and Heung S.S., Biodegradability, DBP Formation, and Membrane Fouling Potential of Natural Organic Matter: Characterization and Controllability. *Environmental Science & Technology* 39, 732-739, **2005**.
- Alyson S.C., Elizabeth M., Wagner V., Bryan Hao Ju D.M., Freeman B.D., and Mukul M.S., PEG-coated Reverse Osmosis Membranes: Desalination Properties and Fouling Resistance. *Journal of Membrane Science* 340, 92-108, **2009**.
- Peng W., Tan K.L., Kang E.T., and Neoh K.G., Plasma-induced Immobilization of Poly (Ethylene Glycol) onto Poly (Vinylidene Fluoride) Microporous Membrane. *Journal of Membrane Science* 195, 103-114, **2002**.
- Lei Li., Zhang S., Zhang X., and Zheng G., Polyamide thin Film Composite Membranes Prepared from 3, 4', 5-biphenyl Triacyl Chloride, 3, 3', 5, 5'-biphenyl Tetraacyl Chloride and M-phenylenediamine. *Journal of Membrane Science* 289, 258-267, **2007**.
- Jennifer S.L., Pinnau I., Ciobanu I., Ishida K.P., Alvin Ng., and Reinhard M., Effects of Polyether-polyamide Block Copolymer Coating on Performance and Fouling of Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, 280, 762-770, **2006**.
- Liu Li-F., San-Chuan Y., Yong Z., and Cong-Jie G., Study on a Novel Polyamide-Urea Reverse Osmosis Composite Membrane (ICIC-MPD): I. Preparation and Characterization of ICIC-MPD Membrane. *Journal of Membrane Science* 281, 88-94, **2006**.
- Kanagaraj P., Ibrahim M.A.M., Wei H., and Changkun L., Membrane Fouling Mitigation for Enhanced Water Flux and High Separation of Humic Acid and Copper ion Using Hydrophilic Polyurethane Modified Cellulose Acetate Ultrafiltration Membranes. *Reactive and Functional Polymers*, 150, 104538, **2020**.
- Etemadi H., Yegani R., and Seyfollahi M., The Effect of Amino Functionalized and Polyethylene Glycol Grafted Nanodiamond on Anti-biofouling Properties of Cellulose Acetate

- Membrane in Membrane Bioreactor Systems. *Separation and Purification Technology* 177, 350-362, **2017**.
21. Zhang Y., Ying W., Min G., Guoyuan P., Hongwei S., Xuerong Y., and Yiqun L., Surface Modification on Thin-film Composite Reverse Osmosis Membrane by Cation Complexation for Antifouling. *Journal of Polymer Research*, 26, 1-12, **2019**.
 22. Wei X., Zhi W., Jing C., Jixiao W., and Shichang W., A Novel Method of Surface Modification on Thin-film- composite Reverse Osmosis Membrane by Grafting Hydantoin Derivative. *Journal of Membrane Science*, 346, 152-162, **2010**.
 23. Wilbert M.C., John P., and Andrew Z., Bench-scale Testing of Surfactant-modified Reverse Osmosis/nanofiltration Membranes. *Desalination*, 115, 15-32, **1998**.
 24. Liao Y., Chun-Heng L., Miao T., Rong W., and Anthony G. Fane., Progress in Electrospun Polymeric Nanofibrous Membranes for Water Treatment: Fabrication, Modification and Applications. *Progress in Polymer Science*, 77, 69-94, **2018**.
 25. Zhou Y, Sanchuan Y., Congjie G., and Xianshe F., Surface Modification of Thin Film Composite Polyamide Membranes by Electrostatic Self Deposition of Polycations for Improved Fouling Resistance. *Separation and Purification Technology*, 66, 287-294, **2009**.
 26. Ba C., and James E., Preparation and Characterization of a Neutrally Charged Antifouling Nanofiltration Membrane by Coating a Layer of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) on a Positively Charged Nanofiltration Membrane. *Journal of Membrane Science* 362, 192-201, **2010**.
 27. Chen Y., Tingjian H., Chunhui J., Tianhaoyue Z., Zexi S., Qibin X., Mengjin J., and Pengqing L., Preparation of Antifouling Poly (Ether Ether Ketone) Hollow Fiber Membrane by Ultraviolet Grafting of Polyethylene Glycol. *Materials Today Communications*, 27, 102326, **2021**.
 28. Hachisuka H., and Kenichi I., Composite Reverse Osmosis Membrane Having a Separation Layer with Polyvinyl Alcohol Coating and Method of Reverse Osmotic Treatment of Water Using the Same. U.S. Patent 6, 177,011, 23, **2001**.
 29. Yu S., Zhenhua L., Zhihai C., Xuesong L., Meihong L., and Congjie G., Surface Modification of Thin-film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes by Coating N-isopropylacrylamide-co-acrylic Acid Copolymers for Improved Membrane Properties. *Journal of Membrane Science*, 371, 293-306, **2011**.
 30. Sagle A.C., Elizabeth M., Van W., Hao Ju., Bryan D.M., Benny D., Freeman., and Mukul M Sharma., PEG-coated Reverse Osmosis Membranes: Desalination Properties and Fouling Resistance. *Journal of Membrane Science*, 340, 92-108, **2009**.
 31. Belfer S., Purinson Y., and Kedem O., Surface Modification of Commercial Polyamide Reverse Osmosis Membranes by Radical Grafting: An ATR-FTIR Study. *Acta Polymerica*, 49, 11, 574-582, **1998**.
 32. Mankol V., Zhan H., Song Z., Hongyu W., Yunlong Q., Zhi W., and Jixiao W., Sulfonated Reverse Osmosis Membrane Fabricated with Comonomer Having Excellent Scaling and Fouling Resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 3095-3104, **2021**.
 33. Kang G., Haijun Y., Zhongnan L., and Yiming C., Surface Modification of a Commercial thin Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membrane by Carbodiimide-Induced Grafting with Poly (Ethylene Glycol) Derivatives. *Desalination*, 275, 1-3, 252-259, **2011**.
 34. Zou L., Vidalis I., Steele D., Michelmore A., Low S.P., and Verberk J.Q.J.C., Surface Hydrophilic Modification of RO Membranes by Plasma Polymerization for Low Organic Fouling. *Journal of Membrane Science*, 369, 420-428, **2011**.
 35. Yang R., Jingjing X., Gozde O.I., Sze Y.W., and Karen K.G., Surface-tethered Zwitterionic Ultrathin Antifouling Coatings on Reverse Osmosis Membranes by Initiated Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*, 23, 1263-1272, **2011**.
 36. Mahdavi H., and Rahimi A., Zwitterion Functionalized Graphene Oxide/polyamide Thin Film Nanocomposite Membrane: Towards Improved Anti-fouling Performance for Reverse Osmosis. *Desalination*, 433, 94-107, **2018**.
 37. Kulkarni A., Debabrata M., and William N.G., Flux Enhancement by Hydrophilization of thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, 114, 39-50, **1996**.
 38. Lin N.H., Myung-man K., Gregory T.L., and Yoram C., Polymer Surface Nano-structuring of Reverse Osmosis Membranes for Fouling Resistance and Improved Flux Performance. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4642-4652, **2010**.
 39. Jeong B.H., Eric M.H., Yushan Y., Arun S., Xiaofei H., Gil H., Asim K.G., and Anna J., Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: a New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, 294, 1-7, **2007**.
 40. Kang G.d., and Yi-ming C., Development of Antifouling Reverse Osmosis Membranes for Water Treatment: a Review. *Water Research*, 46, 584-600, **2012**.

مروری بر انواع لاستیک سیلیکون و روش‌های پخت در دمای بالا

احسان عالی‌خانی*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

لاستیک‌های سیلیکون دسته‌ای ویژه از پلیمرهای الاستومری هستند که به دلیل خواص فوق‌العاده، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع برق و الکترونیک، بهداشتی و پزشکی، خودروسازی، نظامی و هوافضا پیدا کرده‌اند. انعطاف‌پذیری بالا در دماهای بسیار پایین، زیست‌سازگاری، مقاومت عالی به اوزون و پیرشدگی، پایداری گرمایی بالا و آب‌گریزی، تنها بخشی از خواص منحصر به فرد لاستیک‌های سیلیکون به شمار می‌آیند. لاستیک‌های سیلیکون از نظر سامانه پخت به دو دسته‌ی پخت‌شونده در دمای بالا و پخت‌شونده در دمای پایین تقسیم می‌شوند. نوع سامانه‌ی پخت و عامل پخت‌کننده، می‌توانند تأثیر چشمگیری بر خواص نهایی این پلیمر داشته باشند. از این رو مقاله‌ی مروری حاضر، ابتدا لاستیک‌های سیلیکون و انواع دسته‌بندی آن‌ها را مرور می‌کند. سپس سامانه‌های پخت مرسوم و نیز، عوامل نوین پخت لاستیک‌های سیلیکون در دمای بالا را مورد بررسی قرار می‌دهد.

واژه‌های کلیدی:

لاستیک سیلیکون،
پلی‌سیلوکسان،
انواع لاستیک‌های سیلیکون،
پخت پراکسیدی،
پخت افزایشی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Ehsanalikhani120@gmail.com

۱ مقدمه

سیلیکون‌ها دسته‌ای از مواد سنتزی با ماهیت معدنی-آلی هستند، که در زنجیر اصلی خود به صورت یک در میان اتم‌های اکسیژن و سیلیسیم (Silicium) دارند. طول این زنجیر از ده‌ها واحد تکرارشونده شروع شده، در لاستیک‌های سیلیکون به هزاران واحد تکرارشونده می‌رسد. انواع سیلیکون‌ها گستره‌ی بزرگی از مواد، مانند روغن‌های مقاوم به گرما، گریس‌ها، عوامل اصلاح‌کننده‌ی سطح و لاستیک‌های منعطف و دارای ویژگی‌های منحصر به فرد را شامل می‌شوند [۱،۲]. لاستیک‌های سیلیکون که پلی‌سیلوکسان نیز نامیده می‌شوند، پیوندهای بین مولکولی ضعیفی دارند. ضعف بودن پیوندهای بین مولکولی، باعث شده است که لاستیک‌های سیلیکون حتی در دماهای پایین نیز، کشسانی و تراکم‌پذیری بالایی داشته باشند [۴]. خواص فوق‌العاده‌ی سیلیکون‌ها از ساختار مولکولی منحصر به فردشان سرچشمه می‌گیرد. بیشتر بودن انرژی پیوند Si-O نسبت به انرژی پیوند C-C، تأثیر بسیار زیادی بر خواص لاستیک‌های سیلیکون نسبت به لاستیک‌های آلی که زنجیر اصلی‌شان متشکل از پیوندهای C-C است، داشته است.

برخی از خواص لاستیک‌های سیلیکون از لاستیک‌های آلی، برتر است. خواصی مانند پایداری گرمایی، پایداری شیمیایی، مقاومت سایشی، پایداری آب‌وهوایی، مقاومت به اوزون و حفظ خواص کشسانی در دماهای بسیار پایین [۵-۱۱] از این دسته‌اند. به خاطر همین خواص منحصر به فرد، لاستیک‌های سیلیکون به صورت گسترده‌ای به جای پلیمرهای پتروشیمیایی در صنایع مختلفی همچون، هوافضا و خودروسازی [۴،۱۴]، برق [۱۲،۱۳]، ساختمان‌سازی [۱۵-۱۷] و نیز ساخت صفحات منعطف رسانای گرما [۱۸،۱۹]، عایق‌های فداشونده [۲۰،۲۱] و تجهیزات پزشکی [۱،۱۴] استفاده می‌شوند. شکل ۱ یکی از کاربردهای لاستیک سیلیکون در صنعت الکترونیک را نشان می‌دهد.

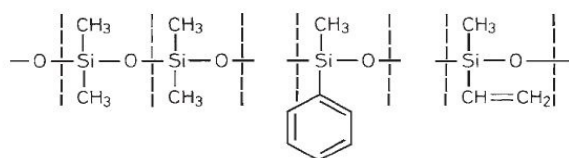
۲ دسته‌بندی لاستیک‌های سیلیکون

۲-۱ بر اساس استخلاف روی زنجیر و عملکرد نهایی

در زنجیر لاستیک‌های سیلیکون، هر اتم سیلیسیم از دو جهت به اتم اکسیژن متصل است. دو استخلاف دیگر سیلیسیم در هنگام سنتز، با گروه‌های آلی مانند متیل، وینیل، فنیل و غیره، پُر می‌شوند [۱،۳،۴]. بسته به نوع این استخلاف‌ها، خواص و نام لاستیک سیلیکون تغییر می‌کند. برای مثال اگر هر دو استخلاف از گروه متیل (Methyl) تشکیل شده باشند، این لاستیک، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS یا MQ) نامیده می‌شود. معمولاً به منظور بهتر و سریع‌تر انجام شدن واکنش پخت، مقادیر معینی از گروه‌های متیل را با گروه‌های وینیل (Vinyl) جایگزین می‌کنند و لاستیک حاصل را متیل‌وینیل‌سیلوکسان (MVQ) می‌نامند. همچنین برای افزایش کارایی لاستیک‌های سیلیکون در دماهای خیلی بالا یا خیلی پایین، چند درصد از گروه‌های متیل را با گروه‌های فنیل (Phenyl) جایگزین می‌کنند [۱].

این لاستیک با نام فنیل‌متیل‌سیلوکسان (PMQ) شناخته می‌شود. PMQها دارای مقاومت تابشی (مقاومت به تابش‌های رادیواکتیو) بالاتری نسبت به سایر اعضای خانواده‌ی خود هستند [۲۲].

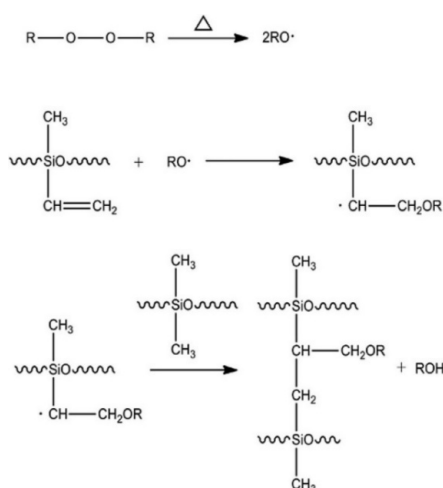
شکل ۲، ساختار این سه گونه لاستیک سیلیکون را نشان می‌دهد. البته برای داشتن پختی بهتر به PMQها نیز مقادیر کمی گروه‌های وینیلی اضافه می‌کنند که در این صورت آن‌ها را فنیل‌وینیل‌متیل‌سیلوکسان (PVMQ) می‌نامند [۲]. اصلاحات دیگری نیز روی گروه‌های جانبی لاستیک سیلیکون انجام شده است. برای مثال در دهه‌ی ۱۹۵۰، لاستیک‌های سیلیکونی عرضه شدند که در آن‌ها برخی از گروه‌های متیل با گروه‌های شامل فلئوئور و نیتریل جایگزین شده بودند. هرچند که لاستیک‌های سیلیکون شامل گروه نیتریل به لحاظ تجاری مورد توجه قرار نگرفتند. ولی لاستیک‌های دارای گروه‌های فلئوئور (FMQ) با



شکل ۲ ساختار مولکولی سه گونه‌ی پرکاربرد لاستیک سیلیکون. از راست به چپ به ترتیب عبارت‌اند از MVQ، PMQ و MQ [۳].



شکل ۱ کاربرد لاستیک سیلیکون در صنعت الکترونیک. صفحات انعطاف‌پذیر رسانای گرما [۱۹].



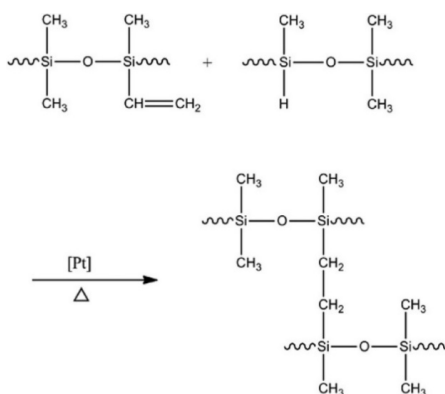
شکل ۵- سازوکار پخت MVQ با سامانه ی پخت پراکسیدی [۲۵].

دمای اتاق (RTV) تقسیم می شوند. لاستیک های سیلیکون HTV نسبت به لاستیک های سیلیکون RTV در دما و فشار بالاتری پخت می شوند. افزون بر این، انواع HTV نسبت به RTV، خواص مکانیکی و مقاومت به پیرشدگی بهتری دارند و دارای توانایی کافی برای کاربری طولانی مدت در فضای باز هستند [۳]. شکل ۴ به صورت طرح وار، دسته بندی لاستیک های سیلیکون بر اساس دمای پخت را نشان می دهد.

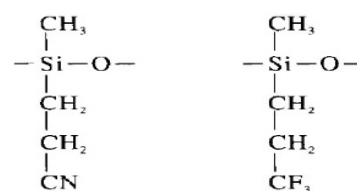
۳ شبکه ای کردن لاستیک های سیلیکون HTV

به طور کلی پخت پراکسیدی و پخت افزایشی (Addition Cure) به دو روش متداول برای پخت لاستیک های سیلیکون HTV به شمار می آیند.

شکل های ۵ و ۶، سازوکار پخت MVQ را به ترتیب با پخت پراکسیدی و پخت افزایشی، نمایش می دهند.



شکل ۶ سازوکار پخت MVQ با سامانه ی پخت افزایشی [۲۵].



شکل ۳ ساختار مولکولی لاستیک های سیلیکون شامل فلئور و نیتریل، به ترتیب از راست به چپ [۴].

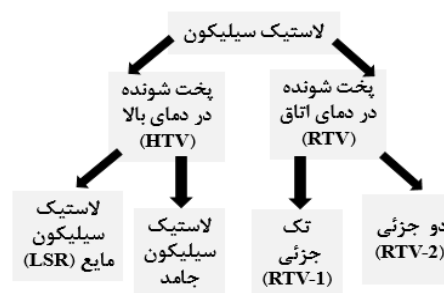
وجود قیمت بسیار بالایی که دارند؛ به دلیل پایداری فوق العاده در برابر حلال ها، روغن ها و مواد سوختی، کاربردهای گسترده ای یافتند [۴]. همچنین برای پخت بهتر FMQها نیز مقداری گروه وینیلی به زنجیر پلیمر اضافه می شود که در این صورت، به آن FVMQ می گویند.

شکل ۳ ساختار شیمیایی لاستیک های سیلیکون دارای گروه های نیتریل و فلئور را نشان می دهد. نوع استخلاف های موجود بر سیلیسیم، خواص و عملکرد لاستیک سیلیکون را تعیین می کنند. بر همین اساس، لاستیک های سیلیکون تجاری به چهار دسته ی اصلی تقسیم می شوند.

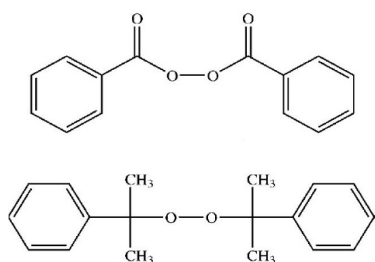
لاستیک های سیلیکون معمولی (General Purpose) شامل MVQها و MQها، لاستیک های سیلیکون با عملکرد بالا (High Performance) شامل MVQها، لاستیک های سیلیکون مقاوم در برابر حلال ها (Solvent Resistant Rubbers) شامل FVMQها و FVMQها و در نهایت لاستیک های سیلیکون با دمای کاری بسیار پایین (Extreme Low Temperature Service) که شامل PMQها و PVMQها می شوند، این چهار دسته را تشکیل می دهند [۱].

۲-۲ بر اساس دمای پخت

به طور کلی لاستیک های سیلیکون بر اساس دمای پخت به دو دسته ی پخت شونده در دمای بالا (HTV) و پخت شونده در



شکل ۴ دسته بندی لاستیک های سیلیکون بر اساس دمای پخت [۱].



شکل ۷ به ترتیب از بالا به پایین، ساختار شیمیایی دی بنزوئیل پراکسید و دی کومیل پراکسید [۲۴].

۳-۱ پخت پراکسیدی

در پخت پراکسیدی، عامل پخت، ترکیبی پراکسیدی است که در دماهای بالا تخریب می‌شود. حاصل این تخریب، تشکیل رادیکال‌های فعال است که به راحتی می‌توانند به گروه‌های متیل یا وینیل موجود روی زنجیر لاستیک سیلیکون حمله کرده و با جدا کردن هیدروژن از آن‌ها تشکیل بزرگ‌رادیکال دهند. در ادامه بزرگ‌رادیکال‌ها با زنجیرهای لاستیک سیلیکون برخورد کرده و باعث اتصال زنجیرها به یکدیگر می‌شوند. با گذشت زمانی کوتاه از فعال شدن پراکسید و تولید رادیکال توسط آن، واکنش‌ها به قدری تکرار می‌شوند که در نهایت پلیمری با شبکه‌ای از اتصالات عرضی ایجاد شود. برای رادیکال‌های آزاد شده از تخریب پراکسید، حمله به گروه وینیلی راحت‌تر و سریع‌تر از حمله به گروه‌های متیل روی زنجیر است. به همین خاطر تولیدکنندگان، برای بهتر انجام شدن فرایند پخت، درصدی از گروه‌های متیل را با گروه‌های وینیل جایگزین می‌کنند. پراکسیدها عوامل پخت بسیار مناسبی هستند زیرا در دمای اتاق یا دماهای متوسط، درون فرمول لاستیک سیلیکون، پایدار و غیرفعال باقی می‌مانند و تنها در دماهای بیشتر از دمای تخریب است که فعال می‌شوند [۲۵، ۲۶]. بنزوئیل پراکسید (Benzoyl Peroxide)، ۲ و ۴ دی کلروبنزوئیل پراکسید (2,4-Dichlorobenzoyl Peroxide) و ترشیو بوتیل پربنزوات (t-butyl Per Benzoate)، به میزان ۰/۵ تا ۳ درصد وزنی برای پخت MQ مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد در دمای اتاق برای چندین ماه درون ترکیب لاستیک سیلیکون پایدار هستند. اما در حدود ۷۰ °C به تدریج فرایند پخت را شروع خواهند کرد. لاستیک‌های سیلیکون دارای گروه‌های جانبی وینیلی می‌توانند با پراکسیدهای دارای فعالیت کمتر مانند دی کومیل پراکسید (Dicumyl Peroxide) و ترشیو بوتیل پر استات (t-butyl Peracetate) نیز پخت شوند. جالب است که اگر درصد گروه‌های وینیلی زیاد باشد (۴ تا ۵ درصد)، حتی می‌توان لاستیک سیلیکون را با سامانه‌ی پخت گوگردی نیز شبکه‌ای کرد [۴]. شکل ۷، ساختار شیمیایی دو عامل پخت پراکسیدی پر کاربرد در پخت لاستیک سیلیکون را نشان می‌دهد.

۳-۲ پخت افزایشی

پخت پراکسیدی، در کنار مزایا و محاسن خاص خود، کاستی‌هایی نیز دارد. این کاستی‌ها عبارتند از:

- بوی بد محصول

- زرد شدن سطح محصول بعد از پس پخت (Post Cure)

- ضریب اصطکاک بالای سطح

- باقی ماندن بخشی از پراکسید درون محصول

- تغییر مزه و بوی محصول

- پخش شدن در محیط کار و آسیب زدن به سلامت کارگران بنا به دلایل گفته شده، به طور صنعتی و در مقیاس بزرگ، روش پخت دیگری نیز برای لاستیک‌های سیلیکون HTV مورد استفاده قرار می‌گیرد. نام این روش، پخت افزایشی است. بر خلاف روش پراکسیدی که سامانه‌ای تک جزئی است، پخت افزایشی، سامانه‌ای دو جزئی به شمار می‌رود. در این روش، جزء اول که معمولاً مقدار بیشتری از ترکیب را به خود اختصاص می‌دهد، از نوع MVQ است. جزء دوم همان MQ است، با این تفاوت که برخی از گروه‌های متیل آن با هیدروژن جایگزین شده‌اند. به کمک کاتالیزورهایی از جنس پلاتین یا پالادیم و همچنین دمای بالا، گروه وینیلی با گروه هیدروژن وارد واکنش شده و اتصال عرضی را تشکیل می‌دهد. تعداد زیادی از این واکنش‌ها رخ می‌دهند تا پلیمری با ساختار شبکه‌ای ایجاد شود. از جمله مزایای این روش نسبت به روش پراکسیدی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۳]:

- تولید محصولی عاری از پراکسید و بی بو

- شفافیت بالاتر محصول

- استحکام پارگی بیشتر

- ضروری نبودن مرحله پس پخت

- عدم زردشدگی محصول، حتی بعد از پس پخت

به خاطر مزایایی که روش پخت افزایشی نسبت به پخت پراکسیدی دارد، معمولاً در کاربردهای پزشکی و بهداشتی محصولات پخت شده با روش افزایشی ترجیح داده می‌شوند. چرا که آلودگی کمتری نسبت به محصولات پخت شده با روش پراکسیدی دارند [۲۳].

با وجود تمام مزایای گفته شده برای روش پخت افزایشی، گران بودن کاتالیزور مورد استفاده در این سامانه و دشواری جدا کردن کاتالیزور عمل نکرده یا مشتقات آن از لاستیک سیلیکون و

زمان ماندگاری (Shelf Life) لاستیک سیلیکون پس از افزودن عامل پخت (برای سامانه‌های پخت پراکسیدی) و افزودن کاتالیزور (برای سامانه‌های پخت افزایشی یا به عبارتی پخت دو جزئی) است.

بسته به شرایط نگه‌داری در انبار و اجزای مختلف موجود در آمیزه‌های لاستیک سیلیکون، همچون تقویت‌کننده‌ها و پرکننده‌ها، آمیزه‌های حاوی پراکسید دارای زمان ماندگاری ۳ تا ۶ ماه هستند. این در حالی است که آمیزه‌های لاستیک سیلیکون حاوی سامانه پخت دو جزئی (سامانه‌ی افزایشی)، دارای زمان ماندگاری ۱ تا ۷ روز هستند [۲۳].

باید توجه داشت که لاستیک‌های سیلیکون HTV، برای پخت، افزون بر سامانه‌ی پخت، به دمای بالا نیز نیاز دارند.

۵ روش‌های نوین پخت لاستیک‌های سیلیکون HTV

کاستی‌های موجود در هر دو روش پخت پراکسیدی و افزایشی، همچنین تأثیر چشمگیری که سامانه‌ی پخت بر خواص لاستیک سیلیکون بر جای می‌گذارد، موجب شده‌اند که تحقیقاتی به منظور رفع چنین کاستی‌هایی و نیز بهبود هر چه بیشتر خواص لاستیک‌های سیلیکون با به‌کارگیری روش‌های نوین پخت، صورت پذیرد.

روش‌هایی که در مقالات تازه و به روز [۳۰-۲۵]، استفاده می‌شوند، معمولاً به این صورت هستند که محققان در آزمایشگاه یک یا چند نوع عامل پخت جدید سنتز می‌کنند و لاستیک‌های سیلیکون با گروه‌های آلی گوناگون را با آن‌ها پخت می‌کنند. اتصالات عرضی حاصل از عوامل پخت جدید، دارای طول‌های متفاوت هستند. برای مثال در پخت پراکسیدی و پخت افزایشی، اتصالات عرضی میان زنجیرها فقط از یک پیوند C-C تشکیل شده‌اند. در صورت افزایش طول این اتصال، خواص مکانیکی لاستیک پخت‌شده، بهبود می‌یابد. بنابراین یکی از برتری‌های روش‌های پخت جدید، می‌تواند بهبود خواص مکانیکی لاستیک سیلیکون به دلیل بیشتر شدن طول اتصالات عرضی میان زنجیرها باشد.

Diao و همکاران [۲۵] سامانه‌ی پخت جدیدی را برای نخستین بار با استفاده از کلروپروپیل پلی‌سیلوکسان (لاستیک سیلیکونی که درصدی از گروه‌های آلی آن را گروه‌های کلروپروپیل تشکیل داده‌اند و به اختصار CPPS نامیده می‌شود) مطالعه کردند. در این کار، روغن پلی‌دی‌متیل-کو-۳-آمینوپروپیل‌متیل‌سیلیکون (APPS) و پلی‌دی‌متیل-کو-۳ (۲-آمینو اتیل آمینو) پروپیل‌سیلیکون (AEAPPS) به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده به کار گرفته شدند.

بازگرداندن آن به چرخه‌ی تولید، یکی از بزرگ‌ترین کاستی‌های سامانه‌ی پخت افزایشی به شمار می‌آید [۲۶].

۴ مقایسه‌ی خواص مکانیکی و زمان ماندگاری سامانه‌های پخت پراکسیدی و افزایشی

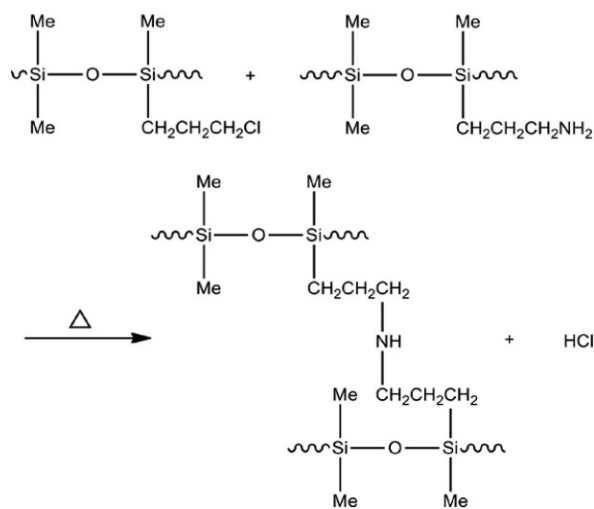
جدول ۱، خواص مکانیکی لاستیک‌های سیلیکون پخت‌شده با این دو روش را مقایسه کرده است.

R-plus 4001/60 و R-401/60، دو گونه‌ی استاندارد از لاستیک‌های سیلیکون مصارف عام شرکت واکر (Wacker) آلمان هستند که هر دو سختی یکسانی دارند. R-plus 4001/60 و R-401/60، به ترتیب با سامانه‌ی افزایشی و پراکسیدی پخت می‌شوند. همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد، لاستیک سیلیکون پخت‌شده با روش افزایشی، کشش شکست (Elongation at Break) بالاتر و استحکام کششی (Tensile Strength) پایین‌تری نسبت به هم‌تای خود که با سامانه‌ی پراکسیدی پخت شده‌است دارد.

بیشتر بودن استحکام کششی لاستیک پخت‌شده با سامانه‌ی پراکسیدی، با وجود کمتر بودن کشش شکست آن، می‌تواند بیان کند که احتمالاً مدول لاستیک مذکور، بالاتر از لاستیک پخت‌شده با سامانه‌ی افزایشی است. این تفاوت در مدول، امری طبیعی است. به طوری که لاستیک‌های سیلیکون پخت‌شده با سامانه‌ی افزایشی، معمولاً مدول پایین‌تری نسبت به لاستیک‌های پخت‌شده با سامانه‌ی پراکسیدی دارند. افزون بر این، مقاومت پارگی و مانایی فشاری لاستیک پخت‌شده با سامانه‌ی افزایشی بیشتر از لاستیک پخت‌شده با سامانه‌ی پراکسیدی است [۲۳]. نکته‌ی مهم دیگر در مقایسه‌ی دو سامانه‌ی مرسوم پخت،

جدول ۱ مقایسه‌ی خواص مکانیکی لاستیک‌های سیلیکون پخت‌شده با سامانه‌ی پخت افزایشی و پراکسیدی [۲۳].

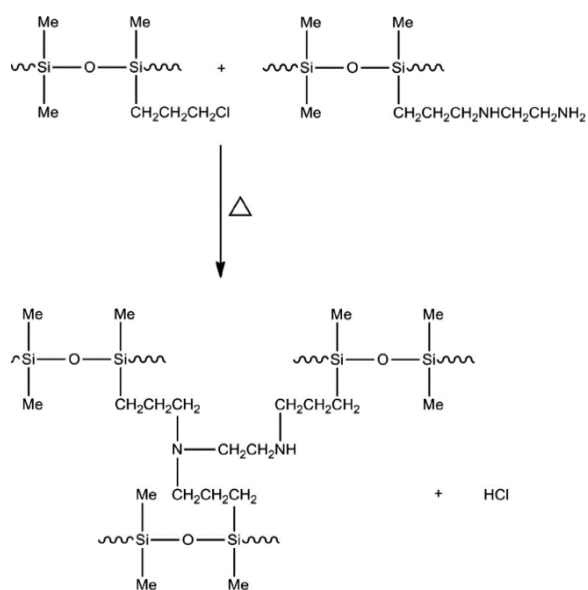
خواص	R-plus 4001/60	R-401/60
Hardness (Shore A)	۶۰	۶۰
Tensile strength (MPa)	۱۰	۱۱
Elongation at (%) break	۸۰۰	۶۰۰
Tear resistance (N/mm)	۳۲	۲۴
Compression set (%)	۱۹	۱۵



شکل ۹ سازوکار پخت کلروپروپیل سیلوکسان به کمک APPS [۲۵].

به عنوان بستر تحقیقاتی برای بررسی عملکرد عامل پخت تلچلیک (Telechelic) پلی دی متیل سیلوکسان اختتام یافته با گروه های آمینی (MATTPS) که ترکیبی سنتزی شامل زنجیر پلی سیلوکسان کوتاه با تعدادی گروه آمینی است، استفاده کردند. شایان گفتن است که، MATTPS در همین تحقیق سنتز شد. همچنین در یکی از مراحل سنتز MATTPS، ترکیب آمینی دیگری با نام پلی دی متیل سیلوکسان با گروه های انتهایی آمینوپروپیل (ATPS) به دست آمد. در ادامه، ATPS نیز به عنوان عامل پخت، مورد استفاده قرار گرفت. اثبات شده است که گروه های آمینی موجود روی این عوامل پخت، می توانند در دماهای بالا با گروه های کلروپروپیل موجود روی زنجیرهای لاستیک سیلیکون واکنش دهند. با توجه به وجود چندین گروه آمینی، روی مولکول های MATTPS و ATPS، هر مولکول از این عوامل می تواند چندین زنجیر لاستیک سیلیکون را به هم متصل کند.

Dong و همکاران [۲۶] آمیزه هایی مطابق با جدول ۲، با مقادیر مختلف عامل پخت تهیه کردند و خواص این آمیزه ها را مورد مقایسه قرار دادند. TS530 در جدول ۲، نوعی خاص از ذرات معدنی سیلیکا است. در جدول های ۳ و ۴، حرف r نشان دهنده ی نسبت گروه های آمینی موجود در عامل پخت، به گروه های کلروپروپیل موجود در زنجیر لاستیک سیلیکون است. تغییر این نسبت به معنی زیاد یا کم کردن مقدار عامل پخت است. از جدول های ۳ و ۴، این موضوع برداشت می شود که با افزایش درصد MATTPS، چگالی اتصالات عرضی (CLD) آمیزه ها هم افزایش می یابد. همچنین این عامل پخت می تواند بیش از دو زنجیر را به هم متصل کند. TS و EB در جدول های



شکل ۸- سازوکار پخت کلروپروپیل سیلوکسان به کمک AEAPPS [۲۵].

در ادامه تأثیر عوامل متفاوت مانند نوع عامل پخت، مقدار عامل پخت و درصد کلروپروپیل موجود در لاستیک سیلیکون، بر خواص محصول نهایی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که هر دو عامل پخت می توانند نقش خود را به صورت موفقیت آمیز ایفا کنند. باید توجه داشت که عوامل پخت و نیز کلروپروپیل پلی سیلوکسان مورد استفاده در این کار، در آزمایشگاه سنتز شدند.

شکل های ۸ و ۹، واکنش پخت کلروپروپیل پلی سیلوکسان را به ترتیب با APPS و AEAPPS نشان می دهند. شلوغ تر بودن گروه های آمینی موجود در AEAPPS و ممانعت فضایی بیشتر آن ها نسبت به گروه های آمینی موجود در APPS، فعالیت شیمیایی گروه های آمینی را کم می کند. در نتیجه خواص مکانیکی لاستیک سیلیکون پخت شده به کمک APPS بهتر از لاستیک سیلیکون پخت شده با AEAPPS است. زیرا گروه های آمینی APPS به دلیل فعالیت بیشتر خود، راحت تر با گروه های کلروپروپیل موجود بر لاستیک سیلیکون، درگیر می شوند. با این حال طبق ادعای Diao و همکاران [۲۵]، به طور کلی، خواص مکانیکی لاستیک های سیلیکون پخت شده به کمک هر دو عامل پخت AEAPPS و APPS، از لاستیک های سیلیکون تهیه شده از پخت پراکسیدی و افزایشی، بهتر بوده، می توانند در آینده کاربردهایی در ابعاد صنعتی داشته باشند. ضمن این که، این روش پخت به هیچ کاتالیزوری احتیاج ندارد. Dong و همکاران [۲۶] نیز، از کلروپروپیل پلی سیلوکسان

جدول ۲ ترکیب درصد نمونه‌های ساخته شده توسط دانگ و همکاران [۲۶].

مواد	ترکیب درصد اجزای نمونه‌ها (Phr)	
	پخت شده با ATPS	پخت شده با MATTPS
CPPS	۱۰۰	۱۰۰
TS530	۵۰	۵۰
ATPS	۰	۱/۴۳-۱۱/۴۷
MATTPS	۰/۵۳-۴/۲۲	۰

جدول ۴ خواص نمونه‌های پخت شده با مقادیر مختلف ATPS [۲۶].

نمونه	r	Hardness (Shore A)	TS (MPa)	EB (%)	CLD (g/Mol)
ATPS-1	۰/۵	۵۴	۶/۷۴	۱۰۸۴	۷۹۸۷
ATPS-2	۱	۵۷	۸/۶۲	۱۰۰۰	۷۰۷۳
ATPS-3	۲	۶۰	۷/۴۲	۳۷۱	۶۰۶۹
ATPS-4	۳	۵۹	۵/۶۶	۳۶۷	۶۶۲۹
ATPS-5	۴	۵۷	۴/۱۹	۳۳۸	۶۹۷۷

نتیجه‌گیری

لاستیک‌های سیلیکون از نظر نوع سامانه‌ی پخت به دو دسته‌ی پخت شونده در دمای بالا و پخت شونده در دمای اتاق تقسیم می‌شوند. لاستیک‌های سیلیکون پخت شونده در دمای بالا، دارای دو روش مرسوم پخت، شامل پخت تک جزئی با سامانه‌ی پراکسیدی و پخت دوجزئی با سامانه‌ی افزایشی هستند. هر یک از این روش‌ها محاسن و معایب خاص خود را دارند. انتخاب نوع سامانه‌ی پخت می‌تواند بر خواص و عملکرد نهایی لاستیک‌های سیلیکون اثرگذار باشد. از این رو، تحقیق و بررسی روش‌های نوین پخت، توجه بخش علمی و صنعتی را به خود جلب کرده است. استفاده از عوامل پخت آمینی برای پخت کلروپروپیل پلی‌سیلوکسان، نمونه‌ای از این تحقیقات است. اما تعداد این تحقیقات چشمگیر نیست. لاستیک‌های سیلیکون پخت شده با چنین سامانه‌هایی نشان داده‌اند که افزون بر دارا بودن خواص مکانیکی برتر نسبت به لاستیک‌های پخت شده با سامانه‌های پخت مرسوم، برخی از معایب آن‌ها را نیز، ندارند. با این حال مشکلاتی بر سر راه صنعتی شدن این روش‌ها وجود دارد. برای مثال عوامل پخت مورد استفاده در این مقالات، توسط محققین، آن هم در ابعاد آزمایشگاهی تولید شده‌اند و مانند عوامل پخت پراکسیدی که در انواع مختلف و با درصد‌های خلوص متفاوت در بازارها موجودند، در دسترس نیستند. افزون بر این، چنین عواملی تنها می‌توانند لاستیک‌های سیلیکون دارای گروه‌های عاملی خاص را پخت کنند. به هر حال، بهبود خواص مکانیکی از طریق به کارگیری سامانه‌ی پخت مناسب، به قدری جالب و جذاب است که می‌توان انتظار داشت، در آینده تحقیقات بیشتری در این زمینه انجام پذیرد. به طوری که حتی شاهد به کارگیری این سامانه‌ها در ابعاد صنعتی باشیم.

۳ و ۴، به ترتیب بیان‌کننده‌ی استحکام کششی و کشش شکست نمونه‌ها است.

در مقابل، نمونه‌های پخته شده با ATPS، روند یکنواختی ندارد. ابتدا با افزایش مقدار ATPS، چگالی اتصالات عرضی، افزایش یافته، سپس با افزایش بیشتر ATPS، چگالی اتصالات عرضی دچار کاهش می‌شود.

با این حال برای هر دو نوع عامل پخت می‌توان گفت، هنگامی که درصد گروه آمینی نسبت به گروه‌های کلروپروپیل موجود در لاستیک سیلیکون خیلی کم باشد (در نسبت ۰/۵ درصد)، شبکه‌ی مستحکمی تشکیل نمی‌شود و خواص مکانیکی زیاد خوبی به دست نمی‌آید. هنگامی که مقدار گروه آمینی بیش از اندازه باشد، خواص مکانیکی از حالت بهینه دور شده و دچار افت می‌شوند. در نهایت Dong و همکاران [۲۶] این نتیجه را بیان می‌کنند که بهترین نسبت برای رسیدن به خواص مکانیکی بهینه، نسبت یک به یک میان گروه‌های عاملی موجود در عوامل پخت و لاستیک سیلیکون است.

جدول ۳ خواص نمونه‌های پخت شده به کمک مقادیر

مختلف MATTPS [۲۶].

نمونه	r	Hardness (Shore A)	TS (MPa)	EB (%)	CLD (g/Mol)
MATTPS-1	۰/۵	۴۹	۸/۴۴	۱۱۲۱	۱۴۰۴۳
MATTPS-2	۱	۵۱	۹/۵۲	۱۱۳۵	۱۱۵۵۵
MATTPS-3	۱/۵	۵۲	۹/۲۷	۱۰۹۷	۱۰۲۷۵
MATTPS-4	۲	۵۳	۹/۰۱	۱۱۳۲	۹۵۳۵
MATTPS-5	۳	۵۵	۷/۰۶	۱۰۵۸	۸۱۲۴
MATTPS-6	۴	۵۶	۶/۱۵	۱۰۰۳	۶۷۴۱

مراجع

- Hanna Dodiuk., Sydney H Goodman., Handbook of Thermoset Plastics, William Andrew Publishing, Third Edition, USA, 555-557, **2014**.
- Manas Chanda Salil Roy K., Industrial Polymers Specialty Polymers and Their Applications, CRC Press, Fourth Edition, UK, 139, **2008**.
- J.R., White De S.K., Rubber Technologist's Handbook, Rapra Technology Limited, UK, 76, **2001**.
- Brydson J. A., Plastics Materials, Seventh Edition, UK, 832 – 839, **1999**.
- Liu D., Song L., Song H., Chen J., Tian Q., Chen L., & Sun G., Correlation Between Mechanical Properties and Microscopic Structures of an Optimized Silica Fraction in Silicone Rubber. *Composites Science and Technology*, 165, 373-379, **2018**.
- Pradhan B., Roy S., Srivastava S. K., & Saxena A., Synergistic Effect of Carbon Nanotubes and Clay Platelets in Reinforcing Properties of Silicone Rubber Nano Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 1-11, **2015**.
- Zhang C., Wang J., & Song S, Preparation of a Novel Type of Flame Retardant Diatomite and Its Application in Silicone Rubber Composites. *Advanced Powder Technology*, 30, 1567-1575, **2019**.
- Zhang J., Zhang H., Wang H., Chen F., & Zhao Y., Extruded Conductive Silicone Rubber with High Compression Recovery and Good Aging-Resistance for Electromagnetic Shielding Applications. *Polymer Composites*, 40, 1078-1086, **2019**.
- Li H., Chen W., Xu J., Li J., Gan L., Chu X., & Du H., Enhanced Thermal Conductivity by Combined Fillers in Polymer Composites. *Thermochimica Acta*, 676, 198-204, **2019**.
- Qi J., Wen Q., Zhu J., & He T., Synthesis of a Novel Intumescent Flame Retardant Based on Phosphorus, Nitrogen, and Silicone, and Application in VMQ. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137, 1549-1557, **2019**.
- Mi H.Y., Jing X., Huang H.X., & Turng L.S., Novel Polydimethylsiloxane (PDMS) Composites Reinforced with Three-Dimensional Continuous Silica Fibers. *Materials Letters*, 210, 173-176, **2018**.
- Maghsoudi K., Momen G., Jafari R., & Farzaneh M., Direct Replication of Micro-Nanostructures in the Fabrication of Superhydrophobic Silicone Rubber Surfaces by Compression Molding. *Applied Surface Science*, 458, 619-628, **2018**.
- mWu T., Lai X., Li H., Chen Y., Wang Y., Liu T., & Zeng X., Synergistic Enhancement of Vinyltriethoxysilane and Layered Mg–Al Double Hydroxide on the Tracking and Erosion Resistance of Silicone Rubber. *Polymer Testing*, 84, 106373, 1-12, **2020**.
- Shit S.C., & Shah P., A Review on Silicone Rubber. *National Academy Science Letters*, 36, 355-365, **2013**.
- Anyszka R., Bieliński D. M., Pędzich Z., Parys G., Rybiński P., Zarzecka-Napierała, & Szumera, M, Effect of Mineral Filler Additives on Flammability, Processing and Use of Silicone-Based Ceramifiable Composites. *Polymer Bulletin*, 75, 1731-1751, **2018**.
- Hu S., Chen F., Li J. G., Shen Q., Huang Z. X., & Zhang L. M, The Ceramifying Process and Mechanical Properties of Silicone Rubber/Ammonium polyphosphate/Aluminium Hydroxide/mica Composites. *Polymer Degradation and Stability*, 126, 196-203, **2016**.
- Anyszka R., Bieliński D. M., Pędzich Z., & Szumera M., Influence of Surface-Modified Montmorillonites on Properties of Silicone Rubber-Based Ceramizable Composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 111-121, **2015**.
- Zhou W. Y., Qi S. H., Zhao H. Z., & Liu N. L., Thermally Conductive Silicone Rubber Reinforced with Boron Nitride Particle. *Polymer Composites*, 28, 23-28, **2007**.
- Chiu H.T., Sukachonmakul T., Kuo M.T., Wang Y.H., & Wattanakul, K, Surface Modification of Aluminum Nitride by Polysilazane and Its Polymer-Derived Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramic for the Enhancement of Thermal Conductivity in Silicone Rubber Composite, *Applied Surface Science*, 292, 928-936, **2014**.
- Yang D., Zhang W., Jiang B., & Guo Y., Silicone Rubber Ablative Composites Improved with Zirconium Carbide or Zirconia. Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing*, 44, 70-77, **2013**.
- Zhou C., Yu L., Luo W., Chen Y., Zou H., & Liang M., Ablation Properties of Aluminum Silicate Ceramic Fibers and Calcium Carbonate Filled Silicone Rubber Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 1-8, **2015**.
- Diao S., Zhang S., Yang Z., Feng S., Zhang C., Wang Z., & Wang G, Effect of Tetraphenylphenyl-Modified Fumed Silica on Silicone Rubber Radiation Resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 2440-2447, **2011**.
- Jerschow P., Silicone Elastomers, iSmithers APRA Publishing, UK, Report 137, 12, 5-20, **2001**.

24. Datta R.N., Rubber Curing Systems, iSmithers APRA Publishing, UK, Report 144, 12, 23, **2002**.
25. Diao S., Dong F., Meng J., Ma P., Zhao Y., & Feng S., Preparation and Properties of Heat-Curable Silicone Rubber through Chloropropyl/Amine Crosslinking Reactions. *Materials Chemistry and Physics*, 153, 161-167, **2015**.
26. Dong F., Wang X., Li S., Hao J., Tang X., Kuang, Applications of α, ω -Telechelic Polydimethylsiloxane as Cross-Linkers for Preparing High-Temperature Vulcanized Silicone Rubber. *Polymers for Advanced Technologies*, 30, 932-940, **2019**.
27. Dong FY., Diao S., Ma DP., Zhang SY., Feng SY., Preparation and Haracterization of 3-Chloropropyl Polysiloxane-Based Heat-Curable Silicone Rubber Using Polyamidoamine Dendrimers as Cross-Linkers. *React Funct Polym*, 96, 14-20, **2015**.
28. Dong F., Ma D., & Feng S., Aminopropyl-Modified Silica as Cross-Linkers of Polysiloxane Containing γ -Chloropropyl Groups for Preparing Heat-Curable Silicone Rubber. *Polymer Testing*, 52, 124-132, **2016**.
29. Dong F., Zhao P., Dou R., & Feng S., Amine-Functionalized POSS as Cross-Linkers of Polysiloxane Containing γ -Chloropropyl Groups for Preparing Heat-Curable Silicone Rubber. *Materials Chemistry and Physics*, 208, 19-27, **2018**.
30. Dong F., Lu H., Feng S., & Tang X., Preparation and Characterization of Silicone Rubber through the Reaction Between γ -Chloropropyl and Amino Groups with Siloxane Polyamidoamine Dendrimers as Cross-linkers. *Polymers for Advanced Technologies*, 29, 934-940, **2018**.

مروری بر نقش پلاستیک‌ها در مقابله با ویروس کرونا

امیرحسین یزدان‌بخش*، ساجده آقاسی

دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشجوی دکتری
تخصصی مهندسی پلیمر.

چکیده ...

پاندمی ویروس کووید-۱۹ موسوم به کرونا در حال حاضر اساسی‌ترین چالش زندگی بشر محسوب می‌شود. تا لحظه نگارش این مقاله، تعداد مبتلایان و جان‌باختگان جهانی به ترتیب ۲۵۰۷۳۲۴۷۴ و ۵۰۶۷۳۲۹ نفر گزارش شده است. پلاستیک‌ها، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد پلیمری، نقش قابل‌ملاحظه‌ای را در جنبه‌های گوناگون مقابله با این ویروس منحوس اعم از پیشگیری و درمان ایفا می‌کنند که در مطالعه حاضر به بررسی این موارد پرداخته شده است. وسایل حفاظت فردی پلاستیکی از ماسک و دستکش گرفته تا سپرها و عینک‌های ویژه، در سراسر دنیا توسط عموم مردم و کادر درمان استفاده می‌شوند. همچنین، پلاستیک‌ها نقش مهمی در ساخت انواع تجهیزات بیمارستانی مهم در مقابله با ویروس، همچون کیت‌های تشخیصی و ونتیلاتور، ایفا می‌کنند. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، همچون پلی‌لاکتیک اسید از چشم‌انداز خوبی برای توسعه پلاستیک‌های ضدمیکروبی برای ساخت انواع تجهیزات و به حداقل رساندن پیامدهای زیست‌محیطی برخوردارند. در بحث درمان نیز آنتی‌بادی‌های پلاستیکی تا زمان ساخت داروی قطعی بیماری می‌توانند کمک حال بیماران باشند. پلاستیک‌ها یاری‌گر انسان‌ها در هر شرایطی هستند، فقط باید از آن‌ها درست استفاده کنیم.

واژه‌های کلیدی:

کووید-۱۹،
پلیمر،
پلاستیک،
پیشگیری،
درمان

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.yazdanbakhsh@ut.ac.ir

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر حجم اتهامات وارد شده به پلاستیک‌ها در خصوص آلوده کردن محیط زیست و تقاضا برای حذف یا جایگزینی آن‌ها افزایش یافته، نگرانی بسیاری در خصوص پسماندهای پلاستیکی ایجاد شده است. تا پیش از پیدایش کرونا، بسیاری از کشورها در حال تدوین و حتی اجرای برنامه‌های سختگیرانه در خصوص حذف پلاستیک‌ها از کالاهای روزمره انسان‌ها بودند. اتحادیه اروپا به عنوان پرچم دار مبارزه با پسماندهای پلیمری تقریباً در حال حذف پلاستیک‌ها از بازار کالاهای یک‌بارمصرف بود. دستکش و گروهی از ماسک‌ها از جمله این کالاها بودند. اما با ظهور ویروس کوید-۱۹ و تبدیل شدن همه‌گیری آن به بحرانی جهانی، معادلات به هم خورد و بار دیگر پلاستیک‌ها بودند که توانستند با کمک به حفظ بهداشت فردی در محیط‌های خانگی و بیمارستانی و کاهش نسبی سرعت گسترش ویروس کرونا، ارزش‌های خود را به معرض نمایش بگذارند [۱-۳]. پلاستیک‌ها در محیط‌های درمانی و کمک به حفظ جان کادر درمان و مبتلایان به این ویروس نقش مهمی را ایفا می‌کنند که مقاله حاضر به مرور و بررسی آن می‌پردازد.

البته نگرانی مهم و به جایی در این زمینه وجود دارد و آن هم جمع‌آوری و ارائه راه حل عملیاتی و بهداشتی در خصوص پسماندهای کالاهای پلاستیکی است که این روزها استفاده از آن‌ها به شدت زیاد شده است و ممکن است به ویروس کرونا نیز آلوده باشند [۴].

مهم‌ترین محصولات پلاستیکی که این روزها به حفظ بهداشت و کنترل شیوع ویروس کرونا کمک کرده‌اند و همچنین در محیط‌های درمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از:

- وسایل حفاظت فردی پلاستیکی
- تجهیزات پزشکی و بیمارستانی
- آنتی‌بادی‌های پلاستیکی

نکته حائز اهمیت در استفاده از این پلاستیک‌ها، آن است که نباید دور ریخته شوند بلکه باید به صورت انتخابی جمع‌آوری و بازیافت شوند تا در رودخانه‌ها، اقیانوس‌ها و جنگل‌ها به عنوان زباله‌های پلاستیکی ظاهر نشوند. ماسک‌های مصرف شده در بیمارستان‌ها حتی ممکن است به عنوان پسماندهای خطرناک در نظر گرفته شوند. در این مورد، بازیافت فیزیکی (که معمولاً به معنی اکستروژن در حالت مذاب در دمای حدود ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد است) می‌تواند روشی ایمن برای دفع زباله باشد. پلاستیک‌ها مهم هستند، زیرا نیازمند توسعه ماندگار (Sustainable) بوده، دارای خواص منحصر به فرد

هستند. به جای ممنوعیت استفاده از پلاستیک‌ها، باید از آن‌ها با مسئولیت‌پذیری در جایی استفاده شود که به بهبود کیفیت زندگی و در صورت لزوم برای جلوگیری از انتشار بیماری‌های مسری (در حال حاضر ویروس کرونا) کمک کننده باشد [۵،۶].

۲ وسایل حفاظت فردی پلاستیکی

وسایل حفاظت فردی برای جلوگیری از انتقال عفونت بین بیماران و کادر درمانی بر روی لباس کار پوشیده می‌شوند. نوع وسیله مورد استفاده به میزان ریسک تماس با خون و مایعات زیستی یا ریسک انتقال میکروارگانیسم‌ها بستگی دارد. وسایل حفاظت فردی شامل دستکش، انواع روپوش، وسایل حفاظتی شامل حفاظ صورت، عینک و ماسک) سربند و کفش هستند. کادر درمانی و افرادی که بیشترین تماس با افراد بیمار را دارند، باید حتماً با استفاده از این وسایل از خود محافظت کنند. این محصولات به دلیل احتمال آلودگی و پتانسیل انتقال بیماری، یک‌بارمصرف بوده، عمر مصرف مشخصی دارند. پلاستیک‌ها جزء اصلی سازنده این وسایل هستند. با همه‌گیری ویروس کرونا، مراجعه به به مراکز درمانی چندین برابر شده است. سهولت انتقال این ویروس بین افراد، تقاضا برای وسایل حفاظت فردی بیمارستانی و عمومی را به شدت افزایش داده است. اما مقدار تقاضا به قدری بالا است که حتی برخی کشورهای پیشرفته استفاده مجدد از وسایل یک‌بارمصرف (به جز دستکش) را در شرایطی خاص مجاز دانسته‌اند [۷-۵].

دستکش‌های پلیمری پرمصرف‌ترین کالای این روزها هستند. در عصر کرونا تقاضا برای دستکش تازه برابر افزایش پیدا کرده است و این کالا در فروشگاه‌ها نایاب شده است. همچنین در برخی کشورها سازمان‌های دولتی به میان آمده‌اند و نحوه توزیع این کالاها را مدیریت می‌کنند.

دستکش‌های پلاستیکی به دو دسته دستکش‌های وینیلی (پلی‌وینیل کلرید - PVC) و دستکش‌های پلی‌اتیلنی تقسیم می‌شوند که البته دستکش‌های پلی‌اتیلنی انتخاب خوبی برای تماس با مواد خطرناک شیمیایی یا مواردی همچون ویروس کرونا نیستند و در صورت ضدعفونی کردن با الکل نفوذپذیری آن به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۸].

در کنار دستکش‌های پلاستیکی و وینیلی، دستکش‌های لاستیکی شامل دستکش لاتکس و دستکش نیتریلی (نیتریل بوتادین رابر - NBR) از دستکش‌های پلیمری پرکاربرد در مقابله با ویروس کرونا هستند [۵،۶]. جدول ۱ ویژگی‌های این دستکش‌های پلیمری را با یکدیگر مقایسه می‌کند.

ماسک‌ها نه تنها برای محافظت از کادر درمانی در بیمارستان‌ها،

جدول ۱- مقایسه ویژگی‌های دستکش‌های وینیلی، لاتکس و نیتریلی.

ویژگی‌ها	نوع دستکش
مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت مناسب در برابر ویروس کرونا، قابل ضدعفونی کردن، مناسب برای استفاده طولانی مدت (۸ ساعت)، حساسیت‌زا	وینیلی 
منشأ طبیعی، قابلیت استفاده طولانی مدت (۱۶ ساعت)، انواع پودری و غیرپودری، مقاومت بالا در مقابل نفوذ کرونا، مناسب برای استفاده کادر درمان، قابل ضدعفونی، امکان حساسیت‌زایی، قیمت بالا	لاتکس 
فاقد لاتکس، مناسب برای استفاده کوتاه مدت، اقتصادی، دو نوع پودری و غیرپودری، غیرقابل ضدعفونی، استفاده در شرایط پرخطر توأم با ریسک (احتمال نفوذ ویروس کرونا حدود سی درصد)	نیتریلی 

(Facepiece, FFP) و کیفیت مطلوب مجهز به دریچه، تقاضای بیشتری دارند. این ماسک‌ها، دستگاه‌های تنفسی (Respirators) نیمه‌صورت و دستگاه‌های تنفسی تمام‌صورت با صافی‌های قابل تعویض یا حتی صافی‌هایی از الیاف کربن در دسترس هستند. با این حال، تمام ماسک‌ها، از ساده‌ترین تا پیچیده‌ترین، از پلاستیک‌ها ساخته شده‌اند. ماسک صورت چندین لایه دارد که عمدتاً پلی پروپیلن (PP) است، زیرا میکرو الیاف PP، آب‌گریز، سازگار با پوست و غیرحساسیت‌زا هستند. پوشش محافظ گران‌تر، که صورت را بهتر می‌پوشاند، بیشتر از پلی‌یورتان (PUR) ساخته می‌شود، در حالی که نانوالیاف و میکروالیاف کربن از طریق کربن دار کردن پلی‌اکریلونیتریل (PAN) ساخته می‌شوند. نوارهای ارتجاعی برای بستن (کش‌ها)، محفظه‌های حاوی صافی و روکش شفاف همگی محصولات پلاستیکی هستند. تمام ماسک‌ها و صافی‌های ذرات از پلاستیک‌ها ساخته شده‌اند و استانداردها، عملکرد صافی (باید اثر بخشی حداقل ۹۹/۹۴/۸۰ درصد باشد که معمولاً به صورت FFP1/FFP2/FFP3 در اروپا یا N95 (۹۵ درصد)، N99 (۹۹ درصد)، N100 (۹۹/۹۷) درصد) در آمریکا علامت گذاری شده است)، مقاومت در برابر دم و بازدم، طول عمر، زمان نگه‌داری و سایر خواص را الزام آور می‌کنند [۵،۶،۹]. شکل ۱، ماسک N95 از جنس پلی پروپیلن را که در مراکز درمانی ایران بسیار پر استفاده است نمایش می‌دهد. اکثر ماسک‌های پلیمری از پلیمرهای تجدیدناپذیری چون پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی کربنات، پلی اتیلن و پلی استرها تولید می‌شوند که زیست تخریب پذیر نبوده و منجر به ایجاد چالش‌های زیست محیطی و چالش‌های سلامتی ثانویه می‌شوند. تولید ماسک‌های بر پایه‌ی پلیمرهای زیستی همچون گلوتن، اولاً از انتشار ویروس جلوگیری می‌کند و جامعه نیز سود می‌برد؛ چراکه مواد اولیه این ماسک‌ها جایگزین پلاستیک‌های نفتی شده و انتشار گازهای گلخانه‌ای کاهش می‌یابد. به علاوه چون مواد اولیه این ماسک‌ها از محصولات جانبی صنایع غلات به دست آمده، این موضوع می‌تواند سبب استفاده پایدار از منابع



شکل ۱ ماسک پلاستیکی N95.

بلکه برای جلوگیری از انتقال آلودگی از فرد بیمار به محیط ضروری است. دستورالعمل‌های اخیر سازمان بهداشت جهانی استفاده از ماسک را برای همه افراد در کشورهای درگیر ویروس کرونا ضروری دانسته است. بسیاری از کشورها نیز استفاده از ماسک را در اماکن عمومی اجباری کرده‌اند. اما در حال حاضر جهان قادر به پاسخ‌گویی به این تقاضای عظیم نیست. در ماه‌های پس از آغاز شیوع بیماری، تلاش‌های بسیاری برای افزایش ظرفیت و راه‌اندازی کارخانه‌های جدید تولید ماسک انجام شده، اما هنوز میزان تولید فاصله زیادی با تقاضای واقعی دارد. به همین دلیل بسیاری از کشورها ماسک‌های ایمن را تنها برای کادر درمانی تأمین می‌کنند. صنعت پلاستیک برای تأمین این محصول حیاتی بسیج شده است. پلاستیک‌ها در انواع ماسک‌های عادی، ماسک‌های فیلتردار (از جمله ماسک‌های N95 که برای جلوگیری از انتقال ویروس برای کادر درمانی حیاتی است) و ماسک‌های جراحی، برای ساخت اسکلت، بدنه فیلتر و منسوجات مورد استفاده در ماسک به کار گرفته می‌شوند. تولیدکنندگان ماسک با حداکثر ظرفیت مشغول تولید این محصولات هستند. ماسک‌های با تصفیه عالی (Filtering)



شکل ۲ سپر پلاستیکی برای حفاظت صورت از ویروس.

و پلی وینیل کلرید (PVC) برای صفحه سپر و اکریلونیتریل بوتادی ان استایرن (ABS) برای نگه دارنده نیز رایج است. برای تولید این قطعه پلاستیکی راهکارهای متفاوتی وجود دارد. استفاده از فن مدل سازی رسوب مذاب (FDM) برای تولید روزانه سپر مناسب است. اما به خاطر سرعت پایین، امکان تولید در حجم بالا ندارد. برای افزایش ظرفیت تولید و تولید عمده از روش تزریق پلاستیک (IM) استفاده می شود. تولید نگه دارنده سپر از جنس پلی پروپیلن، با روش FDM حدود ۹۰ دقیقه طول کشید. این درحالیست که تولید آن با IM حدود ۲۵ ثانیه طول می کشد [۱۴]. شکل ۲ سپر پلاستیکی از جنس پلی وینیل کلرید را نمایش می دهد.

چشم یکی از راه های ورود ویروس به بدن است و کادر درمانی در مواجهه با بیماران باید از انواع عینک های ایمنی استفاده کنند. این عینک ها معمولاً از پلی کربنات به صورت یک تکه یا همراه با قاب منعطف برای پوشاندن کامل چشم ها تولید می شوند. این روزها تولیدکنندگان عینک های ایمنی پزشکی نه تنها از تمام ظرفیت خود برای تأمین نیاز فراوان این محصول استفاده می کنند، بلکه بسیاری از ماشین سازان نیز امکانات خود را در اختیار آن ها قرار داده اند. برای مثال، لگو در دانمارک تولید روزانه ۱۳۰۰۰ عینک برای کارکنان بخش درمانی این کشور را آغاز کرده است. همچنین، همه کادر درمانی فعال در مبارزه با بیماری های عفونی، مثل ویروس کرونا، باید برای محافظت از خود، از روپوش استفاده کنند. این روپوش ها (از جمله روکش لباس، پیش بند و ...) معمولاً از پلاستیک های پلی الفینی یا پلی استر تهیه شده و از انتقال ویروس از بیمار به پزشکان و پرستاران جلوگیری می کند. در ضمن این محصولات به دلیل مسائل ایمنی، اغلب از مصرف دور انداخته می شوند [۱۵، ۱۶]. شکل ۳ عینک پلی کربناتی برای حفاظت از چشم در مقابل ویروس را نمایش می دهد.

شود. مثل سایر پلیمرهای نفتی، گلوتن نیز می تواند از طریق فرایندهای تثبیت شده ای چون قالب گیری فشاری، قالب گیری تزریقی، اکستروژن و ترموفورمینگ فرایند شود تا شکل های متنوعی از فیلم ها و هندسه های پیچیده تولید شود. استفاده از این ماسک ها، علاوه بر کاهش انتقال بیماری های عفونی، مسیری را برای (ایجاد) محصولات پایدار دوست دار محیط زیست فراهم می کند. این کار برای شرکت های مرتبط نیز سودمند است چون محصولات گلوتن خود را با ارزش افزوده ی بالاتری به فروش می رسانند. یکی از مزایای بزرگ استفاده از گلوتن، تخریب سریع آن به محصولات بی ضرری چون محصولات بر پایه ی نیترژن است که این مواد حتی می توانند در تصفیه ی خاک نیز موثر باشند. همچنین با استفاده از آن در تولید ماسک ها، آلودگی زیست محیطی و مشکلات مربوط کاهش می یابد [۵، ۱۰].

سپر صورت (Face Shield)، برای حفاظت صورت در برابر عوامل آسیب زا مثل مواد شیمیایی، گرد و خاک، جرقه و ذرات آلوده کننده و بیماری زا استفاده می شود. با توجه به لزوم حفاظت از چشم، گوش و دهان در برابر ذرات بیماری زا، استفاده از سپر صورت و ماسک می تواند راهکاری مناسب برای مقابله با بیماری کوید-۱۹ باشد. سپر صورت می تواند از چشم ها به خوبی حفاظت کند. با توجه به فاصله ای که بین سپر و دهان و بینی وجود دارد، استفاده از آن به صورت تنها و بدون ماسک کافی نیست. زیرا امکان نفوذ قطرات بیماری زا به مجرای تنفسی ممکن می شود [۱۱]. در افرادی که امکان استفاده از ماسک ندارد، سپر گزینه مناسبی است. اگر شخصی از فاصله ۱۸ اینچی سرفه کند، سپر می تواند تا ۹۶٪ از تماس با ویروس جلوگیری کند. اگر شخص به مدت ۳۰ دقیقه سرفه و صحبت کند، سپر تا ۶۸٪ ذرات معلق را مهار می کند [۱۲]. تخمین زده می شود میزان فروش سپر در آمریکا از شروع اپیدمی کرونا ۳۱۲ درصد رشد داشته است [۱۳].

سپر صورت از دو قسمت نگه دارنده و صفحه سپر تشکیل شده است. صفحه سپر علاوه بر شفافیت، باید شکل و جرم مناسبی داشته باشد تا روی صورت قرار گیرد. نگه دارنده صفحه نیز علاوه بر توانایی تحمل جرم صفحه سپر، باید سبک باشد. استفاده از مواد شفاف مثل شیشه به عنوان صفحه و فلزات برای نگه داشتن آن، منجر به افزایش وزن، سختی شکل دهی و افزایش هزینه می شود. همچنین شیشه شکننده است و برای مصرف روزمره مناسب نیست. استفاده از پلاستیک های شفاف و سبک می تواند گزینه مناسبی باشد. قسمت نگه دارنده عمدتاً از پلی استایرن (PS) یا پلی پروپیلن (PP) و صفحه سپر از پلی کربنات (PC) ساخته می شود [۱۳]. استفاده از پلی اتیلن ترفتالات (PET)

آزمایش کرونا در روز اختصاص داده است [۱۹]. یکی دیگر از تجهیزات حیاتی در درمان بیماران مبتلا به کرونا، ونتیلاتور (دستگاه تنفس مصنوعی) است. این دستگاه برای کمک به انتقال هوا به ریه فرد بیمار استفاده می‌شود. در حال حاضر تقریباً همه کشورهای جهان، چه کشورهای پیشرفته و چه در حال توسعه با کمبود این دستگاه مواجهند. تنها در ایالات متحده تقاضا برای ونتیلاتور ۱۵ برابر شده و تعداد این دستگاه‌ها باید حداقل به دو برابر مقدار کنونی برسد. هر کدام از این دستگاه‌ها نیازمند صدها قطعه پلاستیکی و مجموعه مدار تنفسی متشکل از لوله‌های انتقال هوا و اتصالات مربوطه است که باید به طور مرتب تعویض شوند. ضمن این که به دلیل شرایط بحرانی، تعمیر و نگهداری دستگاه‌ها و تعویض قطعات مصرفی آن‌ها باید به سرعت انجام شود [۲۰، ۲۱]. جدول ۲، تعدادی از تجهیزات مهم پزشکی پرکاربرد در مقابله با ویروس

جدول ۲ تجهیزات پزشکی پلاستیکی پرکاربرد در مقابله با ویروس کرونا.

تجهیزات	پلاستیک(ها)ی مورد استفاده
کیت تشخیصی	نایلون، داکرون
شیر یدکی ونتیلاتور	پلی‌آمید
صافی مقسم جریان اکسیژن	پلی‌لاکتیک اسید
لوله ونتیلاتور	پلی‌وینیل کلرید
کیت نگهداری DNA	پلی‌اتیلن ترفتالات
کیسه خون	پلی‌وینیل کلرید، پلی‌پورتان



شکل ۳ عینک پلی‌کربناتی محافظ چشم

۳ تجهیزات پزشکی و بیمارستانی

تعداد وسایل پزشکی پلاستیکی و قطعات پلاستیکی مورد استفاده در ساخت تجهیزات و دستگاه‌های پزشکی بسیار زیاد است. با شیوع ویروس کرونا و در پی آن موج عظیم مراجعین به بیمارستان‌ها و پر شدن بخش‌های مراقبت‌های ویژه، نیاز به استفاده از دستگاه‌های مختلف برای تشخیص بیماری و مراقبت و درمان بیماران افزایش چشمگیری یافته است. یکی از مشکلات بزرگ پیشگیری از شیوع ویروس کووید-۱۹، عدم شناسایی مبتلایان فاقد علائم بالینی است. از آنجا که دوره نهفتگی این ویروس بسیار طولانی است (۵-۱۸ روز)، امکان انتقال بیماری پیش از بروز این علائم بسیار زیاد است. تنها راه برای شناسایی مبتلایان استفاده از کیت‌های تشخیصی ویروس کرونا است. به دلیل شیوع بیماری در سراسر جهان در حال حاضر همه کشورهای دنیا به این کیت‌ها نیاز مبرم و فزاینده‌ای دارند. با توجه به گسترش وسیع بیماری، به چندین برابر این تعداد کیت نیاز است. برای انجام هر آزمایش کرونا و همچنین انواع آزمایش‌های تشخیصی پزشکی نیاز به تعدادی وسایل نمونه‌برداری، ویال، ظروف و وسایل آزمایشگاهی پلاستیکی وجود دارد. بنابراین تقاضا برای این محصولات در حال حاضر صدها برابر شده است. کیسه‌های خون و سرم، انواع سوندهای (لوله‌های انعطاف‌پذیر) عروقی، سرنگ و صدها محصول دیگر را نیز بایستی به این فهرست اضافه کرد. تولیدکنندگان وسایل پزشکی این روزها هم‌پای کادر درمانی در صف اول نبرد علیه کرونا قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸]. این روزها تولید وسایل نمونه‌گیری با استفاده از چاپگرهای سه بعدی انجام می‌شود. برای مثال تولیدکننده ماشین‌آلات چاپ سه بعدی با همکاری یک شرکت فعال در زمینه تولید کیت‌های تشخیصی تولید این وسایل از پلی‌آمید را با ظرفیت ۱۰ هزار عدد در روز آغاز کرده و قرار است به زودی این ظرفیت را تا ۱۰ برابر افزایش دهد. شرکت آمریکایی Formlabs نیز کل ظرفیت ۲۵۰ دستگاه چاپگر سه بعدی خود را به تولید ۱۵۰ هزار عدد وسیله نمونه‌گیری

استفاده قرار گرفته‌اند و می‌توانند با عفونت و ویروسی مقابله کرده یا اثرات درمانی را در بیماری‌های وخیم بهبود دهند. راهبرد دیگر جالب توجه، توسعه‌ی آنتی‌بادی‌های مونوکلونال (Monoclonal) است. این مواد، مکان‌های مستعد و حساس در سطح ویروسی پروتئین‌ها را هدف قرار می‌دهند و فرآیند عفونت‌زایی را متوقف می‌کنند. آنتی‌بادی‌های مونوکلونال سنتی، نکات عملکردی منفی دارند که سبب ایجاد محدودیت در استفاده گسترده از این مواد به عنوان عوامل درمانی می‌شود. برای مثال، این آنتی‌بادی‌ها برای تولید گران هستند، پایداری محدودی دارند و به علت فارماکوکینتیک (Pharmacokinetics)، سرنوشت دارو در بدن) و نفوذ بافتی نامناسبی خود، برهم کنش‌های نامعوبی با سیستم ایمنی ایجاد می‌کنند [۲۴]. جایگزین نویدبخش برای آنتی‌بادی‌های سنتی و غلبه بر این مشکلات، استفاده از آنتی‌بادی‌های پلاستیکی است که توسط پلیمرهای زیستی تولید می‌شوند. این مواد پلیمری در حقیقت توسط خواص تشخیصی گزینشی و خاص برای مولکول هدف نقش قالب‌گیری مولکولی (Molecular Imprinting) می‌شوند و می‌توانند با عملکردی شبیه آنتی‌بادی‌ها برای چسبیدن و تمیز دادن بین مولکول‌ها سنتز شوند. رایج‌ترین شکل قالب‌گیری مولکولی، شامل سنتز شبکه‌ای پلیمرها در حضور الگو (Template) است. این الگو می‌تواند در محدوده‌ی گسترده‌ای از یون‌ها، مولکول‌های کوچک، درشت‌مولکول‌های زیستی تا میکروارگانیسم‌ها یا ذرات بلوری باشد. مونومرهای عامل دار (Functional) مثل لنگر عمل کرده و با الگو برهم‌کنش می‌دهند و در طی پلیمری‌شدنی که بعداً اتفاق می‌افتد، الگو را در محل نگه می‌دارند. با حذف الگو از پلیمر شکل گرفته، مکان‌های چسبیده رها می‌شوند و ماده‌ی باقی‌مانده، از لحاظ شکل، متمم ساختار الگو است. بنابراین پلیمرهای قالب مولکولی (MIPs) از لحاظ عملکردی، حافظه‌ای برای نمونه دارند که می‌توانند به صورت گزینشی، به ساختارهای سازگار (مشابه) بچسبند؛ مشابه روشی که آنتی‌بادی‌ها به آنتی‌ژن‌هایشان می‌چسبند. مزایای این آنتی‌بادی‌های مصنوعی پلاستیکی نسبت به مشابه‌های زیستی، پایداری در برابر تنش‌های مکانیکی، دماها و فشارهای بالا و تشعشع شدید، مقاومت در برابر محدوده‌ی وسیعی از حلال‌ها، اسیدها، بازها یا یون‌های فلزی، تحمل دخیله‌سازی بالا، دسترسی راحت‌تر به این مواد به علت قیمت کم، تولید دوباره و آماده‌سازی نسبتاً آسان آن‌ها است. به علاوه، پلیمرهای به‌کاررفته می‌توانند بدون از دست دادن حافظه‌شان، چندین بار مورد استفاده قرار گیرند. این ویژگی‌ها، منجر به پیشرفت سریع در تحقیقات و ایجاد انگیزه صنعتی در این دسته از مواد

کرنا را که از پلاستیک‌ها ساخته شده‌اند نمایش می‌دهد. محدودیت مهم برای استفاده از پلاستیک‌ها برای تولید ابزارهای پزشکی حساس، آلودگی مواد توسط باکتری‌ها و ویروس‌ها است. شواهد قوی برای استفاده از شکل‌های مختلف مس به‌عنوان عامل زیست‌کش (Biocidal) و استفاده از نانوکامپوزیت‌های مس برای افزایش خواص ضد میکروبی پلاستیک مورد استفاده در ساخت ابزارهای پزشکی وجود دارد. ساخت افزایشی (Additive Manufacturing)، یعنی تولید به‌وسیله طراحی دیجیتال و بدون نیاز به قالب‌سازی مانند روش چاپ سه‌بعدی) موقعیت منحصر به فردی برای پشتیبانی از کمبود ابزارهای پزشکی حیاتی دارد. پیشرفت در روش‌های ساخت افزایشی و تولید پلاستیک‌های ضد میکروبی، امکان چاپ و سفارشی‌سازی طیف گسترده‌ای از ابزارهای پزشکی را فراهم می‌کند. محدودیت‌های فعلی استفاده از ساخت افزایشی برای ساخت ابزارهای پزشکی مهم، زمان ساخت آهسته، تأیید کیفیت چاپ و تطابق با مقررات موجود است. شکل ۴ فرایند ساخت لوازم پزشکی ضد میکروبی مهم را با استفاده از پلاستیک ضد میکروبی زیست‌تخریب‌پذیر (پلی‌لاکتیک اسید، PLA) نمایش می‌دهد. فرایند با تخمیر ذرت به منومر لاکتیک اسید آغاز می‌شود و در ادامه تراکم صورت گرفته و لاکتید حاصل می‌شود که با پلیمری‌شدن حلقه‌گشای آن پلی‌لاکتیک اسید تولید شده و سپس نانوذرات مس به آن اضافه می‌شوند و نهایتاً با چاپ سه‌بعدی، ابزار مورد نظر ساخته می‌شود [۲۲، ۲۳].

۴ آنتی‌بادی‌های پلاستیکی

در حال حاضر، داروی قطعی برای درمان کوید-۱۹ وجود ندارد. بنابراین در غیاب درمان‌های موثر، استراتژی‌های مختلفی مورد کاوش و جست‌وجو قرار گرفته‌اند. یکی از این موارد، ارزیابی ترکیبی یا ترکیبی بازدهی داروهایی است که قبلاً مورد

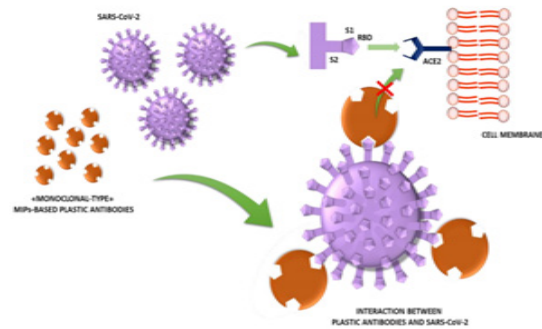


شکل ۴ فرایند ساخت لوازم مهم پزشکی از پلی‌لاکتیک اسید [۲۲].

برای آماده‌سازی مواد پلیمری با توانایی تشخیص‌گزینه‌ی بالا برای مولکول هدف است. از طرف دیگر، قالب‌گیری درشت‌مولکول‌های زیستی شامل پپتیدها، پروتئین‌ها، هم‌وی ویروس‌ها یا بخشی از آن‌ها، چالش‌هایی از لحاظ اندازه، انحلال‌پذیری، ساختار شکننده و پایداری به همراه دارد. به علاوه، در دسترس بودن ترکیبات ویروسی یا وابسته به ویروس، مسئله‌ای کلیدی است. آخرین موضوع ولی نه به همان اهمیت آن است که حساسیت به‌گزینی این ماتریس‌های پلیمری، نیازمند بهبود بیشتری است تا بتواند قابل مقایسه با آنتی‌بادی‌های طبیعی باشد. کار تحقیقاتی Parisi و همکاران در نظر دارد تا بر این محدودیت‌ها فائق آید و نانوذرات پلیمری قالب‌مولکولی را به دست آورد تا بتواند به‌صورت انتخابی، پروتئین‌های تاج‌دار کرونا ویروس جدید را شناسایی کرده و به آن‌ها بچسبند و در نتیجه فرایند عفونت‌زایی را خنثی کنند [۲۶].

۵ نتیجه‌گیری

پلاستیک‌ها نقش بسیار مهمی در مقابله با ویروس کرونا دارند. تقریباً تمامی وسایل حفاظت فردی در مقابل ویروس از پلاستیک‌ها ساخته شده‌اند. دستکش‌های وینیلی، از جنس پلی‌وینیل‌کلرید، پرچم‌دار دستکش‌های پلاستیکی استفاده شده به منظور پیشگیری از سرایت ویروس هستند که از نظر کیفیت و عملکرد قابل رقابت با دستکش‌های لاستیکی موجود هستند. پلی‌پروپیلن نیز پیش‌تاز پلاستیک‌های مورد استفاده در ساخت انواع ماسک‌های حفاظتی تنفسی است. همچنین، پلی‌کربنات را می‌توان پرمصرفترین پلاستیک در ساخت سپرهای صورت و عینک‌های محافظ چشم دانست. علاوه بر وسایل فردی، پلاستیک‌ها در ساخت تجهیزات بیمارستانی از کیسه خون گرفته تا اتصالات و ونتیلاتور کاربرد دارند که پلی‌وینیل‌کلرید بخش اعظم مصرف این حیطه را به خود اختصاص داده است. مسائل زیست‌محیطی همواره در استفاده از پلاستیک‌ها حائز اهمیت ویژه‌ای بوده‌اند. دفع ایمن زباله‌های پلاستیکی و توجه مضاعف به پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر در به حداقل رساندن آثار منفی زیستی پلاستیک‌ها بسیار موثر است. پلیمرهای زیستی چشم‌انداز بسیار مناسبی را برای توسعه پلاستیک‌های ضد میکروبی برای ساخت انواع تجهیزات فردی، پزشکی و بیمارستانی از خود نشان داده‌اند. همچنین، آنتی‌بادی‌های پلاستیکی می‌توانند با برهم‌کنش با پروتئین‌های ساختاری این ویروس منحوس، کمک قابل ملاحظه‌ای به کاهش علائم عفونی بیماران کنند.



شکل ۵ طرح برهم‌کنش بین آنتی‌بادی‌های پلاستیکی پلیمرهای قالب مولکولی از نوع مونوکلونال و SARS-CoV-2 [۲۵].

شده است که هدف آن‌ها، به‌خصوص، یافتن جایگزینی برای آنتی‌بادی‌های زیستی ناپایدار است [۲۴، ۲۵].

Parisi و همکاران [۲۶]، در دپارتمان داروسازی علوم، سلامت و تغذیه دانشگاه Calabria در حال توسعه آنتی‌بادی‌های پلاستیکی مونوکلونال بر پایه پلیمرهای قالب‌مولکولی هستند که قادر به چسبیدن‌گزینه‌ی به پروتئین تاج‌دار SARS-CoV-2 و توقف فعالیت عفونت‌زایی هستند. شکل ۵ طرحی از برهم‌کنش آنتی‌بادی‌های پلاستیکی با این پروتئین موجود در ساختار ویروس کوید-۱۹ را نشان می‌دهد.

پروتئین تاج‌دار ویروس کرونا، پروتئینی سطحی است که بین محل تشخیص میزبان و اتصال قرار می‌گیرد. این ویروس دارای دو زیرمجموعه است:

زیرمجموعه‌ی S1 که شامل قلمروی گیرنده-چسبنده یا Receptor-Binding Domain (RBD) است که وظیفه‌اش شناسایی و چسبیدن به سلول میزبان است. و زیرمجموعه‌ی S2 که از طریق ترکیب شدن با غشاهای میزبان و عوامل ویروسی آن، با میزبان درگیر می‌شود. این پروتئین‌های تاج‌دار، هدف رایج و اولیه برای توسعه‌ی آنتی‌بادی‌ها و عوامل درمانی را نشان می‌دهند. (چرا که وقتی مکانیسم عملکرد ویروس شناخته شده باشد، می‌توان با انجام عملیاتی، این عملکرد را مختل و فرایند عفونت‌زایی را متوقف کرد)؛ بنابراین نانوذرات قالب‌مولکولی، می‌توانند به‌صورت بالقوه در درمان‌های غیردارویی و درمان عفونت SARS-COVID-2 مورد استفاده قرار گیرند. آنتی‌بادی‌های پلاستیکی، مکان‌های آسیب‌پذیر در سطوح وابسته به ویروس پروتئین را هدف قرار داده، برهم‌کنش‌های گیرنده را غیرفعال کرده، میزبان عفونت‌زایی نشده (سالم) را که در مواجهه با ویروس قرار گرفته، محافظت می‌کنند. بر پایه‌ی این ملاحظات، قالب‌گیری مولکولی، فناوری نویدبخشی

مراجع

1. Silva A.L.P., Prata J.C., Walker T.R., Campos D., Duarte A.C., Soares A.M., Rethinking and Optimizing Plastic Waste Management Under COVID-19 Pandemic: Policy Solutions Based on Redesign and Reduction of Single-use Plastics and Personal Protective Equipment, *Science of the Total Environment*, 742, 140565, **2020**.
2. Khoo K.S., Ho L.Y., Lim H.R., Leong H.Y., and Chew K.W., Plastic Waste Associated With the COVID-19 Pandemic: Crisis or Opportunity?, *Journal of hazardous Materials*, 417, 126108, **2021**.
3. Sheldon R.A., and Norton M., Green Chemistry and the Plastic Pollution Challenge: Towards a Circular Economy., *Green Chemistry*, 22, 6310-6322, **2020**.
4. Ren X., Biodegradable Plastics: a Solution or a Challenge?, *Journal of Cleaner Production*, 1, 27-40, **2003**.
5. Czigány T., and Ronkay F., The Coronavirus and Plastics, *eXPRESS Polymer Letters*, 14, 510-511, **2020**.
6. Makki F., Lamb A., and Moukaddem R., Plastics and the Coronavirus Pandemic: a Behavioral Science Perspective, *Mind and Society*, 1-5, **2020**.
7. Park S. H., Personal Protective Equipment for Healthcare Workers During the COVID-19 Pandemic., *Infection & Chemotherapy*, 52, 165, **2020**.
8. Gruenwald H., Covid-19 and PVC, **2021**. DOI: 10.13140/RG.2.2.14236.21124 Project: Corona & Collateral Damage.
9. Douglas D., and Douglas R., Addressing the Corona Virus Pandemic: Will a Novel Filtered Eye Mask Help?, *International Journal of Infectious Diseases*, 95, 340-344, **2020**.
10. Das O., Neisiany R.E., Capezza A.J., Hedenqvist M. S., Försth M., Xu Q., The Need for Fully Bio-based Facemasks to Counter Coronavirus Outbreaks: A Perspective., *Science of the Total Environment*, 736, 139611, **2020**.
11. Howard J., Huang A., Li Z., Tufekci Z., Zdimal V., Van der Westhuizen, H. M., An Evidence Review of Face Masks Against COVID-19, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118, **2021**.
12. Saunders G.H., Jackson I.R., and Visram A.S., Impacts of Face Coverings on Communication: an Indirect Impact of COVID-19., *International Journal of Audiology*, 60, 495-506, **2021**.
13. Parashar N., and Hait S., Plastics in the Time of COVID-19 Pandemic: Protector or polluter?, *Science of the Total Environment*, 144274, **2020**.
14. Kunkel M.E., Vasques M.T., Perfeito J.A.J., Zambrana N.R.M., Bina T.D.S., Passoni L.H.D.M., Mass-production and Distribution of Medical Face Shields Using Additive Manufacturing and Injection Molding Process for Healthcare System Support During COVID-19 Pandemic in Brazil, **2020**.
15. Singh P., Pal K., Chakravraty A., and Ikram S., Execution and Viable Applications of Face Shield “a Safeguard” Against Viral Infections of Cross-protection Studies: A Comprehensive Review, *Journal of Molecular Structure*, 130443, **2021**.
16. Gupta D., Simalti A.K., Bansal A., Gupta N., Patki V., Sood A.K., Use of Personal Protective Equipment During Covid-19 Pandemic in Resource Limited Settings-the Barest Minimum Needed, *Indian Journal of Practical Pediatrics*, 22, 83, **2021**.
17. Ozdemir O., Coronavirus Disease 2019 (COVID-19): Diagnosis and Management, *Erciyes Medical Journal*, 42, 242-248, **2020**.
18. Jing Q.L., Liu M.J., Zhang Z.B., Fang L.Q., Yuan J., Zhang A.R., Household Secondary Attack Rate of COVID-19 and Associated Determinants in Guangzhou, China: a Retrospective Cohort Study, *The Lancet Infectious Diseases*, 20, 1141-1150, **2020**.
19. Gallup N., Pringle A.M., Oberloier S., Tanikella N.G., and Pearce J.M., Parametric Nasopharyngeal Swab for Sampling COVID-19 and Other Respiratory Viruses: Open Source Design, *SLA 3-D Printing and UV Curing System, HardwareX*, 8, e00135, **2020**.
20. Li Y., Zhang R., Zhao J., and Molina M.J., Understanding Transmission and Intervention for the COVID-19 Pandemic in the United States, *Science of the Total Environment*, 748, 141560, **2020**.
21. Islam M.M., Ullah S.M.A., Mahmud S., and Raju S.T.U., Breathing aid Devices to Support Novel Coronavirus (COVID-19) Infected Patients, *SN Computer Science*, 1, 1-8, **2020**.
22. Zuniga J.M., and Cortes A., The Role of Additive Manufacturing and Antimicrobial Polymers in the COVID-19 Pandemic, *Expert Review of Medical Devices*, 17, 477-481, **2020**.
23. Tareq M.S., Rahman T., Hossain M., and Dorrington P., Additive Manufacturing and the COVID-19 Challenges: An in-depth Study, *Journal of Manufacturing Systems*, **2021**.
24. Curk T., Dobnikar J., and Frenkel D., Rational Design of Molecularly Imprinted Polymers, *Soft Matter*, 12, 35-44, **2016**.
25. Puoci F., “Monoclonal-Type” Plastic Antibodies for

COVID-19 Treatment: What Is the Idea?, *Journal of Functional Biomaterials*, 11, **2020**.

26. Parisi O.I., Dattilo M., Patitucci F., Malivindi R., Delbue

S., Ferrante P., Design and Development of Plastic Antibodies Against SARS-CoV-2 RBD Based on Molecularly Imprinted Polymers that Inhibit in Vitro Virus Infection, *Nanoscale*, **2021**.

واژه‌های کلیدی:

سامانه‌ی ذرات ترکیبی،
تعلیق غلیظ،
نیروهای DLVO،
برهم‌کنش بی‌ذره‌ای،
پتانسیل زتا

رئولوژی تعلیق‌های کلوییدی غلیظ

حمیدرضا حیدری*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

این مقاله به بیان مجموعه‌ای از روش‌های مختلف برای ارزیابی رئولوژی تعلیق‌های ذرات کلوییدی می‌پردازد و بین رفتار ماکروسکوپی ذره با برهم‌کنش میکروسکوپی بین‌ذره‌ای ارتباط برقرار می‌کند که شامل تنش تسلیم تعلیق و نیروهای DLVO مانند نیروهای واندروالس و دولایه‌ای الکتریکی است. همچنین درک درستی از پدیده‌های اساسی و وضعیت فعلی رئولوژی تعلیق کلوییدی فراهم و در مورد کاربرد، محدودیت‌ها و تغییرات آن برای انواع مختلف تعلیق‌های ذره‌ای غلیظ بحث می‌کند. این تعلیق‌های آبی از ذرات کلوییدی شامل پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های آن حاوی ذرات اکسیدفلزی یا خاک رس تشکیل شده‌اند. تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام شده و دیدگاه‌های خاصی برای گسترش استفاده از رئولوژی تعلیق مورد بحث قرار گرفته است و تحول سامانه‌های تعلیق ذرات ساده به سامانه‌های تعلیق ذرات ترکیبی که ارتباط بیشتری با نیازهای صنعت کنونی و آینده دارند، هدف‌گذاری شده‌اند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.heidari@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

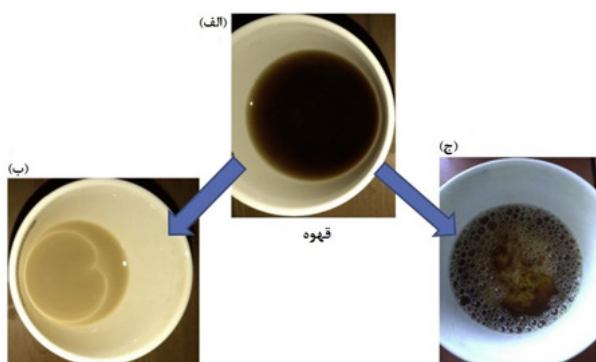
محصولات روزانه و صنعتی ما اغلب از ذرات کلوییدی با اندازه‌ی ۱ میکرون تا ۱۰ نانومتر از طریق روش‌های بالا به پایین (مانند خرد کردن و آسیاب کردن برای تولید پودرهای ریز) یا از طریق ترکیب‌بندی با روش‌های پایین به بالا (مانند سنتز ذرات کلوییدی) ساخته می‌شوند. این محصولات کلوییدی شامل تعلیق (مانند محلول آبی نشاسته)، امولسیون (امولسیون‌های روغن در آب مانند بستنی، شیر و امولسیون آب در روغن مانند سس مایونز، کره)، اسفنج‌ها (مانند اسفنج سفیده‌ی تخم‌مرغ)، قطرات روغن و پروتئین‌ها است. شکل ۱، طبقه‌بندی‌های رایج پراکنش‌ها یا تعلیق‌های کلویید صنایع غذایی را نشان می‌دهد [۱].

برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای میکروسکوپی و رفتارهای ماکروسکوپی تعلیق‌های کلوییدی مختلف را با استفاده از نظریه‌ها، روش‌های اختصاصی توسعه‌یافته و دانش در زمینه‌ی سطح مشترک می‌توان به‌خوبی درک کرد. به‌عنوان مثال یکی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی مدنظر در تهیه‌ی تعلیق‌های کلوییدی غلیظ، پایداری ذرات با روش‌های مختلف است [۱،۲].

پایداری پراکنش یا انعقاد در تعلیق کلوییدی را می‌توان با استفاده از نظریه‌ی DLVO (Derjaguine-Landaue-Verwey-Overbeek) ارزیابی کرد [۱،۲]. ارزیابی پایداری و ناپایداری کلوییدی در بخش بعدی با جزئیات بیشتر توضیح داده خواهد شد.

تجمع ذرات منجر به رسوب و در نتیجه جدایش ذره-مایع با گذشت زمان می‌شود که مغایر با تعلیق کلوییدی پایدار است. عمر طولانی پایداری آن یکی از چالش‌های مهم است که هنوز حل نشده باقی‌مانده؛ بنابراین ویژگی مناسب تعلیق‌های کلوییدی، پراکنش خوب ذرات کلوییدی همراه با پایداری طولانی است [۲].

برهم‌کنش بین‌ذره‌ای، ساختار و بافت تعلیق کلوییدی صنایع غذایی و هم‌چنین رفتار ماکروسکوپی آن مانند غلیظ‌شوندگی

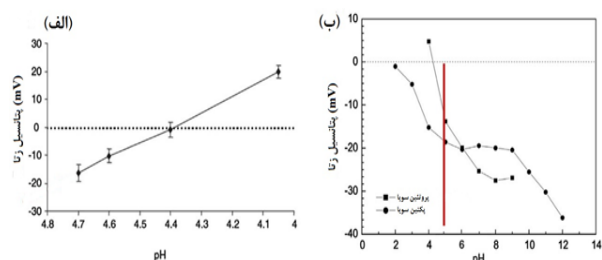


شکل ۲ تصاویر (الف) قهوه، (ب) قهوه با شیر گاو و (ج) قهوه با شیر سویا [۳].

و رقیق‌شوندگی را تحت برش تعیین می‌کند؛ بنابراین درک برهم‌کنش‌های میکروسکوپی و ارتباط آن با رفتار ماکروسکوپی، بخش مهمی از مشخصه و ترکیب‌بندی کلویید است [۲].

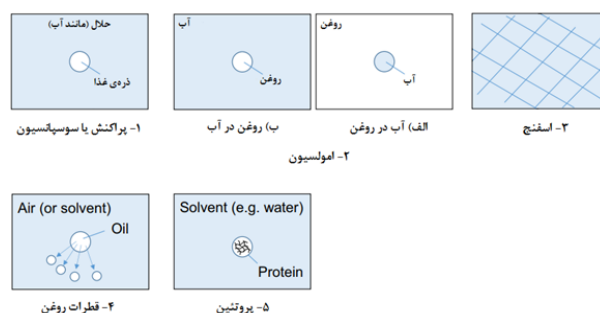
رایکوس [۳]، در مورد پایداری برخی از تعلیق‌ها یافت که به‌طور مثال شیر می‌تواند با استفاده از گرما یا تغییر محیط شیمیایی ناپایدار شود. قهوه همراه با شیر سویا می‌تواند توده‌های ضعیف تشکیل دهد، درحالی‌که قهوه همراه با شیر گاو پایدار خوبی ایجاد می‌کند (شکل ۲). این پدیده را می‌توان به تفاوت در بار سطحی ذرات پروتئین در شیرهای مختلف توضیح داد. شکل ۳ پتانسیل زتای این دو پروتئین شیر را به‌عنوان تابعی از pH نشان می‌دهد.

pH محلول قهوه حدود ۵/۱-۵ است که برای شیر گاو و شیر سویا، پتانسیل زتا به ترتیب ۳۰ mV- و ۱۵ mV- می‌دهد. پتانسیل زتای پروتئین‌ها در شیر سویا در محدوده‌ی pH قهوه به دلیل تأثیر بیشتر نیروی واندروالس، می‌تواند منجر به تجمع آن‌ها شود درحالی‌که برای پروتئین‌های شیر گاو در همان pH به دلیل تأثیر بیشتر نیروی دولایه‌ای الکتریکی، یکدیگر را دفع می‌کنند [۴،۵].



شکل ۳ پتانسیل زتا (الف) پروتئین شیر و (ب) پروتئین سویا و پکتین

سویا، به‌عنوان تابعی از pH [۴،۵].



شکل ۱ طبقه‌بندی رایج تعلیق‌های کلویید صنایع غذایی [۱].

واندروالس و دولایه‌ای الکتریکی یا $(V_T = V_{VDW} + V_{EDL})$ بالا و مثبت باشد (معمولاً ۱۵ kT)، ذرات یکدیگر را دفع می‌کنند. از سوی دیگر، اگر پتانسیل کل منفی باشد یا مقدار مثبت کوچکی باشد، ذرات یکدیگر را جذب می‌کنند (روابط ۱ و ۲). این نظریه‌ای ساده است که می‌تواند انعقاد یا پراکندگی ذرات را در بسیاری از سامانه‌های کلوئیدی مختلف توضیح دهد [۱۱].

$$V_{VDW} = -\frac{Aa}{12H} \quad (1)$$

$$V_{EDL} = \frac{\varepsilon a \xi^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H)]}{2} \quad (2)$$

$$\kappa = \left(\frac{2z^2 n_0 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \right)^{1/2} \quad (3)$$

که در آن A ثابت هاماکر (Hamaker Constant)، H، فاصله‌ی بین ذرات، ε ثابت دی‌الکتریک محیط، ε_0 گذرده‌ی فضای آزاد، ξ پتانسیل زتا، k طول معکوس دبی‌هاکل (Debye-Huckel) در رابطه‌ی ۳ است که در آن n_0 غلظت تعداد یون‌ها، z ظرفیت یونی، e بار اولیه، T دمای مطلق و κ ثابت بولتزمن است.

دامنه‌ی نیروی واندروالس کوتاه [۱۲] و منشأ آن، برهم‌کنش‌های دوقطبی آنی بین اتم‌ها یا مولکول‌های ذرات هم‌جوار است. ماهیت این برهم‌کنش به‌دلیل همبستگی بین دو قطب برای به حداقل رساندن انرژی آن‌ها، به‌صورت جاذبه است [۱۳]. نیروی واندروالس معمولاً مستقل از شرایط تعلیق مانند pH و حضور ماده‌ی فعال‌سطحی یا پلیمر بوده، به اندازه‌ی ذرات و غلظت بالای الکترولیت بستگی دارد [۱۴].

نیروی دولایه‌ای الکتریکی ناشی از غلظت یون بین سطوح ذرات هم‌جوار به‌دلیل هم‌پوشانی دولایه‌ای تشکیل‌شده در اطراف سطح ذرات و در نتیجه افزایش فشار اسمزی و انرژی آزاد است. pH تعلیق می‌تواند پتانسیل زتا و در نتیجه نیروی دولایه‌ای الکتریکی را تغییر دهد. این نیرو در سامانه‌ای با ذرات همسان، به‌صورت دافعه است درحالی‌که بسته به علامت و بزرگی بارهای سطحی ذرات می‌تواند در سامانه با ذرات ناهمسان، به‌صورت دافعه یا جاذبه باشد [۱۴].

برای دو ذره‌ی همسان با شعاع a و با فاصله‌ی H از یکدیگر که در آن $H \ll a$ است، نیروی واندروالس (F_{VDW}) و نیروی دولایه‌ای الکتریکی (F_{EDL}) را می‌توان به‌ترتیب از روابط ۴ و ۵ به‌دست آورد [۱۴]:

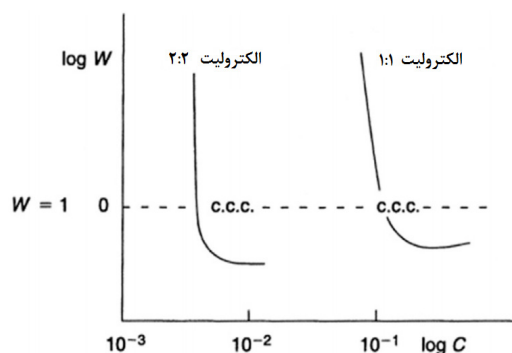
$$F_{VDW} = -\frac{A_H}{12H^2} \quad (4)$$

اخیراً روش‌های بسیاری برای مشخصه‌یابی ذرات کلوئیدی از جمله اندازه‌گیری ابعاد، میزان کدری، پتانسیل زتا و ترکیب این روش‌ها در دسترس است. از سوی دیگر، این روش‌ها اغلب به تعلیق رقیق نیاز دارند و ممکن است انعقاد را که به‌طور بالقوه اتفاق می‌افتد، نادیده بگیرند که باعث کاهش بازدهی فرایند در تعلیق‌های غلیظ می‌شود. با افزایش غلظت تعلیق، این انعقاد می‌تواند ناشی از افزایش برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای باشد که توسط بسیاری از محققین گزارش شده‌است [۶،۷]. همچنین اوسوکی و همکارانش [۸]، اثر غلظت‌های بالاتر ذرات جامد و اختلاط دو نوع از ذرات مختلف را بر تنش تسلیم برشی بررسی کردند که شاخص خوبی از برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای برای تشخیص نحوه‌ی انعقاد و پراکنش آن‌ها است. تحقیقات آن‌ها نشان داد که انعقاد ناهمگن ذرات ناهمسان به‌دلیل برهم‌کنش‌های قوی‌تر ذره در غلظت بالای جامد و pH قلیایی، بسیار بیشتر است و بنابراین تنش تسلیم تعلیق را افزایش می‌دهد.

توجه روزافزون فرایندهای صنعتی به سامانه‌های ذرات پیچیده از جمله تعلیق‌های کلوئید صنایع غذایی، باعث ارائه‌ی ترکیب‌بندی‌های تازه‌ای برای تهیه‌ی مواد غذایی تشکیل‌شده از اجزای مختلف شده تا مواد مغذی مورد نظر تأمین شود و این چالشی در تعلیق‌های غلیظ ایجاد می‌کند، زیرا با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت که برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای بیشتر شده و بنابراین باید از تجمع ذرات اجتناب کرد [۹]. علاوه‌بر این، بسیاری از صنایع از جمله صنایع غذایی، در حال حاضر علاقه‌ی فزاینده‌ای به افزایش غلظت ذرات جامد برای دستیابی به عملکرد فرایندی بالاتر با مصرف آب کم‌تر دارند. از این رو، خواص و مشخصات دقیق پراکنش و انعقاد ذرات در تعلیق غلیظ، راه را برای رسیدن به چنین موفقیتی در بسیاری از فرایندهای صنعتی هموار می‌سازد [۱۰]. این مقاله عمدتاً دو مسیر مهم را برای تجزیه‌وتحلیل مسائل بالا با ارائه‌ی پدیده‌های اساسی مختلف معرفی می‌کند که شامل مجموعه‌ای از روش‌های علمی و مدل‌سازی است که برای ارتباط بین نیروهای DLVO و رنولوژی تعلیق، مشخصه‌یابی و درک برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای در تعلیق کلوئیدی غلیظ به‌کار می‌رود و در نتیجه اطلاعات مفیدی را در مورد رفتار تعلیق ذرات ارائه می‌دهد.

۲ نظریه‌ی DLVO و کاربرد آن برای ارزیابی سامانه‌های کلوئیدی

نظریه‌ی مشهور DLVO برای توصیف برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای، برابر پتانسیل واندروالس (V_{VDW}) و پتانسیل دولایه‌ای الکتریکی (V_{EDL}) است. اگر مقدار کل انرژی پتانسیل (مجموع پتانسیل‌های



شکل ۵ نسبت پایداری (W) به عنوان تابعی از غلظت ۱:۱ و ۲:۲ الکترولیت‌ها [۲۰].

حالت پایدار محاسبه کرد (رابطه ۷) [۱۹]:

$$k = \frac{8}{3\beta\eta} \left\{ 2r \int_0^{\infty} \frac{B(h)}{(2r+h)^2} \exp[\beta V(h)dh] \right\}^{-1} \quad (7)$$

که در آن η ویسکوزیته‌ی محلول، h فاصله بین سطوح ذرات، $B(h)$ تابع مقاومت هیدرودینامیکی تعریف شده در رابطه‌ی ۸ و $V(h)$ کل انرژی پتانسیل تعریف شده توسط نظریه‌ی DLVO است [۱۹]:

$$B(h) = \frac{6\left(\frac{h}{r}\right)^2 + 13\left(\frac{h}{r}\right) + 2}{6\left(\frac{h}{r}\right)^2 + 4\left(\frac{h}{r}\right)} \quad (8)$$

شکل ۵ نسبت پایداری را به صورت تابعی از غلظت و نوع الکترولیت نشان می‌دهد. تقاطع بین منحنی و $W=1$ در حالی که پایین‌تر از آستانه‌ی $W=1$ ، انعقاد سریع به دلیل سهم بیشتر جاذبه‌ی واندروالس رخ می‌دهد [۲۰].

برای پایداری مؤثر ذرات کلوییدی پراکنده یا امولسیون، چهار معیار لازم است [۲۱]:

(۱) جذب قوی؛

(۲) پوشش کامل سطح؛

(۳) تشکیل لایه‌ی پایدار ضخیم؛

(۴) تشکیل لایه‌ی پایدار باردار.

هیچ هموپلیمری نمی‌تواند تمام این چهار معیار را داشته باشد، در حالی که کوپلیمر قطعه‌ای متشکل از مقدار کمی از قطعات با خاصیت آب‌گریزی قوی و مقدار زیادی از قطعات با خاصیت آب‌گریزی ضعیف دارای این چهار معیار است [۲۱].

$$F_{EDL} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon\xi^2 \exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \quad (5)$$

که روابط اصلی مورد استفاده برای ارتباط بین نیروهای DLVO و تنش تسلیم تعلیق هستند [۱۷-۱۵]. روش‌های پایدارسازی ذرات کلوییدی را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد [۱۸]:

(۱) تثبیت بار

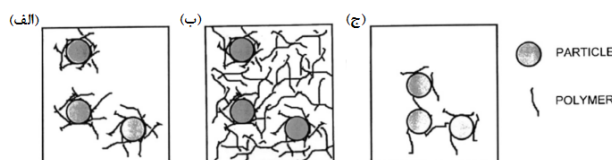
(۲) پایداری در اثر نیروهای تهی‌سازی توسط پلیمر

(۳) نیروی خارجی (مانند نیروهای مکانیکی و الکتریکی).

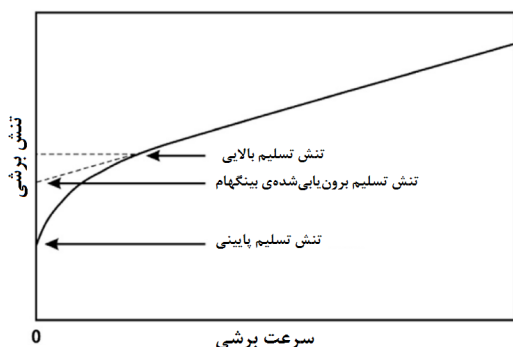
شکل ۴ نشان‌دهنده‌ی سه نوع مختلف پایدارسازی ذرات با استفاده از پلیمرها است. همان‌طور که می‌بینیم در شکل (۴-الف) با داشتن مقدار بهینه از غلظت کلویید آبی پلیمری، برهم‌کنشی قوی و مناسب بین پلیمر و قطره به وجود می‌آید و سرانجام لایه‌ی پلیمری در اطراف قطره برای پایداری فضایی آن شکل می‌گیرد. مطابق شکل (۴-ب) افزایش غلظت کلویید آبی، باعث تشکیل ژل در فاز آبی می‌شود و قطرات پوشیده‌شده توسط پلیمر در این شبکه‌ی ژل پلیمری بی‌حرکت می‌مانند که این منجر به افزایش پایداری و تشکیل ژل امولسیون می‌شود، اما از سوی دیگر کاهش غلظت کلویید آبی منجر به ناپایداری قطرات امولسیون توسط پل‌زنی پلیمرها می‌شود (شکل ۴-ج). پایداری طولانی مدت تعلیق‌های کلوییدی در صنایع غذایی یکی از مهم‌ترین خواص و چالش‌هایی است که باید به‌درستی برای تهیه‌ی محصولات مطلوب مشخصه‌یابی و به کار گرفته شود. نسبت‌های پایداری را می‌توان توسط رابطه‌ی ۶ تعریف کرد [۱۹]:

$$W = k_{fast} / k \quad (6)$$

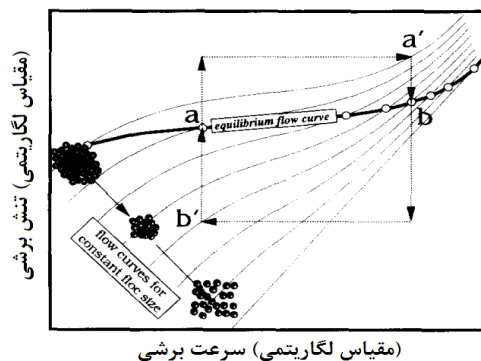
که در آن k_{fast} سرعت تجمع سریع برای K_{Cl} غلیظ بالاتر از 1 mol/L و pH در محدوده‌ی ۶-۱۱ است. ثابت سرعت تجمع (k) دو ذره‌ی کلوییدی کروی را می‌توان با حل رابطه‌ی نفوذ در



شکل ۴ اثرات جذب کلویید آبی پلیمری بر پایداری قطره‌ی کروی امولسیون: (الف) سامانه‌ی پایدارشده‌ی فضایی، (ب) ژل امولسیون و (ج) سامانه لخته‌شده توسط پل‌زنی پلیمرها [۱۸].



شکل ۷ نمودار سرعت برشی-تنش برشی نشان‌دهنده‌ی تنش تسلیم [۲۴].



شکل ۶ منحنی‌های جریان و ریزساختار تعلیق لخته‌شده [۲۳].

شکل منطبق می‌شود. حال وقتی اندازه‌ی لخته کاهش یابد، خط جریان به سمت پایین منتقل می‌شود و خاصیت رقیق‌برشی کاهش می‌یابد. هم‌چنین مطابق شکل اندازه‌ی لخته ثابت نیست و با افزایش میزان سرعت برشی یا تنش برشی، دوباره کاهش می‌یابد. چون ویسکوزیته با اندازه‌ی لخته کاهش می‌یابد، پس رفتار رقیق‌برشی دوتایی (Double Shear-thinning) خواهیم داشت. این رفتار به شدت رقیق‌برشی در لخته‌ی ایجاد شده، منجر به پدیدارشدن رفتار تیکسوتروپیک (رفتار رقیق‌برشی وابسته به زمان) در سامانه می‌شود که دارای تنش تسلیمی است که با کاهش سرعت برشی، به آرامی کاهش می‌یابد. تنش تسلیم، حداقل تنش لازم برای جریان یافتن ماده‌ی ویسکوالاستیک و بیانگر تعامل برهم‌کنش بین ذره‌ای در تعلیق است.

شکل ۷ رفتار سرعت برشی و تنش برشی را برای مواد دارای تنش تسلیم نشان می‌دهد [۲۳]. بسیاری از گزارش‌ها نشان دادند که تنش تسلیم به‌عنوان اصلی برای طراحی استفاده می‌شود. اگر اندازه‌گیری‌های تنش برشی بر حسب سرعت برشی در مقادیر پایین از سرعت برشی انجام شود، آنگاه می‌توان مقدار تنش تسلیم را مشخص کرد. اگرچه مشکلاتی در رسیدن به چنین سرعت‌های برشی پایین و لغزش همواره در هندسه‌ی استوانه‌های هم‌مرکز وجود دارد؛ بنابراین اغلب مقادیر حاصل از تنش برشی-سرعت برشی دارای خطاهای چشم‌گیری هستند.

۳-۱ اصول مهم در تعیین تنش تسلیم

اصول مهم، اطلاعات منحصربه‌فرد و مفیدی که محقق می‌تواند از منحنی‌های تنش تسلیم استخراج کند (مانند منحنی تنش تسلیم برحسب مربع پتانسیل زتا و غیره)، به شرح زیر مورد بحث قرار خواهند گرفت. علاوه بر این، نقاط قوت و ویژگی‌های منحصربه‌فرد اندازه‌گیری رنولوژیکی معرفی خواهند شد.

علاوه بر معیارهای فوق، حلالیت بالای زنجیر پایدار در محیط و حلال‌پوشی قوی توسط مولکول‌هایش نیز اثرگذار هستند. به عبارت دیگر، پارامتر برهم‌کنش فلوروی-هاگینز (χ) باید از ۲/۱ کوچک‌تر باشد [۲۰].

۳ رنولوژی سامانه‌های کلوئیدی

رنولوژی تعلیق، بیانگر برهم‌کنش میکروسکوپی بین ذرات در یک تعلیق است و تغییر در رفتار ماکروسکوپی مانند افزایش در ویسکوزیته یا تنش تسلیم به دلیل همین برهم‌کنش‌های قوی ذرات است. تغییر در ویسکوزیته می‌تواند بر توانایی فرایند تعلیق ذرات و در نتیجه بازدهی آن تأثیر بگذارد. هرچه ویسکوزیته با رقیق کردن یک تعلیق کم‌تر شود، توانایی جابه‌جایی بیشتر خواهد شد و از سوی دیگر، افزایش غلظت ذره موجب افزایش برهم‌کنش ذرات و ویسکوزیته و در نتیجه کاهش قابلیت جابه‌جایی ذرات و بازده فرایند می‌شود. علاوه بر این، از اصلاح‌کننده‌ها می‌توان برای حفظ عملکرد مناسب فرایند در بسیاری از کاربردهای صنعتی از جمله معدن‌کاری و رنگرزی استفاده کرد [۲۲].

هنگامی که ذرات به صورت همگن در تعلیق پراکنده می‌شوند حتی در نرخ برش پایین، تنش برشی کمتری را از خود نشان می‌دهد که کنترل آسان آن را تضمین می‌کند. از سوی دیگر هنگامی که تعلیق از تجمع ذرات تشکیل می‌شود، تنش برشی افزایش می‌یابد و در نتیجه کنترل آن می‌تواند مشکل‌ساز باشد؛ مانند مصرف انرژی بالاتر برای اختلاط. شکل ۶ این تجمع را برحسب تغییر تنش برشی به‌عنوان تابعی از زمان اعمال نیروی برشی نمایش می‌دهد. مطابق شکل اگر ما فرض کنیم که در هر لخته ذرات به‌طور دائم به هم چسبیده‌اند، آنگاه منحنی جریان مانند اندازه و ثبات لخته بر خطوط نشان داده شده در

زمان (شکل ۹-ب) و رابطه‌ی ۹ به دست آورد [۲۴]:

$$T_m = \frac{\pi}{2} d^3 \left(\frac{l}{d} + \frac{1}{3} \right) \tau_y \quad (9)$$

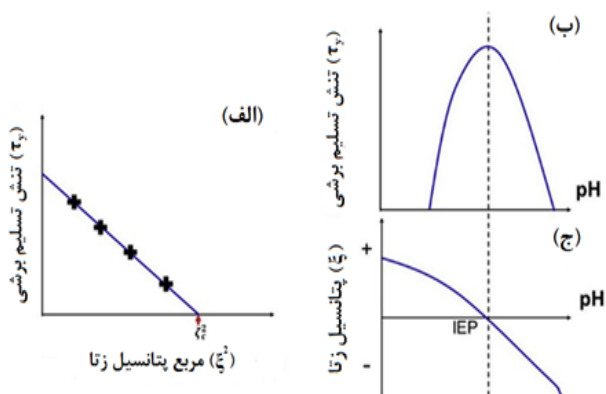
که در آن T_m مقدار گشتاور بیشینه برای نمونه‌ی تسلیم شده، d قطر پره و l ارتفاع آن است. این رابطه زمانی صادق است که حداقل اثرات انتهایی با مقدار بزرگی از (l/d) وجود داشته باشد.

۳-۲ چالش‌ها و تحقیقاتی در زمینه‌ی رئولوژی تعلیق سامانه‌های کلوئیدی

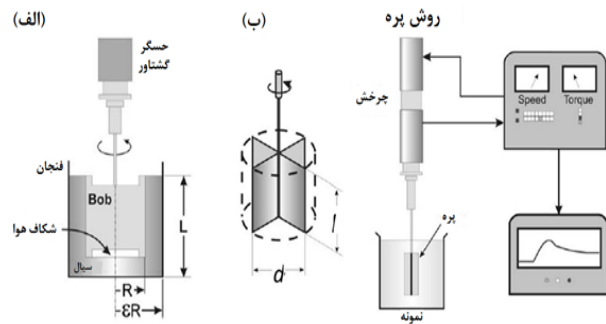
برای ارزیابی قابلیت اجرایی نظریه‌ی DLVO در سامانه‌ی تعلیق ذرات غلیظ، سنجش‌های رئولوژیکی می‌توانند منجر به تعیین نمودار تنش تسلیم برشی (τ_y) برحسب مربع پتانسیل زتا (ξ^2) شود. اگر برهم‌کنش‌های DLVO، برهم‌کنش غالب بین ذرات باشد، باید ارتباط خطی بین این دو مقدار که در زیر آمده است. (رابطه‌ی ۱۰)، وجود داشته باشد که نمودارهای آن در شکل (۱۰-الف) نشان داده شده‌اند [۲۵].

$$\tau_y = \tau_{y(\max)} - k\xi^2 \quad (10)$$

که در آن τ_y تنش تسلیم برشی، $\tau_{y(\max)}$ حداکثر مقدار تنش تسلیم برشی در نقطه‌ی ایزوالکتریک (به pH گفته می‌شود که در آن ذره‌ی مورد نظر بار الکتریکی سطحی خاصی نداشته باشد یا IEP) و k نیز ثابت است. همان‌طور که در شکل‌های (۱۰-ب) و (۱۰-ج) نشان داده شده، این ارتباط را می‌توان به صورت مشارکت قوی‌تر نیروی واندروالس بر ضعیف‌ترین



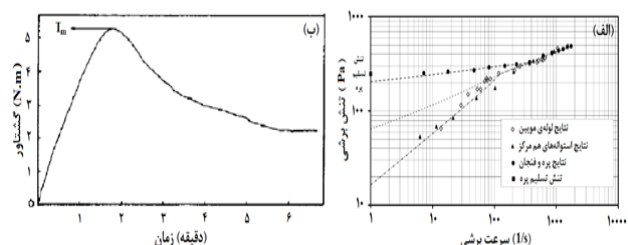
شکل ۱۰ رابطه‌ی بین تنش تسلیم برشی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک با پتانسیل زتا برای تعلیق ذرات معدنی باردار همگن: (الف) تنش تسلیم برشی برحسب مربع پتانسیل زتا، (ب) تنش تسلیم برشی برحسب pH و (ج) پتانسیل زتا برحسب pH [۱۲].



شکل ۸ الف) هندسه‌ی کوئت و ب) هندسه‌ی پره [۲۴].

شکل (۸-الف) هندسه‌ی کوئت (جریان آرام بین دو صفحه‌ی موازی که یکی ثابت و دیگری محرک است) متشکل از باب (بخش متحرک داخلی) و فنجان (بخش ثابت خارجی) را نشان می‌دهد. در فاصله‌ی بین این دو بخش، تعلیقی به‌عنوان نمونه قرار دارد و شکل (۸-ب) هندسه‌ی پره با چهار صفحه را نشان می‌دهد که وارد نمونه‌ای درون ظرف می‌شود.

با استفاده از هر دو هندسه، ابتدا می‌توان تنش برشی را به‌عنوان تابعی از سرعت برش ترسیم کرد. سپس این داده برون‌یابی شده از ناحیه‌ی خطی در سرعت‌های برشی بالا به محور که تنش تسلیم ببنگهام نامیده می‌شود، می‌تواند با دیگر پارامترها تطبیق داده شود [۲۴]. شکل ۹ نشان می‌دهد که استفاده از هندسه‌های مختلف می‌تواند نتایج اندازه‌گیری رئولوژیکی متفاوتی داشته باشد؛ به‌ویژه در ناحیه‌ی سرعت برش پایین که برای تنش تسلیم مهم است. در حالی که در نرخ برش بالاتر بدون در نظر گرفتن هندسه اندازه‌گیری، می‌توان به نتایج مشابهی دست یافت [۲۴]. از طرف دیگر همان‌طور که در شکل (۹-الف) نشان داده شده است، هندسه‌های مختلف می‌توانند انحراف زیادی را در مقادیر تنش تسلیم ایجاد کنند و به‌طور خلاصه در هندسه‌ی پره، تنش تسلیم را می‌توان با استفاده از نمودار گشتاور برحسب



شکل ۹ الف) منحنی جریان برای نمونه‌ی خمیری اندازه‌گیری شده با هندسه‌های مختلف برای تعیین تنش تسلیم و ب) نمودار گشتاور بر حسب زمان برای هندسه‌ی پره [۲۴].

خوبی به‌دست آوردند، اما انحراف از مقادیر محاسبه‌شده نیز مشاهده شد. به عبارت دیگر، برخی از داده‌ها، خطی بودن بین تنش نرمال‌شده و مربع پتانسیل زتا را تأیید نکردند. به‌علاوه مقادیر H_R و H_A ($H_R = 1/9 - 7/0$ nm و $H_A = 1/4 - 2/4$ nm) در مقایسه با اندازه‌ی ذرات (کمتر از ۲-۱ درصد از اندازه‌ی ذرات $D_{50} = 300$ nm، بسیار کم است.

۴ تعلیق ذرات باردار غیرکروی (صفحه‌ای)

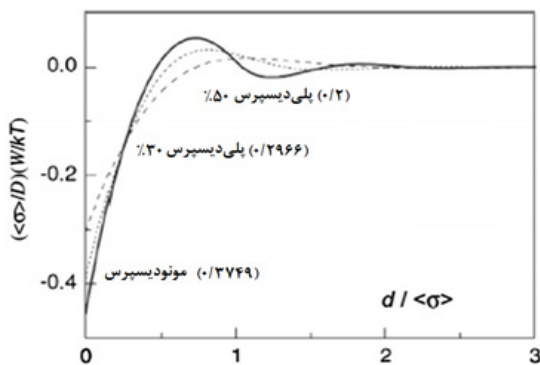
۴-۱ توزیع اندازه‌ی ذرات

در تعلیق‌های کلوییدی واقعی، باید خواص فیزیکی شامل توزیع اندازه‌ی ذرات وجود داشته باشد که معمولاً به آن چندتوزیعی گفته می‌شود و تأثیر آن بر خواص پراکنش ذرات کروی را می‌توان به شکل زیر توصیف کرد که توزیع شولتز نامیده می‌شود [۲۹]:

$$f(\sigma) = \frac{1}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{1+z}{\sigma} \right)^{1+z} \sigma^2 \exp \left[\frac{-(z+1)\sigma}{\sigma} \right] \quad (14)$$

که در آن σ قطر متوسط است، درحالی‌که درجه‌ی چندتوزیعی به‌عنوان انحراف معیار $(z+1)^{-1/2}$ بیان می‌شود و $\infty = z$ مربوط به سامانه‌ی تک توزیعی است. سامانه‌ی تک توزیعی دارای ذرات هم‌اندازه و در نتیجه بار سطحی همسانی است و این منجر به افزایش میزان پایداری می‌شود. هم‌چنین با افزایش چندتوزیعی سامانه، خاصیت رقیق‌برشی در میزان کمتری از سرعت برشی اتفاق می‌افتد [۲۹].

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که افزایش چندتوزیعی ذره به‌دلیل کاهش اتلاف انرژی، باعث کاهش انرژی برهم‌کنش می‌شود. برای ذرات تک توزیع حتی با غلظت بالاتر، قله قابل‌توجهی



شکل ۱۱ اثر چندتوزیعی روی انرژی برهم‌کنش برحسب فاصله‌ی جدایش سطح به سطح [۲۹].

دفاعی الکترواستاتیک در IEP ($\xi=0$) بیان کرد. لیونگ و اونج [۱۶]، نیز ادعا کردند که مقدار تقاطع بین خط برون‌یابی شده و محور ξ^2 ، نشان‌دهنده مربع پتانسیل زتای بحرانی (ξ_c^2) است که بعد از این نقطه با افزایش میزان pH، تنش تسلیم روند کاهشی داشته و مقدار پتانسیل زتا منفی می‌شود.

مطابق رابطه‌ی ۱۱، تنش تسلیم متناسب با عکس مربع پتانسیل زتا است. براساس مدلی که در اصل توسط کاپور و همکاران [۲۶] توسعه داده شد، اسکالس و همکاران [۲۷] و جانسون و همکاران [۱۴] تنش تسلیم تعلیق (τ_y) را با نیروهای DLVO ترکیب کردند و رابطه‌ی زیر را به‌دست آوردند:

$$\tau_y = K_{struc} \left[\frac{A_H}{12H^2} - \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon\kappa\xi^2 \exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \right] \quad (11)$$

که مربع عبارت‌های داخل براکت نشان‌دهنده‌ی میزان نیروهای واندروالس و دولایه‌ی الکتریکی است. K_{struc} مربوط به ساختار شبکه است که به اندازه‌ی ذره، کسر حجمی ذره و متوسط عدد کئوردیناسیون بستگی دارد؛ بنابراین ضعیف‌ترین دفاعی الکترواستاتیک در IEP، منجر به بیش‌ترین مقدار τ_y می‌شود.

هم‌چنین اسکالس و همکاران [۲۷]، تنش تسلیم نرمال‌شده (τ_N) را با فرض اینکه تمام مؤلفه‌های ساختاری در کسر حجمی داده‌شده (به جزء نیرو) ثابت هستند، پیشنهاد کردند (رابطه‌ی ۱۲). مدل آن‌ها برای سامانه‌ی تعلیق ذره ساده بدون در نظر گرفتن هیچ افزودنی، توسعه یافته و مقدار H به‌عنوان فاصله‌ی متوسط بین ذرات در نظر گرفته شده‌است:

$$\tau_N = \frac{\tau_y}{\tau_{y(max)}} = 1 - \left(\frac{24\pi\epsilon_0\epsilon\xi^2 H^2}{A(1 + \exp(\kappa H))} \right) \quad (12)$$

این مدل به‌خوبی نتایج تجربی آن‌ها را برای تعلیق ذرات زیر میکرونی آلومینا پیش‌بینی کرد و همان روند را در شکل ۱۰ برای $\tau_{y(max)}$ به‌دست آمده در IEP نشان داد.

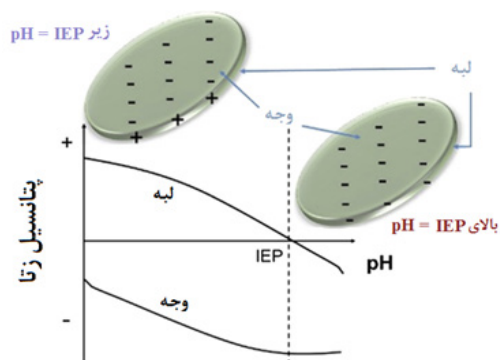
هاربور و همکارانش [۲۸]، رابطه‌ی ۱۲ را اصلاح کردند و با فرض اینکه فاصله‌ی کاری مؤثر برای برهم‌کنش واندروالسی (H_A) متفاوت از برهم‌کنش دولایه‌ی الکتریکی (H_R) است، به رابطه‌ی ۱۳ رسیدند:

$$\tau_N = \frac{\tau_y}{\tau_{y(max)}} = 1 - \left(\frac{24\pi\epsilon_0\epsilon\xi^2 H_A^2}{A(1 + \exp(\kappa H_R^2))} \right) \quad (13)$$

براساس این رابطه‌ی اصلاح‌شده، آن‌ها هم‌چنین داده‌های تجربی خود را با تغییر H_A و H_R تطابق دادند. اگرچه تطابق

۵ نتیجه‌گیری

اغلب محصولات مصرفی ما از ذرات کلوییدی شامل تعلیق، امولسیون و غیره تشکیل شده‌اند که این مقاله به بیان پایداری و انعقاد، نیروها، برهم‌کنش میکروسکوپی ذرات و رفتار ماکروسکوپی تعلیق‌ها پرداخته است. در ادامه، نظریه‌ی DLVO برای ارزیابی برهم‌کنش بین ذره‌ای در سامانه‌های کلوییدی و پایداری آن‌ها معرفی شد که از مجموع پتانسیل‌های واندروالس (جاذبه) و دولایه‌ای الکتریکی (دافعه) به دست می‌آید. عوامل مختلفی از جمله بار سطحی ذرات، پتانسیل زتا، pH محیط و غیره می‌توانند بر پایداری یا انعقاد تعلیق اثرگذار باشند که این به نیروی واندروالس و دولایه‌ای الکتریکی بستگی دارد و نتایج تحقیقات نشان داد که افزایش غلظت تعلیق به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای، باعث افزایش انعقاد می‌شود. ذرات کلوییدی به‌طور کلی به سه روش تثبیت بار، اثر نیروهای تهی‌سازی توسط پلیمر و نیروی خارجی می‌توانند پایدار شوند که در روش دوم بسته به غلظت محیط کلوییدی، می‌توانند پایدار یا منعقد شوند. هنگامی که تعلیق از تجمع ذرات تشکیل شود، تنش برشی به شدت افزایش می‌یابد و ماده می‌تواند رفتار تیکسوتروپیک از خود نشان دهد که دارای تنش تسلیم است. نتایج نشان داد که مقدار این تنش تسلیم برای هندسه‌های مختلف، در سرعت‌های برشی پایین نتایج غیرمشابه و در سرعت‌های برشی بالا نتایج مشابهی خواهد داشت. با استفاده از سنجش‌های رئولوژیکی در سامانه‌ی تعلیق ذرات غلیظ و به شرط غالب بودن برهم‌کنش‌های DLVO می‌توان نشان داد که منفی شدن پتانسیل زتا باعث کاهش تنش تسلیم سامانه می‌شود. سامانه‌ی تک توزیع دارای ذرات هم‌اندازه و در نتیجه بار سطحی همسانی است و این منجر به افزایش میزان پایداری می‌شود و خاصیت رقیق‌برشی در میزان بیشتری از سرعت برشی اتفاق می‌افتد. ذرات غیرکروی به دلیل داشتن اختلاف بار روی سطوح خود، می‌توانند تنش تسلیم و نیروهای کلوییدی متفاوتی نسبت به ذرات کروی داشته باشند.



شکل ۱۲ منحنی‌های پتانسیل زتای لبه و وجه ذره‌ی خاک رس برحسب pH محلول. خطوط روی ذرات نشان‌دهنده‌ی نوع بار (منفی یا مثبت) است که در زیر و بالای IEP روی لبه و وجه حمل می‌شود [۱۲].

وجود دارد که نشان‌دهنده‌ی برهم‌کنش ذره در سامانه است. تحقیقات اوتسوکوی [۱۲] نشان داد که اختلاف‌هایی در تنش تسلیم و نیروهای DLVO در سامانه‌های تعلیق ذرات همسان کروی و غیرکروی وجود دارد. شکل (۱۲) نشان می‌دهد که ناهمگونی بار پتانسیل می‌تواند بین وجه و لبه‌ی ذره‌ی خاک رس در pH قلیایی قرار بگیرد که تعیین جدایش این بار سطحی می‌تواند عمل چالش‌برانگیزی برای ارائه‌ی مدلی که بیان‌کننده‌ی رفتار تعلیق‌های مختلف ذرات خاک رس است، محسوب شود. مطابق شکل هنگامی که وجه ذره‌ی خاک رس دارای بار منفی باشد، بار الکتریکی لبه‌ی آن در زیر و بالای IEP به ترتیب منفی و مثبت می‌شود. بر اساس مفهوم پتانسیل زتای وجه و لبه‌ی ذره‌ی خاک رس، می‌تون فرض کرد که در زیر IEP، نیروی جاذبه وجه-لبه و در بالای IEP نیروی دافعه لبه-لبه وجود دارد [۱۲]. یان و همکارانش [۳۰]، اختلاف بین IEP تعلیق ذره‌ی تالک را که توسط اندازه‌گیری پتانسیل زتای تعلیق بالک و pH تعیین شد، گزارش کردند و بیشترین مقدار تنش تسلیم را نشان دادند که متفاوت از سامانه‌های تعلیق ذرات کروی بود و این به دلیل اختلاف بار در سطوح ذره و به وجود آمدن نیروهای کلوییدی متفاوت است.

مراجع

- Dickinson E., Food Colloids Research :Historical Perspective and Outlook, *Advances in Colloid and Interface Science*, 165, 7-13, **2011**.
- Dickinson E., and Euston S.R., Monte Carlo Simulation of Colloidal Systems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 42, 89-148, **1992**.
- Raikos V., Effect of Heat Treatment on Milk Protein Functionality at Emulsion Interfaces: A Review, *Food Hydrocolloids*, 24, 259-265, **2010**.
- Sejersen M.T., Salomonsen T., Ipsen R., Clark R., Rolin C. and Engelsen, S.B., Zeta Potential of Pectin-stabilised Casein Aggregates in Acidified Milk Drinks, *International Dairy Journal*, 17, 302-307, **2007**.
- Krongsin J., Gamonpilas C., Methacanon P., Panya A. and Goh S.M., On the Stabilisation of Calcium-fortified Acidified Soy Milks by Pomelo Pectin, *Food Hydrocolloids*, 50, 128-136, **2015**.
- Hunter R.J. and Nicol S.K., The Dependence of Plastic Flow Behavior of Clay Suspensions on Surface Properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 28, 250-259, **1968**.
- Russel W.B., Formulation and Processing of Colloidal Dispersions, MRS Online Proceedings Library (OPL), London, **1989**.
- Otsuki A., Barry S. and Fornasiero D., Rheological Studies of Nickel Oxide and Quartz/hematite Mixture Systems, *Advanced Powder Technology*, 22, 471-475, **2011**.
- Yaghmur A., De Campo L., Aserin A., Garti N. and Glatter O., Structural Characterization of Five-component Food Grade Oil-in-water Nonionic Microemulsions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 1524-1533, **2004**.
- Franks G.V., Innovative Applications of Controlled Particle Interactions, *Chemical Engineering Research and Design*, 83, 937-946, **2005**.
- Diao M., Taran E., Mahler S. and Nguyen A.V., A Concise Review of Nanoscopic Aspects of Bioleaching Bacteria-mineral Interactions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 212, 45-63, **2014**.
- Otsuki A., Coupling Colloidal Forces with Yield Stress of Charged Inorganic Particle Suspension: A Review, *Electrophoresis*, 39, 690-701, **2018**.
- Israelachvili J.N., Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, **2015**.
- Johnson S.B., Franks G.V., Scales P.J., Boger D.V. and Healy T.W., Surface Chemistry-Rheology Relationships in Concentrated Mineral Suspensions, *International Journal of Mineral Processing*, 58, 267-304, **2000**.
- Ong B.C. and Leong Y.K., Yield Stress of Oxide Dispersions-intermolecular Forces of Adsorbed Small Ionic Additives and Particle Surface Roughness, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90, 1484-1493, **2012**.
- Leong Y.K. and Ong B.C., Critical Zeta Potential and the Hamaker Constant of Oxides in Water, *Powder Technology*, 134, 249-254, **2003**.
- Flatt R.J. and Bowen P., Yodel: a Yield Stress Model for Suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 1244-1256, **2006**.
- Dickinson E., Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems, *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39, **2003**.
- Kobayashi M., Skarba M., Galletto P., Cakara D. and Borkovec M., Effects of Heat Treatment on the Aggregation and Charging of Stöber-type Silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 139-147, **2005**.
- Tadros T., General Principles of Colloid Stability and the Role of Surface Forces, *Colloid Stability*, 1, 1-22, **2007**.
- Dickinson E., Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems, *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39, **2003**.
- Chan S.Y., Choo W.S., Young D.J. and Loh X.J., Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology, *Carbohydrate Polymers*, 161, 118-139, **2017**.
- Barnes H.A., Thixotropy-A Review, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70, 1-33, **1997**.
- Boger D.V., Rheology and the Resource Industries, *Chemical Engineering Science*, 64, 4525-4536, **2009**.
- Firth B.A., Flow Properties of Coagulated Colloidal Suspensions: II. Experimental Properties of the Flow Curve Parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 57, 257-265, **1976**.
- Kapur P.C., Scales P.J., Boger D.V. and Healy T.W., Yield Stress of Suspensions Loaded With Size Distributed Particles, *AIChE Journal*, 43, 1171-1179, **1997**.
- Scales P.J., Johnson S.B., Healy T.W. and Kapur P.C., Shear Yield Stress of Partially Flocculated Colloidal Suspensions, *AIChE Journal*, 44, 538-544, **1998**.
- Harbour P.J., Dixon D.R. and Scales P.J., The Role of Nat-

ural Organic Matter in Suspension Stability: 2. Modelling of Particle-particle Interaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295, 67-74, **2007**.

29. Dickinson E., Structuring of Colloidal Particles at Interfaces and the Relationship to Food Emulsion and Foam Stabili-

ty, *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 38-45, **2015**.

30. Yan L., Masliyah J.H. and Xu Z., 2013. Understanding Suspension Rheology of Anisotropically-charged Platy Minerals from Direct Interaction Force Measurement Using AFM. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18, pp.149-156, **2013**.