

# چندسازه‌های پلیمر/چارچوب آلی کووالانسی هترو ساختار: پیشرفت‌های اخیر و کاربردهای آن

فاطمه سراوانی، میلاد غنی\*

مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

## چکیده ...

مواد متخلخل، به دلیل داشتن ویژگی‌های قابل توجه مانند ساختار خاص و ویژگی‌های منحصر به فرد، برای صنعت و زندگی روزمره، ضروری هستند. به طور کلی مواد جامدی که در ساختارشان حاوی حفره و منفذ هستند به عنوان مواد متخلخل تعریف می‌شوند. یکی از مفاهیم مهمی که در مواد متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرد تخلخل است. تخلخل از تقسیم حجم حفرات به حجم کلی ماده به دست می‌آید. حفرات موجود در مواد متخلخل به دو نوع حفرات باز و حفرات بسته تقسیم می‌شوند. حفرات باز به سطح ماده دسترسی دارند ولی حفرات بسته در درون ماده محبوس هستند. اخیراً، به دلیل ویژگی‌های برتر این مواد، توسعه مواد متخلخل نوظهور برای کاربردهای بین‌رشته‌ای، رشد چشمگیری داشته است. چارچوب‌های آلی کووالانسی (Covalent Organic Frameworks)، با داشتن ویژگی‌هایی مانند قابلیت طراحی، سطح وسیع و تخلخل بالا، به عنوان زیرساخت جدید و عالی برای محصولات بلوری متخلخل، توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده‌اند. برای بهبود رفتار COF‌های اولیه، ادغام COF‌ها با سایر مواد، برای تشکیل چندسازه‌های مشتق شده، ضروری است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در مورد چندسازه‌های هتروساختاری ساخته شده از طریق ادغام پلیمرها با COF‌ها به منظور بکارگیری در کاتالیزورها، جداسازی گاز، ذخیره‌سازی انرژی، جذب، تشخیص شیمیایی، تصویربرداری زیستی، فوتودرمانی و ایمنی مواد غذایی، ارائه خواهد شد. علاوه بر این، چالش‌های ذاتی و چشم‌اندازهای توسعه چندسازه‌های مبتنی بر COF نیز، ذکر خواهد شد.

## واژه‌های کلیدی:

پلیمر،  
چارچوب آلی کووالانسی،  
چندسازه،  
هتروساختار

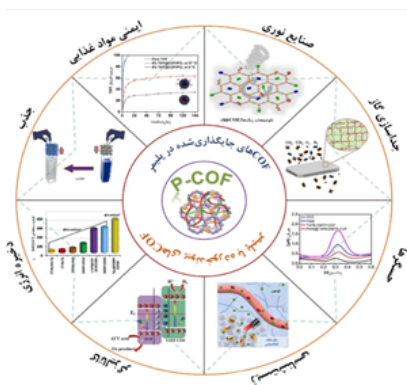
\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

## ۱ مقدمه

حاصل، به دلیل اثرات هم افزایی خود دارای خواص فیزیکی و شیمیایی بهتر از COFهای اولیه هستند؛ بنابراین، دامنه کاربرد این چندسازه‌ها نیز، به طور وسیعی گسترش می‌یابد. در سال‌های اخیر، پلیمرهای انعطاف‌پذیر و غیرمتخلخل با ویژگی‌های حرارتی، الکتریکی و مکانیکی برتر خود، توجه زیادی را برای کاربردهای مختلف به خود جلب کرده‌اند و در نتیجه، چندسازه‌های COF پیوندشده با پلیمر، می‌تواند ماده‌ای نویدبخش برای رفع معایب COFهای اولیه باشند. بدین ترتیب، چندسازه‌های هتروساختاری COF پیوند شده با پلیمر (P-COF, Polymer-COF)، از طریق هیبریدشدگی COFها با پلیمرهایی که دارای گروه‌های عاملی هستند، ساخته می‌شوند. خواص چندسازه‌های حاصل مانند تخلخل، حلالیت و پراکندگی به طور قابل توجهی بهبود یافته و بدین ترتیب، کاربرد آن‌ها گسترش می‌یابد [۳].

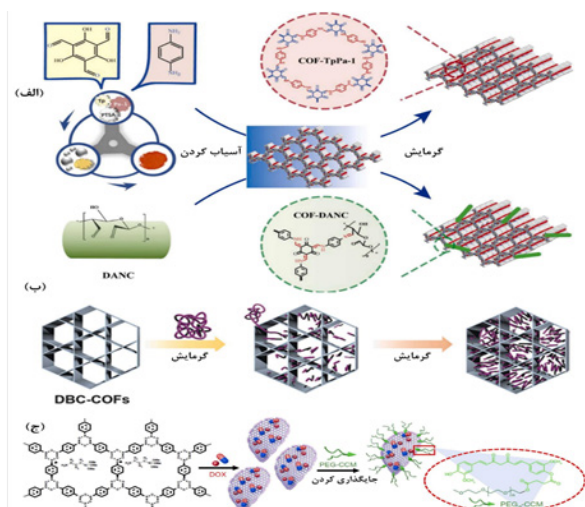
در این مقاله، هدف ما ارائه مرور کلی از تکامل چندسازه‌های P-COF است. بر اساس ساختار و ترکیب آنها، دو نوع چندسازه‌ی P-COF، ذکر خواهد شد (شکل ۱)، که شامل چارچوب‌های آلی کووالانسی جایگذاری شده در پلیمر و چارچوب‌های آلی کووالانسی پیوند خورده با پلیمر است. در چارچوب‌های آلی کووالانسی جایگذاری شده در پلیمر، پلیمرها از طریق پیوندهای شیمیایی یا امتزاج فیزیکی، در منافذ یا روی سطح COFها قرار می‌گیرند و در چارچوب‌های آلی کووالانسی پیوند خورده با پلیمر، پلیمرها بر روی سطح یا هسته COFها پیوند زده می‌شوند [۴]. پس از آن، به روش‌های سنتز و کاربردهای این چندسازه‌ها نیز اشاره خواهد شد. در نهایت، به طور خلاصه، فرصت‌ها و مسیرهای آینده برای کاربردهای این مواد نویدبخش، بیان خواهند شد.



شکل ۱ چندسازه‌های هتروساختار مبتنی بر COF: COFهای جایگذاری شده در پلیمر و COFهای پیوند خورده با پلیمر برای کاربردهای متنوع بین‌رشته‌ای.

مواد آلی متخلخل، مانند چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Or-) (ganic Frameworks) و چارچوب‌های تری‌آزین کووالانسی (Triazine Covalent Frameworks)، قابلیت فوق‌العاده‌ای در کاربردهای چندرشته‌ای مختلف دارند. چارچوب‌های آلی کووالانسی که به عنوان ماده آلی متخلخل جدید شناخته می‌شوند، برای اولین بار در سال ۲۰۰۵ توسط عمر یاغی و همکاران، سنتز شدند. بلوک‌های ساختمانی آلی، برای ایجاد پیکربندی‌های منظم دوبعدی یا سه‌بعدی که COF نامیده می‌شوند، با یکدیگر پیوند شیمیایی قوی برقرار می‌کنند. در دهه گذشته، COFها به دلیل خواص عالی خود در مقایسه با مواد سنتی، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند؛ زیرا COFها می‌توانند به خوبی با عناصر سبک (مانند N, O, B, H, C) پیوند کووالانسی قوی برقرار کنند؛ خواصی همچون پایداری گرمایی، چگالی کم، اندازه حفره‌های قابل تنظیم، پایداری فیزیکی و شیمیایی خوب، عملکرد آسان، سطح بسیار زیاد، تخلخل زیاد و بلورینگی بالا، باعث می‌شود تا چارچوب‌های آلی کووالانسی عملکرد بسیار خوبی را در کاربردهای مختلف نشان دهند [۱]. خواص برتر مواد بلوری، اغلب به بلورینگی بالای آن‌ها مربوط می‌شود. این مواد، می‌توانند مشکلات زیست‌محیطی مانند آلودگی آب، فرآیندهای حسگری و غیره را به طور مؤثر برطرف کنند و امکانات بالایی را برای کاربردهای تجزیه‌ای در تعدادی از زمینه‌ها مانند کاتالیز ناهمگن، نفوذپذیری گاز، دستگاه‌های نوری، تشخیص شیمیایی، ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی ارائه دهند. علاوه بر این، COFها به دلیل تخلخل بالای خود می‌توانند به عنوان پرکننده غشاها برای ساخت غشاهای بافت مخلوط (MMM, Mixed Matrix Membranes) که برای جداسازی گاز و مایع به کار می‌روند، استفاده شوند.

COFها اغلب از طریق روش‌های حلال گرمایی سنتی، سنتز می‌شوند. محصولات به دست آمده، پودرهای COF میکروبلوری یا نانوبلوری هستند که نامحلولند و در اکثر حلال‌های آلی، پخش ضعیفی دارند. به دلیل عدم ریخت شناسی و کنترل اندازه‌ی این مواد، قابلیت پردازش آن‌ها در کاربردهای عملی، محدود است [۲]. بنابراین، یافتن روش‌های نوآورانه برای اصلاح COFها برای کاربردهای مفید بیشتر، امری ضروری است. از این رو، تلاش‌های زیادی برای ادغام COFها با سایر مواد مانند اکسیدهای فلزی، MOFها و پلیمرهای دارای گروه‌های عاملی قطبی انجام شده‌است. در سال‌های اخیر، چندسازه‌های هتروساختاری مبتنی بر COF و سایر مواد دو بعدی مانند گرافن و مکسین توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. چندسازه‌های



شکل ۲ (الف) فرایند سنتز چندسازه‌ی COF-DANC با استفاده از روش آسیاب فیزیکی (ب) پوشش‌دار کردن PEG به کانال‌های نانوحفره 2-DBC با استفاده از روش انتشار فیزیکی (ج) تهیه نانوجندسازه‌ی PEG-CCM@APTES-COF-1 از طریق روش خود مونتاژ.

## ۲-۲ پلیمری شدن در جا با واسطه مونومر

روش پلیمری شدن در جا، راهبردی رایج برای تشکیل پلیمرها از مونومرها است. این فرایند اغلب در محلول، تحت شرایط خاص، مانند وجود تابش فرابنفش (UV) یا آغازگرها رخ می‌دهد. علاوه بر این، زنجیره‌های پلیمری مورد نظر باید به اندازه کافی کوچک باشند تا به درستی وارد منافذ COF شوند یا به صورت درجا، روی سطح آنها، رشد کنند. به طور کلی، مونومرهای قابل پلیمر شدن مورد استفاده، دارای زنجیره جانبی کوتاه هستند. برای سازماندهی مواد P-COF، سه رویکرد اصلی وجود دارد، از جمله: پلیمری شدن الکتریکی، پلیمری شدن ناشی از رادیکال و پلیمری شدن به کمک اکساینده. این روش‌ها موجب اثربخشی و تولید در مقیاس بزرگ، در کاربردهای عملی می‌شوند. در سال ۲۰۱۶، مولزر و همکاران، برای اولین بار روش پلیمری شدن الکتریکی را برای تهیه چندسازه‌های PE-COF DOT ارائه کردند که در آن، مونومرهای EDOT در منافذ COF قرار گرفتند [۸]. محلول EDOT در تترابوتیل آمونیوم پرکلرات (TBAP و الکترولیت) تهیه شد. پلیمری شدن الکتریکی چنین محلولی در دستگاه سه الکترودی، تحت جو آرگون انجام شد که در آن فیلم COF (DAAQ-TFP) روی بستر طلا به عنوان الکترود کار رسوب داده شد. پس از ۹ چرخه پلیمری شدن الکتریکی، الکترود کار، با استون و استونیتریل شسته شد تا مونومرهای واکنش نداده حذف شوند و در نهایت COF اصلاح شده با PEDOT به دست آمد (شکل ۳ الف). با

## ۲ سنتز چندسازه‌های P-COF

روش سنتز چندسازه‌های P-COF را می‌توان به دو دسته اصلی طبقه‌بندی کرد: (الف) پوشش فیزیکی مانند مخلوط کردن فیزیکی (به عنوان مثال آسیاب، تکان دادن و فراصوت)، انتشار فیزیکی، خودمونتاژ پلیمرها و پلیمر شدن در جای مونومرها داخل نانوحفره‌ها یا روی سطح COFها یا COFهای اصلاح شده و (ب) پیوند شیمیایی پلیمرها با COF. در این راستا، به اختصار به معرفی روش‌های سنتزی فوق پرداخته خواهد شد.

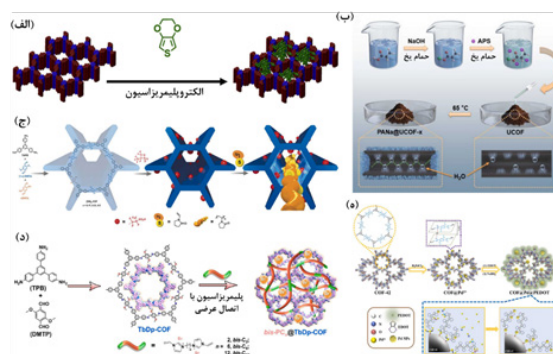
## ۲-۱ ترکیب فیزیکی، انتشار و خودآرایی

آماده‌سازی مکانو-شیمیایی مواد سنتزی، به معنی تبدیل شیمیایی ناشی از نیروهای مکانیکی است؛ این روش، کم‌هزینه و بدون مصرف یا با مصرف حلال است که قابلیت تولید و پایداری زیست‌محیطی برای تولید مواد دارد. روش مکانو-شیمیایی، عموماً برای تهیه مواد نانو ساختاری مانند کمپلکس‌های فلزی، پلیمرها، MOFها و غیره استفاده می‌شود. ژو و همکاران، در سال ۲۰۲۲، چندسازه‌ی نانوسلولزی COF (COF-DANC) را، به روش آسیاب فیزیکی ساده، با استفاده از آسیاب قابل حمل، سنتز کردند [۵]. پودر سلولز بلوری، همراه با COF-TpPa-1 و حلال، آسیاب شدند. سپس مخلوط حاصل، حرارت داده شد و بعد از آن سرد شد و چندین بار با آب، دی متیل فرمامید (DMF) و استون شسته شد و سپس خشک شد. در نهایت، پودر COF-DANC به دست آمد (شکل ۲ الف). در سال ۲۰۱۹، چندسازه‌های COF-PEG، با استفاده از روش انتشار فیزیکی به کمک حلال، در دماهای بالا، توسط ژو و همکاران، تهیه شد [۶]. در آن پژوهش، ابتدا نمونه‌های P (2-DBC COF)، در یک آون خلاء خشک شدند. سپس مخلوط COFها، پلی اتیلن گلیکول (PEG) و استونیتریل، تا دمای ۹۰ °C حرارت داده شد. سپس مخلوط مجدداً تا دمای بالای ۱۰۰ °C گرم شد. در نهایت، زنجیره‌های PEG در داخل کانال‌های نانو منفذ COFها محصور شدند تا هیبریدهای COF-PEG را فراهم کنند (شکل ۲ ب). در سال ۲۰۱۸ نیز، نانوجندسازه‌های P-COF قابل پخش در آب (با مشخصه PEG-CCM@APTES-COF-1)، طبق روش خودآرایی، از طریق COFهای عامل دار با آمین خود مونتاژ (APTES-COF-1) و مشتقات کورکومین تک‌عاملی اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول (PEG-CCM)، توسط ژانگ و همکارانش، سنتز شدند. PEG-CCM و APTES-COF-1 در حلال ۱، ۴-دی‌اکسان، با هم، هم زده شدند؛ سپس در آب دیونیزه (DI) پراکنده شدند و در نهایت، برای به دست آوردن نانوجندسازه‌ی P-COF، خشک شدند (شکل ۲ ج) [۷].

(VP)، در منافذ COFها استفاده کردند و چندسازه‌های PVP@COF را تولید کردند [۱۰]. در کار آنها، از دی‌وینیل‌بنزن به‌عنوان اتصال‌دهنده کووالانسی برای قفل کردن زنجیره‌های PVP، که در طول فرایند پلیمری‌شدن در سراسر نانومجره‌های COF روزه می‌شوند، استفاده شد (شکل ۳ ج). آن‌ها نشان دادند که فعالیت کاتالیزوری برای این چندسازه‌ها به دلیل پیچیدگی زنجیره‌های پلیمری به شدت کاهش یافته است و تماس کامل آن‌ها با مکان‌های فعال COFها را دشوار می‌کند و از این رو، منجر به هم‌افزایی بی اثر می‌شود. پلیمرهای حاصل از مایعات یونی (ILs)، ممکن است با پلیمری‌شدن رادیکال در نانومجره‌های COF، پوشش‌دار شوند. اخیراً در سال ۲۰۲۲، لیو و همکاران، هتروساختارهای poly-ILs@COF را از TPB-DMTP (TbDp-COF) و سه مایع یونی مختلف (bis-Cn)، برای جداسازی نمونه هدف ساختند. مایعات یونی مبتنی بر TbDp-COF و امیدازولیوم، به دلیل رفتار کاتیونی، خواص آسان و اندازه‌های قابل تنظیم، به ترتیب به‌عنوان بافت صلب و مونومرهای پرکننده، مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه چندسازه‌های bis-PCn@TbDp-COF، ابتدا مونومرهای مایعات یونی bis-Cn، از قبل در داخل منافذ TbDp-COF آغشته شدند. در مرحله بعد، پلیمری‌شدن مایعات یونی ناشی از رادیکال درجا، با استفاده از ۲،۲-آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل، به‌عنوان آغازگر رادیکال، انجام شد (شکل ۳ د). با توجه به مطالعات فوق، روش پلیمری‌شدن القاشده با رادیکال، روشی موثر برای ساخت مواد هتروساختار P-COF است. در نهایت، پلیمری‌شدن به‌کمک اکسیدان، به‌طور گسترده برای ساخت موثر چندسازه‌های P-COF از پلیمرهای  $\pi$ -مزدوج استفاده شد. با استفاده از این روش، می‌توان چنین پلیمرهایی را روی سطح خارجی COFها قرار داد یا در منافذ COFها به دام انداخت.

## ۲-۳ پیوند پلیمرها به سطح یا منافذ COF

راهبرد پیوند پلیمرها یا مشتقات مبتنی بر فلز در زمینه‌های MOF، به‌طور گسترده برای ساخت چندسازه‌های پلیمر-MOF استفاده شده است. این روش، به‌خوبی توسط اصلاح پس‌ساختاری (PSM, Post-synthetic Modification) یا عامل‌دار کردن از طریق تشکیل پیوند کووالانسی یا کئوردینانسی انجام می‌شود. در سال‌های اخیر این رویکرد، برای اصلاح COFها مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال، مطالعات قبلی بیشتر بر پیوند گروه‌های عاملی در ماتریس‌های COF به‌جای زنجیره‌های پلیمری متمرکز بودند. اخیراً، ادغام پلیمرها با COF با استفاده از



شکل ۳ طرح‌واره‌ای از روش‌های پلیمری‌شدن متنوع برای ساخت چندسازه‌های P-COF

استفاده از این روش، تشکیل پلیمرها در داخل منافذ COF، کاملاً موثر و ساده است. با این حال، چند شرط در این فرایند مورد نیاز است: ۱. محلول الکترولیتی باید رسانا باشد، ۲. مونومرها باید تحت الکترولیز اکسایش و احیا، فعال باشند و ۳. اندازه مونومرها باید مناسب باشد تا به‌طور مناسب، وارد منافذ COF شوند. بنابراین، انتخاب صحیح مونومرها و الکترولیت‌ها، قبل از استفاده از آنها برای اپلیمری‌شدن الکترولیتی درجا، بسیار ضروری است [۸].

پلیمری‌شدن رادیکال‌های آزاد، رویکرد گسترده‌ای برای به دست آوردن پلیمرها و چندسازه‌های مختلف است که با افزودن پی‌درپی رادیکال‌های آزاد، برای ایجاد پلیمر از مونومرهای وینیل، انجام می‌شود. این روش، از طریق واکنش زنجیره‌های انجام می‌شود و روشی توسعه یافته برای فرایند پلیمری‌شدن زنجیره‌ای با پلیمری‌شدن آنیونی، کاتیونی و کئوردینانسی است. این راهبرد، برای تشکیل چندسازه‌های P-COF نیز استفاده شده است؛ که در آن، پلیمرها می‌توانند وارد منافذ COF شوند یا به‌صورت درجا، روی سطح آن‌ها رشد کنند. در سال ۲۰۲۲، یانگ و همکاران، از پلیمری‌شدن رادیکال برای رشد درجا پلی‌آکریلات‌سدیم (PANA) روی سطح UCOF استفاده کردند [۹]. آن‌ها در این روش، UCOFها را به‌طور مساوی با N,N'-متیلن دی‌آکریل آمید، آمونیوم‌پرسولفات (APS)، اسیدآکریلیک و سدیم‌هیدروکسید مخلوط کردند. در مرحله بعد، مخلوط در آون خلاء (۶۵ °C) برای القای پلیمری‌شدن رادیکال نگه‌داری شد. در نهایت، چندسازه‌های PANA@UCOF با رشد درجا PANA روی سطح UCOFها، به‌دست آمدند (شکل ۳ ب). در ساخت PANA@UCOF، واکنش درجا بهتر از روش آسیاب فیزیکی بود. سان و همکاران، از روش پلیمری‌شدن القاشده با رادیکال، برای به‌دام‌انداختن مونومر ۱-وینیل-۲-پیرولیدین

می‌تواند کاربردهای بیشتری را به همراه داشته باشد. COF‌های کایرال، از بخش‌های سازنده کایرال کوچک و عامل‌دار کردن شیمیایی ایجاد شده‌اند. با وارد کردن پلیمرها به زمینه COF، چندسازه‌های هتروساختار با چند مکان فعال، تشکیل می‌شوند که از مزایای کاتالیزوری بالایی برخوردارند [۱۳].

### ۳-۲ جداسازی گاز

چندسازه‌های P-COF تهیه‌شده با پلیمرها و COF‌ها، برای تولید غشاهای زمینه مخلوط (MMM)، نویدهای زیادی برای جداسازی و نفوذپذیری بسیار مؤثر و مقرون به صرفه‌ی گازها دارند. در مقایسه با غشاهای MOF سنتی، MMM‌های مبتنی بر COF، از انرژی کمتر، پردازش آسان و گزینش‌پذیری بالا استفاده می‌کنند. در این غشاهای COF به‌عنوان پرکننده عمل می‌کنند. بیشتر COF‌ها، توسط فعل و انفعالات شیمیایی بر روی سطح پلیمرهای مورد نظر، قرار می‌گیرند و از این رو، فاز پراکنده (یعنی پرکننده‌ها) و فاز پیوسته (یعنی پلیمرها) نیازمند پیوند پایدارند. سازوکار جداسازی گاز توسط MMM‌ها می‌تواند ناشی از وجود بخش‌های پلیمری متصل یا پراکنده یکنواخت در COF‌ها باشد که باعث می‌شود غشاهای یکنواخت بوده و سازگاری خوبی داشته باشند. در نتیجه، انتقال گاز کاهش می‌یابد و منجر به بهبود نفوذپذیری گاز می‌شود. علاوه بر این، توزیع COF‌ها یا پلیمرها در MMM‌ها می‌تواند تا حد زیادی بر مسیرهای انتقال گاز تأثیر بگذارد. به‌عنوان مثال، مسیر می‌تواند پریچ و خم‌تر شود و در نتیجه نفوذپذیری کاهش یابد [۱۴].

### ۳-۳ ذخیره‌ی انرژی

بلوک‌های ساختمانی COF را می‌توان با استفاده از اصلاح پسا سنتزی یا تغییر مناسب پیش‌سازهای واکنشی، توسط گروه‌های عاملی مورد نظر، عامل‌دار کرد. مواد فعال اکسایش-کاهش آلی، به دلیل رفتارهای فیزیکی-شیمیایی برتر و عملکرد ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی قابل توجه، در مقایسه با سایر مواد معدنی فعال مبتنی بر فلز، مزایای زیادی برای سامانه‌های ذخیره انرژی دارند. COF‌های فعال اکسایش-کاهش که با وارد کردن مواد فعال ردوکس به زمینه COF تهیه می‌شوند نیز می‌توانند برای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی استفاده شوند. با این حال، بیشتر COF‌ها به دلیل رسانایی ذاتی پایین، کاهش قابل توجهی در ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی دارند. جالب توجه است که پلیمرهای فعال پلیمرهای رسانا به دلیل خواص پلیمری خود، مانند سهولت ساخت دستگاه، پایداری خوب و پردازش عالی، عمدتاً برای دستگاه‌های ذخیره انرژی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. متعاقباً،

این روش، در کاربردهای چندرشته‌ای عملی، بسیار توسعه یافته است. مشخص شد که ترکیب زنجیره‌های پلیمری در COF‌ها، نه تنها می‌تواند عملکرد مکانیکی آن‌ها را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تقویت کند، بلکه ویژگی‌های برتری را به چندسازه‌های P-COF می‌بخشد. به‌طور کلی، بیشتر COF‌ها از پیش‌سازه‌هایی که دارای گروه‌های عاملی آلدئید (CHO) و آمین (NH<sub>2</sub>) به‌عنوان سطوح واکنشی هستند، سنتز می‌شوند. پلیمرها ممکن است بیشتر توسط گروه‌های آمین یا آلدئیدی، عامل‌دار شوند. متعاقباً، آلدئید در COF‌ها می‌تواند با پلیمرهای عامل‌دار آمینی واکنش دهد و بالعکس، آمین موجود در COF‌ها نیز می‌تواند با پلیمرهای پایان‌یافته با آلدئید، بر اساس واکنش شیف-باز، واکنش داده، چندسازه‌های P-COF را فراهم کند [۱۱].

PSM یا روش عامل‌دار کردن COF‌ها، به‌عنوان رویکرد جایگزین برای بهبود ویژگی‌های ذاتی آن‌ها و همچنین گسترش بیشتر کاربردهای آن‌ها شناخته شده است. با این وجود، اصلاح شیمیایی برای COF‌ها نگرانی‌های زیادی دارد، زیرا روش‌های مرسوم همیشه انرژی و زمان زیادی را مصرف می‌کنند. علاوه بر این، در شرایط واکنش شدید، بلورینگی COF‌ها می‌تواند به شدت از بین برود. اخیراً، سنتز القاشده تابشی به‌عنوان روشی کارآمد برای اصلاح پسا سنتزی COF‌ها برای تهیه چندسازه‌های P-COF شناخته شده است. روش سنتز القاشده تابشی ناشی از تشعشع، دارای مزایای بسیاری مانند عملکرد راحت، انرژی کم، صرفه‌جویی در زمان و تولید در مقیاس بزرگ است [۱۲].

### ۳ کاربردهای چندسازه‌های P-COF

چندسازه‌های P-COF دارای خواص مفید مربوط به COF (مانند پایداری، تخلخل، چگالی کم و بلورینگی) و پلیمرها (مانند پراکندگی و انعطاف پذیری) هستند. علاوه بر این، اصلاح شیمیایی COF‌ها یا پلیمرها می‌تواند تعداد زیادی چندسازه‌ی P-COF را تولید کند که برای بسیاری از کاربردهای بالقوه در کاتالیز، نفوذپذیری گاز، ذخیره‌سازی انرژی، حسگرها، دستگاه‌های نوری و غیره مناسب هستند. کاربردهای میان‌رشته‌ای نوظهور P-COF عبارتند از:

### ۳-۱ فعالیت کاتالیزوری

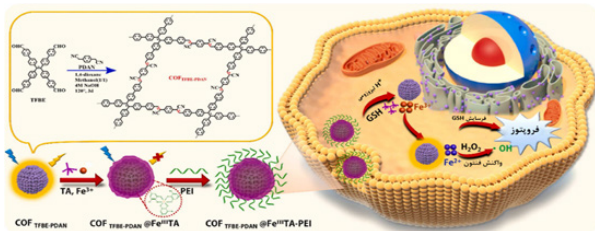
COF‌ها، به دلیل ماهیت متخلخل و پایدار، به‌طور گسترده، در محیط واکنش با شرایط سخت و دشوار و در فرایندهای کاتالیزوری استفاده شده‌اند. علاوه بر این، مکان‌های فعال چارچوب‌ها را می‌توان با عملکرد شیمیایی یا بازآرایی دیواره‌های نانوحفره با سایر گروه‌های عاملی اصلاح کرد که این امر،

### ۳-۶ کاربردهای زیستی

زیست‌شناسی، علمی بین رشته‌ای است که شامل فیزیولوژی، زیست‌شناسی سلولی، بیوشیمی، بیوفیزیک و علوم زیست‌پزشکی است. COFها مواد بالقوه‌ای هستند که به دلیل زیست‌سازگاری مناسب، تخلخل بالا، سطح بزرگ و عملکرد قابل تنظیم، به عنوان حامل دارو، مواد ضدباکتری و ضدالتهابی و غیره، برای کاربردهای زیستی، قابل استفاده هستند. استفاده از COF برای جذب مستقیم داروهای رایج، به دلیل پایداری ضعیف، پراکندگی کم و نفوذپذیری کم در غشای سلولی، دارای اشکالات ذاتی زیادی است. بنابراین، ادغام پلیمرهای موردنظر با COFها، می‌تواند این چالش‌ها را برطرف کند و برای کاربردهای مختلف مانند تصویربرداری زیستی، درمان نوری، درمان فوتودینامیک، دارورسانی و غیره مفید باشد. تصویربرداری فلئورسنت روش تصویربرداری غیرتهاجمی اساسی برای فرایندهای زیستی است که به دلیل کارایی هزینه، حساسیت قابل توجه و راحتی بالا، انجام می‌شود. این فناوری، به تازگی برای تشخیص سرطان نیز مورد استفاده قرار گرفته است. گروه ژانگ در سال ۲۰۲۲، چندسازه‌ی COF@Fe<sup>III</sup>TA-PEI را با پیوند پلیمر پلی‌اتیلن ایمین با بار مثبت (PEI) بر روی سطح COF عامل‌دار شده (TFBE-PDAN)، از طریق اصلاح پسااستزی، به منظور تصویربرداری زیستی قابل فعال‌سازی در سلول‌های تومور هدف، تهیه کرد (شکل ۴) [۱۸].

### ۳-۷ کاربرد نوری

رفتار نوری، تعامل نور با مواد است و کاربردهای برجسته بسیاری را مانند حسگرهای فلئورسنت، تشخیص مواد شیمیایی، دستگاه‌های نوری، تصویربرداری زیستی و غیره در صنعت و زندگی روزمره به ارمغان می‌آورد. COFهای مورد استفاده، به دلیل ماهیت متخلخل و بلورینگی، به طور گسترده در کاربردهای نوری از جمله جذب و انتشار نور استفاده می‌شوند. اخیراً، مواد هتروساختار P-COF نیز کاربرد بالقوه خود را در ماکروسکوپی نوری، نشان داده‌اند. هنگامی که COFها در



شکل ۴ تشکیل COF@FeIIITA-PEI به منظور تصویربرداری زیستی فعال در سلول‌های تومور هدف.

پلیمرهای رسانا (مانند PEDOT، پلی‌پیرول، و پلی‌استیلن) را نیز می‌توان با ساختارهای COF ادغام کرد تا رسانایی COFها را برای کاربردهای ذخیره انرژی بهبود بخشند [۱۵].

### ۳-۴ پاکسازی محیط زیست

در سال‌های اخیر، چندسازه‌های P-COF که برای پاکسازی محیط‌زیست، به ویژه تصفیه آب با فرایندهای جذب استفاده می‌شوند، پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. تعداد زیادی از آلاینده‌ها از محیط‌های مختلف توسط چندسازه‌های مبتنی بر COF و مشتقات آنها حذف شده‌اند. به عنوان مثال، امروزه فلزات سنگین، داروها یا محصولات مراقبت شخصی، به دلیل خواص سمی، آلرژیک و سایر اثرات نامطلوب، آلاینده‌های مهمی هستند و سلامت انسان و محیط اطراف، تحت تأثیر آنها قرار می‌گیرد. قبل از رها شدن در محیط باید با اقدامات مناسب، جذب شوند. چندسازه‌های ساخته شده از طریق ترکیب COFها با پلیمرها، جاذب‌های بسیار مؤثری برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی از طریق فرایند جذب هستند. برای یون‌های فلزات سنگین، ترکیبات آلی، داروها و عناصر رادیواکتیو، تعداد زیادی از چندسازه‌های P-COF گزارش شده است که به طور مؤثر، آنها را از محیط‌های آبی با گزینش‌پذیری و ظرفیت جذب بالا حذف می‌کند. آلاینده‌های اصلی فلزات سنگین در آب شامل جیوه (II)، سرب (II)، آهن (II)، کبالت (II)، مس (II) و غیره هستند که معمولاً جذب آنها به روش جذب کئوردیناسیونی و تبادل یونی از طریق مکان‌های لیگاند روی سطح COFها اتفاق می‌افتد [۱۶].

### ۳-۵ تشخیص شیمیایی و حسگر

علم مواد از اوایل قرن بیستم به سرعت توسعه یافته است. زئولیت‌ها، گرافن یا اکسیدهای فلزی، به دلیل پایداری، انعطاف‌پذیری مکانیکی خوب و ماشین‌کاری، می‌توانند برای تشخیص و سنجش شیمیایی استفاده شوند. با این حال، آنها معایبی مانند داشتن ساختار واحد، حلالیت کم یا سطح کم را دارند. COFها به عنوان مواد متخلخل بالقوه، می‌توانند این چالش‌ها را برطرف کنند. اخیراً، چندسازه‌های P-COF، به دلیل خواص هم‌افزایی ارزشمند بین COFها (به عنوان مثال، سطح بزرگ، سطوح فعال زیاد، اندازه منافذ قابل تنظیم) و پلیمرها (مانند انعطاف‌پذیری)، به طور گسترده برای تشخیص و سنجش شیمیایی ترکیبات آلی، استفاده شده‌اند [۱۷].

#### ۴ نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی برای تولید چندسازه‌های مبتنی بر COF صورت گرفته است. به لطف ساختار منحصر به فرد COFها، ادغام پلیمرهای قابل پردازش در چارچوب‌های COF متخلخل، برای ساخت مواد P-COF هتروساختار، به دلیل ویژگی‌های عالی و خواص فیزیکی-شیمیایی برتر، عملکرد بهتری نسبت به COFهای اولیه ارائه می‌دهند. این ویژگی‌های استثنایی، کاربردهای بالقوه زیادی برای ساختارهای P-COF در آینده نزدیک دارند. علاوه بر این، توسعه‌ی روش‌های سنتز کاربردی برای طراحی چندسازه‌های ترکیبی با مورفولوژی و اندازه‌های کاملاً مشخص نیز، پیش‌نیازی حیاتی است. این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در مسیرهای سنتزی و کاربردهای چندرشته‌ای نوظهور چندسازه‌های P-COF را در کاتالیز، جذب و جداسازی گاز، ذخیره انرژی، جذب، تشخیص و سنجش مواد شیمیایی، فتوترایی، تصویربرداری زیستی، صنایع نوری و ایمنی مواد غذایی خلاصه کرده است. با وارد کردن پلیمرهای مورد نظر در ساختارهای COF، فاکتورهای کلیدی پلیمرها مانند توپولوژی، جهت‌گیری و غیره را می‌توان کنترل کرد؛ زیرا زنجیره‌های پلیمری معمولاً به‌طور تصادفی رشد کرده و درهم فرو می‌روند. این کنترل، امکان تنظیم دقیق خواص پلیمر را فراهم می‌کند، که خواص ناشناخته آن‌ها را برمی‌انگیزد. علاوه بر این، اصلاح COFها با پلیمرهای آب‌دوست می‌تواند به‌طور قابل توجهی حلالیت، پراکندگی و زیست‌سازگاری COFها را در محیط‌های آبی یا فیزیولوژیکی، بهبود بخشد و در نتیجه، کاربرد آن‌ها را در زمینه‌های متعدد گسترش می‌دهد. ساختار غشاهای با استفاده از COFها، به دلیل ویژگی‌های سفت و شکننده آن‌ها به‌طور جدی محدود شده است. بنابراین، ادغام پلیمرها با COFها برای تهیه غشاهای ماتریس مخلوط مبتنی بر P-COF مزایای بسیار زیادی مانند انعطاف‌پذیری عالی، خواص مکانیکی برتر و غشاهای بدون نقص دارد.

اگرچه چندسازه‌های P-COF با ویژگی‌های برتر در حوزه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما هنوز در مرحله آزمایشگاهی هستند و برای رفتن از مطالعات نظری به کاربردهای عملی، باید مسیر طولانی را پشت سر بگذارند. بنابراین، بهینه‌سازی روش سنتز برای تولید P-COFهای مقرون به‌صرفه و سبز، برای کاربردهای صنعتی ضروری است. علاوه بر این، سطح ویژه و تبلور P-COFs به‌طور قابل توجهی در مقایسه با COFهای حجیم مربوطه، کاهش می‌یابد که ضروری است این

سامانه‌های پلیمری پراکنده می‌شوند، می‌توانند باعث ایجاد لایه‌های P-COF انعطاف‌پذیر، بسیار شفاف و با اندازه بزرگ شوند و از خواص استثنایی پلیمرها استفاده کنند. علاوه بر این، انعطاف‌پذیری، پایداری و پراکندگی COFها را می‌توان از طریق اصلاح با پلیمرهای خاص، به‌خوبی تنظیم کرد. در نتیجه، چندسازه‌های به‌دست‌آمده، پراکندگی عالی و رفتارهای پاسخ فلوئورسنت هوشمند را نشان می‌دهند که به تغییرات قابل توجهی در شدت فلورسانس نسبت داده می‌شود. به‌طور کلی، نقش حیاتی پلیمرها در P-COFها می‌تواند شامل موارد زیر باشد: ۱. اتصال عرضی پلیمرها با COF برای به‌دست آوردن ساختار غشایی یکپارچه. ۲. پلیمرها در طول فرایند انتقال پروتون درون مولکولی حالت برانگیخته، به‌عنوان گیرنده پروتون عمل می‌کنند. ۳. به‌منظور حرکت قطعات پلیمری از حرکات میکروسکوپی به حرکات ماکروسکوپی و ۴. افزایش برگشت‌پذیری در تغییر حجم ساختاری COFها [۲۰ و ۱۹].

#### ۳-۸ ایمنی مواد غذایی

تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان به ایمنی مواد غذایی اهمیت زیادی می‌دهند، زیرا به سلامت انسان مربوط می‌شود. COFها به دلیل مزایای زیستی منحصر به فرد، مانند سمیت سلولی کم و زیست‌سازگاری خوب، در مقایسه با MOFها یا سایر نانومواد، برای کاربردهای ایمنی مواد غذایی استفاده شده‌اند. این ترکیبات، کاربردهای گسترده‌ای در تجزیه و تحلیل مواد غذایی دارند. با وجود تطبیق‌پذیری آن‌ها، پراکندگی ضعیف اکثر COFها در حلال‌ها نقص به‌شمار می‌رود که به‌طور قابل توجهی استفاده از آن‌ها را در مهندسی مواد غذایی محدود می‌کند. اخیراً، به‌لطف ویژگی‌های هم‌افزایی پلیمرهای مورد نظر در P-COF، مانند قابلیت تعویض حرارتی، ظرفیت بالا و پراکندگی خوب در آب، این ترکیبات، کاربردهای زیادی را به ارمغان آورده‌اند. در واقع، عملکرد رهاسازی P-COFs را می‌توان با پیوند زنجیره‌های پلیمری از طریق واکنش حرارتی بهتر به COFها به‌خوبی تعدیل کرد. علاوه بر این، چندسازه‌ها خواص بهبودیافته، فعالیت ضدباکتریایی خوب و زیست‌سازگاری را نشان می‌دهند. در زمینه ایمنی مواد غذایی، آب‌گریزی عامل بسیار مهمی برای بسته‌بندی کالاها (به‌عنوان مثال، سبزیجات و میوه‌ها) در محیط‌های با رطوبت نسبی بالا است. این خاصیت در P-COFها می‌تواند از فاسدشدن کالاهای بسته‌بندی جلوگیری کرده، در نتیجه چسبندگی ریزاندام‌واره‌ها را کاهش دهد [۲۲ و ۲۱].

۴ شبیه‌سازی محاسباتی برای پیش‌بینی پارامترهای سنتزی. به‌طورکلی، با این حال، مطالعات بر روی P-COFها، به‌عنوان ترکیب جدید از مواد آلی متخلخل با خواص برجسته، در بسیاری از زمینه‌های متنوع به‌سرعت در حال توسعه‌اند. ما معتقدیم که با تحقیقات مستمر، مواد کامپوزیت P-COF کاربردهای بین‌رشته‌ای واقعی خود را پیدا خواهند کرد و ارزش زیادی در آینده ارائه خواهند کرد.

امر برای افزایش ظرفیت استفاده از آنها، مورد توجه قرار گیرد. با این وجود، استفاده از پلیمرها برای ترکیب با COFها کاملاً محدود است. با وجود دانش محدود، دامنه وسیعی برای توسعه‌ی این چندسازه‌ها وجود دارد: ۱ بهینه‌سازی راهبردهای سنتزی برای ترویج کاربردهای صنعتی. ۲ درک سازوکارهایی برای روشن‌شدن رابطه بین ساختار و ویژگی‌های آنها. ۳ توسعه‌ی چندسازه‌های چندمنظوره برای افزایش امکانات هم‌افزایی آنها و



## مراجع

- Ding S.Y., Gao J., Wang Q., Zhang Y., Song W. G., Su C. Y., Wang W., Construction of Covalent Organic Framework for Catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura Coupling Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 19816-19822, **2011**.
- Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K.T., Li Z., Jiang D., Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions, *Chemical Reviews*, 120, 8814-8933, **2020**.
- Beagle L.K., Moore D.C., Kim G., Tran L.D., Miesle P., Nguyen C., Glavin N.R., Microwave Facilitated Covalent Organic Framework/Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 46876-46883, **2022**.
- Zhang G., Hong Y.L., Nishiyama Y., Bai S., Kitagawa S., Horike S., Accumulation of Glassy Poly (Ethylene Oxide) Anchored in a Covalent Organic Framework as a Solid-state Li<sup>+</sup> Electrolyte, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 1227-1234, **2018**.
- Zhu C., Pang S., Chen Z., Bi L., Wang S., Liang C., Qin C., Synthesis of Covalent Organic Frameworks (COFs)-nanocellulose Composite and its Thermal Degradation Studied by TGA/FTIR, *Polymers*, 14, 3158, **2022**.
- Xie Z., Wang B., Yang Z., Yang X., Yu X., Xing G., Chen L., Stable 2D Heteroporous Covalent Organic Frameworks for Efficient Ionic Conduction, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 15742-15746, **2019**.
- Zhang G., Li X., Liao Q., Liu Y., Xi K., Huang W., Jia, X., Water-dispersible PEG-curcumin/amine-functionalized Covalent Organic Framework Nanocomposites as Smart Carriers for in Vivo Drug Delivery, *Nature Communications*, 9, 2785, **2018**.
- Mulzer C.R., Shen L., Bisbey R.P., McKone J.R., Zhang N., Abruña H.D., Dichtel W.R., Superior Charge Storage and Power Density of a Conducting Polymer-modified Covalent Organic Framework. *ACS Central Science*, 2, 667-673, **2016**.
- Yang J., Xie C., Yang Q., Wang S., Gao Y., Ji J., Sun D., PANa/Covalent Organic Framework Composites with Improved Water Uptake and Proton Conductivity, *Chemical Communications*, 58, 1131-1134, **2022**.
- Sun Q., Tang Y., Aguila B., Wang S., Xiao F.S., Thallapally P.K., Ma S., Reaction Environment Modification in Covalent Organic Frameworks for Catalytic Performance Enhancement, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 8670-8675, **2019**.
- Liu Y., Zhou W., Teo W.L., Wang K., Zhang L., Zeng Y., Zhao Y., Covalent-organic-framework-based Composite Materials, *Chem*, 6, 3172-3202, **2020**.
- Wang Y., Xie M., Lan J., Yuan L., Yu J., Li J., Shi W., Radiation Controllable Synthesis of Robust Covalent Organic Framework Conjugates for Efficient Dynamic Column Extraction of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>, *Chem*, 6, 2796-2809, **2020**.
- Liu S., Wang M., He Y., Cheng Q., Qian T., Yan C., Covalent Organic Frameworks Towards Photocatalytic Applications: Design Principles, Achievements, and Opportunities, *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214882, **2023**.
- Li J., Cheng Z., Wang Z., Dong J., Jiang H., Wang W., Zhu G., Ultramicroporous Covalent Organic Framework Nanosheets with Functionality Pair for Membrane C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Separation, *Angewandte Chemie*, 135, e202216675, **2023**.
- DeBlase C.R., Hernández-Burgos K., Silberstein K.E., Rodríguez-calero G.G., Bisbey R.P., Abruña H.D., Dichtel W.R., Rapid and Efficient Redox Processes Within 2D Covalent Organic Framework Thin Films, *ACS Nano*, 9, 3178-3183, **2015**.
- Zheng L., Song Q., Tan P., Wang S.T., Liu X.Q., Sun, L.B., Endowing Covalent Organic Frameworks with Photo Responsive Active Sites for Controllable Propylene Adsorption, *Small*, 19, 2207291, **2023**.
- Xie Y., Chen Y., Sun X., Wang Y., Wang Y., Conducting Polymer Engineered Covalent Organic Framework as a Novel Electrochemical Amplifier for Ultrasensitive Detection of Acetaminophen, *Chinese Chemical Letters*, 32, 2061-2065, **2021**.
- You J., Yuan F., Cheng S., Kong Q., Jiang Y., Luo X., Zhang C., AI-Egen-based Sp<sup>2</sup> Carbon-conjugated Covalent Organic Frameworks with High Stability and Emission for Activatable Imaging and Ferroptosis in Target Tumor Cells, *Chemistry of Materials*, 34, 7078-7089, **2022**.
- Chen H., Gu Z.G., Zhang J., Chiral-induced Ultrathin Covalent Organic Frameworks Nanosheets with Tunable Circularly Polarized Luminescence, *Journal of the American Chemical Society*, 144, 7245-7252, **2022**.
- Guo X., Mao T., Wang Z., Cheng P., Chen Y., Ma S., Zhang Z., Fabrication of Photoresponsive Crystalline Artificial Muscles Based on Pegylated Covalent Organic Framework Membranes, *ACS Central Science*, 6, 787-794, **2020**.
- Huang Y., Feng D., Li X., Li W., Ren J., Zhong H., Covalent Organic Frameworks Assisted for Food Safety Analysis, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1-20, **2023**.
- Hu K., Wang Y., Wang G., Wu Y., He Q., Research Progress of the Combination of COFs Materials with Food Safety Detection, *Food Chemistry*, 136801, **2023**.



## بررسی تأثیر میکروپلاستیک‌ها بر صنعت آبزی پروری

زینب سلحشور<sup>۱</sup>، فرزاد مهرجو<sup>۲</sup>، احسان شکری<sup>۱\*</sup>

۱. کرج، آموزش و ترویج کشاورزی، بخش تحقیقات نانوتکنولوژی، پژوهشگاه بیوتکنولوژی

کشاورزی، سازمان تحقیقات

۲. کاشمر، مرکز آموزش عالی کاشمر، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی آب

### چکیده ...

آلودگی میکروپلاستیک در محیط آبزی پروری و محصولات آبزی پروری به طور جهانی گسترش یافته و به روش‌های مختلف به محیط‌های آبزی پروری وارد شده است. میکروپلاستیک‌ها می‌توانند در محصولات آبزی پروری انباشته شوند. از این رو، می‌توانند بین سطوح تغذیه‌ای از گیاهخواران به گوشتخواران منتقل شوند. همچنین مشکل تجمع آن‌ها در بسیاری از استخرها و اماکن پرورش آبزیان وجود دارد. هدف از این مقاله بررسی تأثیر میکروپلاستیک‌ها بر صنعت آبزی پروری و سلامت محیط زیست و انسان بوده است. منابع میکروپلاستیک در آبزی پروری را می‌توان به میکروپلاستیک‌های وارد شده از محیط خارجی (شامل رودخانه، دریا، خشکی و جو) و طی فرایند آبزی پروری (شامل کهنگی و سایش وسایل ماهیگیری پلاستیکی، تغذیه و بسته‌بندی محصولات آبزی پروری) تقسیم‌بندی کرد. از جمله منابع میکروپلاستیک رودخانه می‌توان به پساب‌های صنعتی، فعالیت‌های انسانی، تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، فعالیت‌های کشاورزی و غیره اشاره کرد. همچنین در میان فاضلاب‌های صنعتی، فاضلاب نساجی منبع اصلی میکروپلاستیک‌های لیفی در رودخانه‌هاست. به دلیل غوطه‌وری طولانی مدت، فرسایش، سایش و برخورد، تورها، طناب‌های ماهیگیری، توپ‌های شناور و سایر محصولات پلاستیکی مورد استفاده برای کشت در قفس و کشت قایق می‌توانند میکروپلاستیک تولید کنند و به محیط آبزی پروری وارد شوند. این آلاینده‌های پلیمری، اثرات سمی بر روی ریزجلبک‌های موجود در آب گذاشته که می‌تواند بر تعادل بوم‌شناختی محیط آبزی پروری تأثیر بگذارد. برخی مطالعات نشان داده‌اند که میکروپلاستیک‌هایی با قطر حداکثر ۱۳۰ میکرومتر می‌توانند به رگ‌های خونی و غدد لنفاوی پستانداران نفوذ و با گردش خون و لنف به قسمت‌های مختلف بدن منتقل شوند. بنابراین توجه به تأثیر میکروپلاستیک‌ها بر صنعت آبزی پروری و سلامت انسان و محیط زیست، نیازمند عنایت جدی به این موضوع است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

e.shokri@abrii.ac.ir

### واژه‌های کلیدی:

میکروپلاستیک،  
آبزی پروری،  
محیط زیست،  
صنعت،  
ماهیگیری

## ۱ مقدمه

میکروپلاستیک‌ها به روش‌های مختلف به محیط‌های آبی‌پروری وارد می‌شوند [۱]. مطالعات نشان می‌دهد که مشکل تجمع میکروپلاستیک در بسیاری از استخرها و اماکن پرورش آبزیان وجود دارد [۲-۴]. میکروپلاستیک‌ها می‌توانند در محصولات آبی‌پروری انباشته شوند. به‌عنوان مثال، میکروپلاستیک‌ها در دوکفه‌ای‌های تجاری از بازار شیلات از ۴/۳ تا ۵۷/۲ مورد/فرد یافت شدند [۵]. تولید سالانه آبی‌پروری جهانی به‌عنوان منبع مهم پروتئین انسانی، از کمتر از ۱ میلیون تن در سال ۱۹۵۰ به ۱۱۲ میلیون تن در سال ۲۰۱۷ افزایش یافته است [۶]. با توجه به مقیاس وسیع آبی‌پروری، آلودگی میکروپلاستیک در محصولات آبی‌پروری تأثیر گسترده‌ای خواهد داشت. آسیب میکروپلاستیک‌ها در آبی‌پروری ابتدا در محیط آبی‌پروری نمایان می‌شود. میکروپلاستیک‌های حاوی کلر (به‌عنوان مثال PVC (Polyvinyl Chloride)) ممکن است در فرایند تجزیه، HCl (Hydrochloric Acid) را به آب آزاد کنند و در نتیجه باعث اسیدی شدن محیط آبی‌پروری شود [۷]. افزودنی‌های آلی مختلف در میکروپلاستیک‌ها، مانند بیسفنول ای یا BPA (Bisphenol A) و فتالات‌ها، هنگامی که در آب لیچنینگ (فرایند استخراج یک جزء محلول در جامد با استفاده از یک حلال) می‌کنند، تهدیدی برای اندام‌واره‌ها به‌عنوان مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز هستند [۸]. علاوه بر این، میکروپلاستیک‌های تجمع‌یافته در محیط آبی‌پروری می‌توانند پس از رهاسازی به منابع آبی طبیعی باعث انتشار آلودگی به این محیط‌ها نیز شوند [۹]. میکروپلاستیک‌ها می‌توانند باعث آسیب DNA (Deoxyribonucleic Acid) و کاهش سرعت رشد برخی از گونه‌های ماهی شوند [۱۰]. همچنین میکروپلاستیک‌ها و افزودنی‌های مرتبط با میکروپلاستیک نیز می‌توانند بر سامانه ایمنی محصولات آبی‌پروری تأثیر بگذارند، سمیت عصبی ایجاد کنند و کیفیت محصولات آبی‌پروری را کاهش دهند [۱۱، ۱۲].

این موضوع نشان می‌دهد که میکروپلاستیک‌ها رشد و تکثیر آبزیان پرورشی، میزان بقای محصولات آبی‌پروری را کاهش می‌دهند و باعث زیان اقتصادی برای آبی‌پروری می‌شوند. در نهایت، به‌عنوان مصرف‌کنندگان محصولات آبی‌پروری، این میکروپلاستیک‌ها اثرات مختلفی بر سلامت انسان از جمله کاهش فعالیت آنزیم‌های گوارشی، تأثیر بر عملکرد جذب گوارشی انسان دارند. از سوی دیگر میکروپلاستیک‌ها می‌توانند باعث تجمع سایر آلاینده‌های آلی و معدنی در محصولات آب‌پروری، مانند آلاینده‌های دارویی و فلزات سنگین شوند و خطرات سلامتی را که برای انسان ایجاد می‌کنند، افزایش دهند.

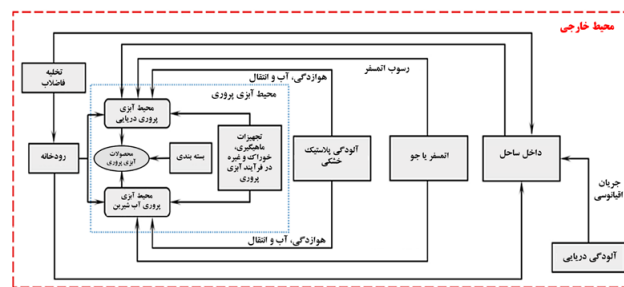
این آلاینده‌ها دارای سمیت تولیدمثلی، تراتوژن و جهش‌زایی برای بدن انسان هستند، مصرف داروها مقاومت میکروفلور روده انسان را افزایش می‌دهد و سلامت انسان را تهدید می‌کند. بنابراین آلودگی میکروپلاستیک در آبی‌پروری باید مورد توجه قرار گیرد [۱۳-۱۷].

با توجه به اثرات نامطلوب میکروپلاستیک‌ها در آبی‌پروری، کشورهای جهان اقدامات کنترلی را علیه این آلاینده نوظهور انجام داده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به کنترل استفاده از ادوات پلاستیکی ماهیگیری در آبی‌پروری و افزایش نرخ بازیافت این ابزارهای ماهیگیری، کاهش یا جایگزینی استفاده از این آلاینده اشاره کرد. با این حال، می‌توان مشاهده کرد که آلودگی میکروپلاستیک در بین آبی‌پروری کشورها به اندازه کافی مورد توجه قرار نگرفته است، به طوری که این اقدامات در صنعت استاندارد نشده است، بلکه تنها در سامانه آبی‌پروری اجرا می‌شود. بنابراین، توسعه روش‌های جدید پایش و کنترل آلودگی میکروپلاستیک در آبی‌پروری به‌منظور تضمین ایمنی غذایی ضروری است.

علاوه بر مشکلات فوق، تحقیقات کنونی در مورد اثرات زیستی آلودگی میکروپلاستیک در آبی‌پروری عمدتاً با هدف مطالعات آسیب‌شناسی افراد انجام شده و مطالعات کمی در مورد تأثیر میکروپلاستیک‌ها بر جمعیت محصولات آبی‌پروری و ارزیابی زیان‌های اقتصادی ناشی از آن‌ها در آبی‌پروری انجام شده است. علاوه بر این، مطالعات کنونی در مورد اثرات میکروپلاستیک‌ها بر بدن انسان عمدتاً بر روی مطالعات آزمایشگاهی و مطالعات جایگزینی پستانداران متمرکز است، بنابراین اثرات میکروپلاستیک‌ها بر بدن انسان هنوز نیاز به بررسی‌های دقیق‌تر دارد [۱۸]. بنابراین هدف از این مقاله بررسی تأثیر میکروپلاستیک‌ها بر صنعت آبی‌پروری و سلامت محیط‌زیست و انسان است.

## ۲ منابع میکروپلاستیک در آبی‌پروری

آلودگی میکروپلاستیک در محیط آبی‌پروری و محصولات آبی‌پروری به‌طور جهانی گسترده است. منابع میکروپلاستیک در آبی‌پروری را می‌توان به میکروپلاستیک‌های وارد شده از محیط خارجی (شامل رودخانه، دریایی، خشکی و جو) و میکروپلاستیک‌های وارد شده در طی فرایند آبی‌پروری (شامل کهنگی و سایش وسایل ماهیگیری پلاستیکی، تغذیه و بسته‌بندی محصولات آبی‌پروری) تقسیم کرد. در شکل ۱ روش‌های ورود میکروپلاستیک‌ها به محیط‌های آبی‌پروری آورده شده است.



شکل ۱ مسیرهای ورود میکروپلاستیک‌ها به منابع و محصولات آبی‌پروری.

## ۲-۱ میکروپلاستیک از محیط خارجی (رودخانه، دریا، خشکی و جو)

منابع میکروپلاستیک رودخانه شامل پساب‌های صنعتی، فعالیت‌های انسانی، تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، فعالیت‌های کشاورزی و غیره است [۱۹]. در میان فاضلاب‌های صنعتی، فاضلاب نساجی منبع اصلی میکروپلاستیک‌های لیفی در رودخانه‌ها است. به‌عنوان مثال میزان میکروپلاستیک‌های موجود در نمونه آب و رسوب در رودخانه شهر شائوکسینگ چین حاصل از تخلیه فاضلاب نساجی به ترتیب آب مجاور ۲/۱-۷۱ مورد در لیتر ۱۶/۷-۱۳۲۳/۳ مورد بر کیلوگرم گزارش شده است [۲۰]. منابع دیگر انتشار میکروپلاستیک‌ها شامل فاضلاب صنایع خودرو، بسته‌بندی و مواد، فعالیت‌های انسانی (از جمله شستشوی البسه با الیاف مصنوعی، لوازم آرایشی، خمیر دندان و شامپو) هستند. طبق آمار، از پارچه‌های پشمی پلی‌استر به‌طور متوسط ۷۳۶۰ الیاف در مترمربع در لیتر در یک بار شستشو رهاسازی می‌شود، لباس‌های الیاف مصنوعی از اکریلیک، نایلون و سایر مواد نیز در هنگام شستشو مقادیر متفاوتی از میکروپلاستیک‌ها را منتشر می‌کنند [۲۱]. این میکروپلاستیک‌ها از طریق فاضلاب خانگی وارد رودخانه خواهند شد. تخلیه غیرنقطه‌ای و نقطه‌ای میکروپلاستیک‌ها از دو نوع فاضلاب فوق مناطق صنعتی و مناطق مسکونی در امتداد رودخانه، منجر به آلودگی منابع آبی می‌شود. اگرچه فرایند تصفیه فاضلاب بر تصفیه و حذف میکروپلاستیک‌ها اثر دارد، اما میزان میکروپلاستیک‌های ورودی به رودخانه‌ها به دلیل تخلیه عظیم فاضلاب همچنان زیاد است [۲۲].

مطالعات پساب سه تصفیه‌خانه فاضلاب در استرالیا نشان می‌دهد که روزانه حدود  $10^6 \times 22/1$  تا  $10^6 \times 133$  میکروپلاستیک از طریق فاضلاب تصفیه‌شده تخلیه می‌شود [۲۳]. تعداد زیادی از محصولات پلاستیکی مورد استفاده در تولیدات کشاورزی از جمله فیلم‌های پلاستیکی، خطوط لوله و غیره وجود دارد. هوازگی این پلاستیک‌ها باعث تولید میکروپلاستیک می‌شود و

این میکروپلاستیک‌ها از طریق باد و باران به رودخانه‌ها منتقل می‌شوند. استفاده از لوله‌های پلاستیکی آبیاری و رها شدن متعاقب آن در محیط به‌عنوان منبع میکروپلاستیک رودخانه Ombrone شناسایی شد [۲۴]. معرفی این مسیرها منجر به فراوانی میکروپلاستیک در رودخانه‌ها می‌شود. تخمین زده می‌شود که سالانه حدود  $10^5 \times 3/3$  تن پلاستیک در حوضه رودخانه یانگ تسه،  $10^5 \times 1/2$  تن پلاستیک در حوضه رودخانه گنگ تولید می‌شود [۲۵]. بار میکروپلاستیک در رودخانه دافنگ، جایی که در امتداد ساحل، پرورش صدف توسعه یافته است، تقریباً  $10^8 \times 8/3$  ذره در سال بود از آنجایی که رودخانه‌ها ارتباط نزدیکی با محیط‌های آب شیرین و آبی‌پروری دریایی دارند، طیف وسیعی از تأثیرات را بر محیط‌های آبی‌پروری می‌گذارند [۲۶]. مطالعات متعدد نشان داده است که آلودگی میکروپلاستیک مناطق آبی‌پروری در مصب‌ها و نواحی ساحلی نزدیک مصب با فراوانی میکروپلاستیک در رودخانه‌های محلی مرتبط است [۲۷]. رودخانه‌ها به‌عنوان منبع مهم آلودگی میکروپلاستیک در آبی‌پروری باید جدی گرفته شود.

تخمین زده می‌شود که ۹۲ درصد از ۵/۲۵ تریلیون ذره موجود در دریاهای جهان میکروپلاستیک هستند. آلودگی میکروپلاستیک دریایی تهدیدی جدی برای آبی‌پروری دریایی است. طبق آمار، ۴/۸ تا ۱۲/۷ میلیون تن زباله پلاستیکی تنها در سال ۲۰۱۰ از خشکی وارد دریا شده است [۲۸]. میکروپلاستیک‌های حمل‌شده توسط رودخانه‌ها منابع مهم میکروپلاستیک در دریا هستند. تخمین زده می‌شود که بین ۱/۱۵ تا ۲/۴۱ میلیون تن زباله پلاستیکی در سال از رودخانه‌ها وارد دریا می‌شود [۲۵]. ورود این زباله‌های پلاستیکی به دریا منجر به تولید مقادیر زیادی میکروپلاستیک شده است. در مناطق ساحلی، گردشگری، تفریح و ماهیگیری تجاری، کشتیرانی و صنایع دریایی نیز مقادیر زیادی میکروپلاستیک تولید و به دریا تخلیه می‌شود. این میکروپلاستیک‌ها تهدیدی برای آبی‌پروری ساحلی هستند. علاوه بر این، توسعه صنعت کشتیرانی نیز باعث افزایش آلودگی

طناب‌های ماهیگیری، توپ‌های شناور و سایر محصولات پلاستیکی مورد استفاده برای کشت در قفس و کشت قایق می‌توانند میکروپلاستیک تولید کنند. تجزیه کاتالیزوری فرابنفش این فرایند را تسریع می‌کند [۳۷]. طناب‌های مختلف که به‌طور گسترده در آبی‌پروری استفاده می‌شوند ممکن است، بین ۰/۷۸ و  $۲/۳۳ \pm ۶/۳۹$  سانتی‌متر مکعب از حجم پلاستیک تخمینی در هر متر ساحل را تشکیل دهند و به‌طور بالقوه بین ۳۰۰ تا ۴۳۱  $\pm ۱۲۷۷$  قطعه میکروپلاستیک در هر متر ساحل منتشر کنند [۳۸]. مطالعه آبی‌پروری دریایی ساحلی در ویهای چین نشان می‌دهد که غلظت میکروپلاستیک‌ها در مناطق کشت دریایی  $۱۱/۴۹$  ذره در متر بیشتر از سایر مناطق بدون پرورش دریایی ( $۱/۵۷$  ذره در متر) بود. مقدار بیشتر میکروپلاستیک‌ها در این مناطق از تورهای ماهیگیری، طناب‌ها و توپ‌های شناور فوم در مناطق پرورش دریایی منشأ می‌گیرند. قرار گرفتن حصارهای پلاستیکی در معرض نور خورشید باعث افزایش تولید میکروپلاستیک‌ها می‌شود. سخت‌پوستان آبی و صدف‌ها به شناورهای پلی‌استایرن منبسط‌شده در زیر اسکله‌های آبی‌پروری آسیب می‌رسانند و انتشار ذرات میکروپلاستیک افزایش می‌یابد. کیسه‌های مربوط به غذای آبیان نیز یکی دیگر از زباله‌های پلاستیکی است که منجر به افزایش غلظت میکروپلاستیک‌ها در سامانه آبی‌پروری می‌شود [۳۹].

پودر ماهی و کنجاله میگو مواد غذایی با پروتئین بالا هستند که عمدتاً از ماهی و میگو آزاد صید می‌شوند. با توجه به وجود گسترده آلودگی میکروپلاستیک، ماهی‌ها و میگو به‌عنوان خوراک آلوده، میکروپلاستیک‌ها را در طی فرایند تغذیه وارد محیط آبی‌پروری می‌کنند [۲۱]. به‌عنوان مثال تقریباً ۵۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم پلی‌الفین و ۱۲/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم پلی‌استر در پودر ماهی ایتالیایی یافت شده است [۴۰]. بسته‌بندی آخرین مرحله خروج محصولات آبی‌پروری از محیط آبی‌پروری است. جعبه‌های پلی‌استایرن منبسط‌شده، جعبه‌های پلاستیکی راه‌راه و سینی‌های پلاستیکی معمولاً برای بسته‌بندی محصولات آبی‌پروری استفاده می‌شوند. مطالعات نشان داده‌اند که الیاف میکروپلاستیک ممکن است از بسته‌بندی‌های پلاستیکی مختلف آزاد شوند و فراوانی رهاسازی در پلاستیک‌های پلی‌استایرن بالاترین میزان است [۴۱]. بسته‌بندی پلی‌استایرن باعث آلودگی قزل‌آلای رنگین‌کمان به میکروپلاستیک می‌شود. علاوه بر این، فرسودگی و مدیریت ضعیف مواد مصرفی پلاستیکی مانند دستکش‌ها، کفش‌ها و پیش‌بند‌های لاستیکی که به‌طور گسترده توسط متخصصان آبی‌پروری مورد استفاده قرار می‌گیرد، آلودگی

میکروپلاستیک‌ها در دریا شده است. قطعات پلاستیکی در بدنه، سایش رنگ و سایر ضایعات پلاستیکی دورریخته شده در کشتی باعث تولید میکروپلاستیک می‌شود. طبق آمار، تخلیه میکروپلاستیک از کشتی‌های کروز ۱۰۰ هزارتن میکروپلاستیک در سال است [۲۹]. آلودگی میکروپلاستیک تولیدشده توسط صنعت کشتیرانی دریایی از طریق جریان دریایی منتقل می‌شود و بر آبی‌پروری ساحلی تأثیر می‌گذارد. طبق آمار، حدود ۱۵ درصد از میکروپلاستیک‌های موجود در دریا در مناطق ساحلی شناور هستند که منبع مهمی از میکروپلاستیک‌ها در آبی‌پروری ساحلی است [۳۰]. این امر توسط آلودگی میکروپلاستیک حاصل از مزارع آب دریا در دریای زرد، دریای بوهایی و دریای مائووی نشان داده شده است [۳۱].

میکروپلاستیک‌ها به‌طور مستقیم عمدتاً از زباله‌های زمین/خشکی نزدیک محیط آبی‌پروری نیز به محیط وارد می‌شوند. از طریق هوازدگی و تجزیه کاتالیزگر نوری (Photocatalyst) زباله‌های پلاستیکی، به قطعات کوچک‌تر در اندازه میکرو شکسته می‌شوند [۳۲]. سپس این میکروپلاستیک‌ها از طرق مختلف مانند باد و باران به محیط آبی‌پروری حمل می‌شوند [۳۳]. به‌عنوان مثال، به دلیل انباشت زباله در اطراف حوضچه‌های آبی‌پروری ماروندا و مواآکمال، فراوانی میکروپلاستیک در آب به ترتیب در حدود  $۲۰/۷ \pm ۱۰۳/۸$  ذرات در لیتر و  $۱۷/۴ \pm ۹۰/۷$  ذره در لیتر بود [۳۴]. همچنین میکروپلاستیک در محیط جوی نیز وجود دارند. آن‌ها از جو به محیط آبی‌پروری از طریق رسوب‌گذاری منتقل می‌شوند. تحقیقات نشان می‌دهد که ریزش میکروپلاستیک‌ها از اتمسفر به داخل محیط شهر از ۱۷۵ تا ۳۱۳ ذره در مترمربع در روز متغیر است [۳۵]. اگرچه تعداد میکروپلاستیک‌هایی که از این طریق وارد محیط آبی‌پروری می‌شوند محدود است، اما تجمع آن‌ها بر آبی‌پروری تأثیر می‌گذارد. علاوه بر رسوب معمول جوی، آب‌وهوای شدید نیز بر فراوانی میکروپلاستیک‌ها در محیط آبی‌پروری تأثیر می‌گذارد و می‌تواند فراوانی میکروپلاستیک‌ها را در محیط آبی‌پروری با مهاجرت میکروپلاستیک‌های زمینی و رهاسازی میکروپلاستیک‌ها در رسوبات آب افزایش دهد [۳۶].

## ۲-۲ میکروپلاستیک‌های تولید شده در طول آبی‌پروری (فرسودگی و سایش تجهیزات ماهیگیری پلاستیکی، تغذیه آبیان و بسته‌بندی محصولات آبی‌پروری)

ابزارهای ماهیگیری مورد استفاده در آبی‌پروری به ناچار میکروپلاستیک‌ها را به محیط آبی‌پروری وارد می‌کنند. به دلیل غوطه‌وری طولانی‌مدت، فرسایش، سایش و برخورد، تورها،

باشند [۳۵] و این مواد جذب میکروپلاستیک ها شوند. اگر در سطوح این میکروپلاستیک ها زیست فیلم شکل گیرد، می تواند باعث آزاد شدن هیدروکربن ها در محیط آب شوند [۴۴]. بنابراین افزودنی های مضر در میکروپلاستیک ها و آلاینده های حمل شده با میکروپلاستیک ها می توانند به راحتی در محیط منتشر شوند که ممکن است خطر مصرف سموم را در محصولات آبی پروری افزایش دهد و تهدیدی برای انسان باشد. میکروپلاستیک ها همچنین اثرات نامطلوبی بر جامعه میکروبی محیط آبی دارند. به عنوان مثال، عوامل ضدباکتری به برخی از پلیمرها در طول ساخت آن ها اضافه می شود. این عوامل ضدباکتری می توانند از میکروپلاستیک ها آزاد و در میکروارگانیسم موجود در محیط آبی ممکن است مقاومت دارویی ایجاد کند. خطر گسترش بیماری های عفونی را افزایش می دهد. میکروپلاستیک ها ممکن است فراوانی ژن های مقاومت دارویی را در محیط های آبی پروری افزایش دهند و خطرات بالقوه از دست دادن اثربخشی داروها را افزایش دهند [۲۷]. همچنین میکروپلاستیک ها تعداد زیادی ویروس را می توانند با خود حمل کنند. مطالعات نشان داده اند که بیش از ۱۷۰۰ ویروس در میکروپلاستیک ها در محیط های آبی حمل می شود. این امر منجر به انتشار آلودگی در محیط آبی پروری، کاهش کیفیت آب، تولید محصولات آبی پروری و کاهش منافع اقتصادی آبی پروری می شود. میکروپلاستیک های انباشته شده در محیط آبی پروری از طریق تخلیه فاضلاب آبی پروری وارد منابع آب طبیعی می شوند و آلودگی به محیط های پذیرنده منتقل می شود [۳۹]. به طور کلی، میکروپلاستیک های موجود در منابع آبی خطرات آلودگی مختلفی را برای آبی پروری و محیط اطراف آن به همراه خواهند داشت.

### ۳-۲ اثرات میکروپلاستیک بر محصولات آبی پروری

میکروپلاستیک ها در بسیاری از محصولات آبی پروری، مانند ماهی، صدف، میگو و خرچنگ وجود دارد. میکروپلاستیک ها باعث ایجاد اثرات سمی متعدد از جمله تنش اکسایشی در محصولات آبی پروری و همچنین اثرات نامطلوب بر رفتار، رشد و تولید مثل آن ها دارند که در نهایت منجر به زیان اقتصادی برای تولیدکننده می شود. میکروپلاستیک ها اثرات گسترده و قابل توجهی بر عملکرد ماهی مانند متابولیسم لیپید، تنش اکسایشی، متابولیسم کربوهیدرات و دفع سموم دارند و وضعیت زیستی ماهی را تغییر می دهند، تولید گونه های اکسیژن فعال یا ROS (Reactive Oxygen S) را افزایش و پاسخ تنش اکسایشی را القا کنند [۴۵]. تولید زیاد ROS بر سطح کلسترول و فعالیت

میکروپلاستیک ها را در مناطق آبی پروری تشدید می کند [۴۲]. میکروپلاستیک ها در تمامی بخش های محیط آبی (ستون آب و رسوبات) آبی پروری وجود دارند و منابع اصلی آن ها ارتباط نزدیکی با محیط های طبیعی و اجتماعی دارد. به عنوان مثال، فراوانی میکروپلاستیک در مزارع خیار دریایی در نزدیکی خلیج لایژو در دریای بوهای به ۲۳ رودخانه مرتبط است که به خلیج لایژو می ریزند. این رودخانه ها فاضلاب صنایع ساحلی، کشاورزی و فعالیت های شهری را جمع آوری می کنند و در نتیجه ریزپلاستیک ها در خلیج لایژو تجمع می یابد. فراوانی بالای میکروپلاستیک ها در مزارع خیار دریایی خلیج جیاوژو به دلیل تخلیه آلودگی شهر پر جمعیت چینگدائو است. مناطق کوچک صنعتی و مسکونی در نزدیکی منطقه آبی پروری دهانه رودخانه چائو فرایا، تایلند، منجر به افزایش فراوانی میکروپلاستیک ها می شود [۴۳].

مطالعات نشان می دهد میکروپلاستیک های لیفی تقریباً در همه جای محیط های آبی پروری وجود دارند و تخمین زده می شود که فرسودگی ادوات ماهیگیری پلاستیکی مانند تورهای ماهیگیری دلیل مهمی برای وجود این الیاف است. فراوانی میکروپلاستیک ها در ماهیان پرورشی نسبت به ماهیان آزاد و در محیط بسته بیشتر است [۲۷].

### ۳ اثرات میکروپلاستیک بر آبی پروری

میکروپلاستیک ها و آلاینده های متصل به آن ها، اثرات نامطلوب بر محیط زیست آبی پروری، محصولات آبی پروری و سلامت انسان دارد.

### ۳-۱ اثرات میکروپلاستیک ها بر محیط آبی پروری

پلاستیک ها در طبیعت به سختی تخریب و تجزیه می شوند. میکروپلاستیک برای مدت طولانی به طور پایدار در محیط وجود دارند. محیط های آبی بر انتقال و سرنوشت آن ها اثر دارد. همچنین میکروپلاستیک ها می توانند شیمی محیط را تحت تأثیر قرار دهند. میکروپلاستیک ها و افزودنی های دارای اثرات سمی بر روی ریزجلبک های موجود در آب هستند که می تواند بر تعادل بوم شناختی محیط آبی پروری تأثیر بگذارد [۱۵]. در مقایسه با آلاینده های پلاستیکی بزرگ، میکروپلاستیک ها دارای مساحت سطح ویژه بالا هستند. به دلیل آب گریز بودن سطح، میکروپلاستیک ها می توانند با برخی هیدروکربن ها مانند هیدروکربن های آروماتیک حلقوی یا PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)، آفت کش های ارگانوکلرین و پلی کلرو بی فنیل ها یا PCB (Polychlorinated Biphenyl) تعامل داشته

جنسی گونه‌های میگو داشته باشند [۵۵]. میکروپلاستیک‌ها همچنین دارای اثرات سم‌شناسی (Toxicology) بالقوه بر روی جنین محصولات آبی هستند. تحقیقات نشان می‌دهد که میکروپلاستیک‌ها می‌توانند تخم‌ریزی را در ماهی به تأخیر بیندازند، که ممکن است بر رفتار فرار شکارچی و مراحل بعدی رشد لاروی تأثیر بگذارد [۵۶].

اثرات نامطلوب متعدد میکروپلاستیک‌ها بر محصولات آبی‌پروری به معنای کاهش تولید آبی‌پروری است. به‌عنوان مثال، حدود ۵۰ درصد از بچه ماهیان تن طی ۳۰ روز پس از کشت در قفس مردند، میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن و سایر مواد معدنی در حدود یک سوم از ماهی‌های مرده یافت شدند. میزان مرگ‌ومیر میگوهای بالغ در معرض قطعات میکروپلاستیک به ۵ تا ۴۰ درصد رسید. گربه‌ماهی آفریقایی در معرض ۲ گرم در لیتر میکروپلاستیک پلی‌اتیلن نیز ۱۰ درصد تلفات را نشان داد [۵۷]. افزایش تلفات محصولات آبی‌پروری و کاهش بازده تولیدمثلی به معنای کاهش منافع اقتصادی آبی‌پروری است. طی سال‌های ۲۰۰۱ تا ۲۰۰۸، به‌دلیل نرخ بالای تلفات آبی‌پروری صدف، تعداد شرکت‌های پرورش صدف دریایی Charente-Maritime در فرانسه ۲۸ درصد (از ۱۲۶۰ به ۹۱۰) کاهش یافت و تعداد مشاغل مرتبط ۱۶ درصد (از ۳۵۲۰ به ۲۸۱۰) کاهش یافت. اقتصاد به‌طور جدی تحت تأثیر قرار گرفت. لارو محصولات آبی‌پروری نیز منابع مهم اقتصادی هستند. کمیت و کیفیت تخم ماهی تحت تأثیر عوامل بسیاری قرار می‌گیرد و تأثیر عمیقی بر فرایند آبی‌پروری بعدی خواهد داشت. اثرات تولیدمثلی میکروپلاستیک‌ها بر روی محصولات آبی‌پروری ممکن است کمیت و کیفیت منابع آبی‌پروری مانند لارو ماهی را کاهش داده، در نتیجه مزایای اقتصادی آبی‌پروری را کم می‌کند.

#### ۴ اثرات میکروپلاستیک بر سلامت محیط‌زیست و انسان

با توجه به اینکه میکروپلاستیک‌ها در زنجیره غذایی تجمع می‌یابند، می‌توانند بین سطوح تغذیه‌ای از گیاهخواران به گوشتخواران منتقل شوند [۱۲]. استفاده از محصولات آبی‌پروری مهم‌ترین منبع ورود میکروپلاستیک‌ها به بدن انسان است. میکروپلاستیک‌ها تقریباً در ۸۰ درصد از گونه‌های اصلی ماهیان که مصرف غذایی دارند، وجود دارند [۵۸]. تخمین زده می‌شود که هر فرد حدود  $۱۰^۲ \times ۳/۳$  تا  $۱۰^۳ \times ۳$  میکروپلاستیک در سال از ماهی و حدود  $۱۰^۳ \times ۲/۶$  تا  $۱۰^۴ \times ۱/۶$  میکروپلاستیک در سال از صدف‌ها مصرف می‌کند [۵۹]. مصرف محصولات آبی‌پروری آلوده به میکروپلاستیک‌ها می‌تواند اثرات نامطلوبی

آزیم مربوط به متابولیسم لیپید در ماهی تأثیر منفی می‌گذارد. میکروپلاستیک‌ها اثرات سمی بر سامانه ایمنی ماهی نیز دارند. مطالعات نشان داده‌اند که میکروپلاستیک‌های PVC و پلی‌اتیلن ترفتالات یا PET (Polyethylene Terephthalate) با اندازه‌های ۴۰ تا ۱۵۰ میکرومتر می‌توانند باعث آسیب اکسایشی به سلول‌های ماهی شوند [۴۶]. ذرات میکروپلاستیک با اندازه ذرات ۲۴ تا ۲۷ نانومتر می‌توانند بر رشد مغز ماهی اثر بگذارند. به‌عنوان مثال اثراتی مانند کند شدن رشد مغز، آسیب ساختاری و کاهش فعالیت استیل کولین استراز. ذرات کوچک‌تر ممکن است در رگ‌های خونی و بافت‌های اطراف مغز قرار گیرند و باعث آسیب مغزی شوند [۴۹-۴۷].

میکروپلاستیک‌ها می‌توانند بر عملکرد قلب و آبشش نیز اثر منفی بگذارند. به‌عنوان مثال، میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن یا PS (Polystyrene) ۵۱ نانومتری می‌توانند باعث تنش اکسایشی و کاهش ضربان قلب در گورخرماهی شوند [۵۰]. میکروپلاستیک‌هایی با اندازه ۶۰ میکرومتر می‌توانند باعث آسیب بافتی در آبشش گربه‌ماهی آفریقایی و Clarias Gariepinus شوند. میکروپلاستیک‌ها اثرات سمی بر دیگر محصولات آبی‌پروری غیرماهی دارند. به‌عنوان مثال، میکروپلاستیک‌ها می‌توانند منجر به پاسخ التهابی دستگاه گوارش صدف و باعث بی‌ثباتی در غشای لیزوزوم فاگوسیت خارپشت‌های دریایی و آپوپتوز شوند [۵۲، ۵۱].

میکروپلاستیک‌ها ممکن است بر رفتار رشد و تولیدمثل محصولات آبی‌پروری تأثیر بگذارند. میکروپلاستیک‌ها پس از بلعیده شدن توسط موجودات آبی به‌دلیل عدم هضم، به صورت پایدار در سامانه گوارش باقی‌مانده، باعث سیری کاذب شده و بر جذب مواد غذایی موجودات آبی تأثیر بگذارد یا حتی باعث انسداد دستگاه گوارش شود. بلع میکروپلاستیک‌های PET توسط صدف‌های خوراکی به‌طور قابل توجهی مصرف انرژی را افزایش و سرعت رشد را کاهش می‌دهند. ذرات پلی‌استایرن میزان افزایش وزن و سرعت رشد بچه ماهیان را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهد [۵۳]. میکروپلاستیک‌ها و افزودنی‌های آن‌ها نیز اثرات نامطلوبی بر تولیدمثل محصولات آبی‌پروری دارند. به‌عنوان مثال، قرار گرفتن در معرض میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن اثرات منفی قوی در جذب انرژی و تخصیص و سلامت باروری صدف‌ها ایجاد کرد [۵۴]. بیسفنول ای آزاد شده از میکروپلاستیک‌ها می‌تواند بر اندام‌های تولیدمثل و غدد جنسی کپور تأثیر بگذارد. میکروپلاستیک‌ها و بیسفنول ای همچنین ممکن است با تداخل در متابولیسم و اختلال در تنظیم غدد درون‌ریز، اثرات نامطلوب بر رشد غدد



مواد افزودنی موجود در میکروپلاستیک‌ها آسیب جدی به بدن انسان وارد می‌کنند. از جمله سمیت تولیدمثلی (به‌عنوان مثال، بیس (۲-اتیل‌هگزیل) فتالات یا DEHP (ethylhexyl)phthalate (۲-Bis) و بیسفنول‌ای)، سرطان‌زایی (به‌عنوان مثال، کلرید وینیل و بوتادین) و جهش‌زایی (به‌عنوان مثال، بنزن و فنل) [۶۳].

## ۵ نتیجه‌گیری

در این مقاله بررسی تاثیر میکروپلاستیک‌ها بر صنعت آبی‌پروری و سلامت محیط‌زیست و انسان مورد بررسی قرار گرفته شد. آلودگی میکروپلاستیک در محیط آبی‌پروری و محصولات آبی‌پروری به‌طور جهانی گسترش یافته، به روش‌های مختلفی به محیط‌های آبی‌پروری نفوذ کرده‌است. از جمله منابع میکروپلاستیک در آبی‌پروری از طریق محیط خارجی (شامل رودخانه، دریا، خشکی و جو) و طی فرایند آبی‌پروری (شامل کهنگی و سایش وسایل ماهیگیری پلاستیکی، تغذیه و بسته‌بندی محصولات آبی‌پروری) شناسایی شدند. همچنین منابع میکروپلاستیک رودخانه شامل پساب‌های صنعتی، فعالیت‌های انسانی، تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، فعالیت‌های کشاورزی و غیره بودند. میکروپلاستیک به‌عنوان آلاینده‌های پلیمری، اثرات سمی بر روی ریزجلبک‌های موجود در آب گذاشته که می‌تواند بر تعادل بوم‌شناختی محیط آبی‌پروری اثرگذار باشد. میکروپلاستیک‌هایی با قطر حداکثر ۱۳۰ میکرومتر می‌توانند به رگ‌های خونی و غدد لنفاوی پستانداران نفوذ و با گردش خون و لنف به قسمت‌های مختلف بدن از جمله انسان منتقل و برخی از مواد افزودنی موجود در میکروپلاستیک‌ها آسیب جدی به بدن انسان وارد می‌کنند. از این‌رو با توجه به تاثیر میکروپلاستیک‌ها بر صنعت آبی‌پروری و سلامت انسان و محیط‌زیست، نیازمند توجه جدی به این موضوع است تا اینکه بتوان این آلاینده را مدیریت و کنترل کرد.

بر انسان داشته باشد. میکروپلاستیک‌ها در برابر تخریب شیمیایی مقاوم هستند. اگر بلعیده شوند، در برابر حذف مکانیکی مقاومت می‌کنند. ماندگاری و دوز زیستی آن‌ها عوامل مهمی است که منجر به خطر آن‌ها می‌شود. در مورد سامانه گوارشی، مطالعات نشان می‌دهد میکروپلاستیک‌ها به دو طریق بر هضم و جذب تاثیر می‌گذارند: (۱) میکروپلاستیک‌ها فراهمی زیستی قطرات چربی را از طریق تشکیل هتروآگرگیت‌های میکروپلاستیک-لیپید به‌دلیل آب‌گریزی بالای میکروپلاستیک کاهش می‌دهند و (۲) میکروپلاستیک‌ها لیپاز را جذب کرده و فعالیت آن را با تغییر ساختار ثانویه کاهش می‌دهند [۶۰].

برخی مطالعات نشان داده‌اند که میکروپلاستیک‌هایی با قطر حداکثر ۱۳۰ میکرومتر می‌توانند به رگ‌های خونی و غدد لنفاوی پستانداران نفوذ کنند و با گردش خون و لنف به قسمت‌های مختلف بدن منتقل شوند و در نتیجه بر اندام‌های مختلف بدن انسان تاثیر می‌گذارند. سپس التهاب و پاسخ ایمنی را القا می‌کنند. میکروپلاستیک‌ها پس از ورود به خون باعث خون‌کافت می‌شوند. به‌طوری که نشان داده شد که میکروپلاستیک‌هایی با اندازه‌های ۲/۱۵ تا ۱۰۳/۲۷ میکرومتر در ۱۱ مایع بدن، از جمله خون کامل و مایع مغزی نخاعی و غیره یافت شده است [۶۱]. مطالعه آزمایشگاهی اثر میکروپلاستیک بر پستانداران که به‌عنوان مرجع استفاده می‌شود نشان داد ذرات نانو پلی‌استایرن (۲۰۲-۵۳۵ نانومتر) پس از بلعیده شدن توسط موش‌ها، وارد ریه‌ها شدند که باعث التهاب ریه و بلع، ۵ تا ۱۱۰ میکرومتر PVC باعث نرم شدن مغز، میکرونکروز و زخم در مغز سگ‌ها شد. میکروپلاستیک‌ها می‌توانند از طریق ماکروفازها وارد غدد لنفاوی قفسه سینه شوند و از طریق گردش خون سیستمیک به اندام‌های هدف ثانویه از جمله کبد، کلیه، طحال، قلب و مغز برسند و درجات مختلفی از اثرات نامطلوب بر این اندام‌ها ایجاد کنند [۶۲]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که برخی از



## مراجع

- Chen, G. Li, Y. Wang, J. Occurrence and Ecological Impact of Microplastics in Aquaculture Ecosystems. *Chemosphere*, 274, 129989, **2021**.
- Ma, J. Niu, X. Zhang, D. Lu, L. Ye, X. Deng, W. ... Lin, Z. High Levels of Microplastic Pollution In Aquaculture Water of fish Ponds in the Pearl River Estuary of Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*, 744, 140679, **2020**.
- Bordos, G. Urbanyi, B. Micsinai, A. Kriszt, B. Palotai, Z. Szabo, I... Szoboszlai, S. Identification of Microplastics in Fish Ponds and Natural Freshwater Environments of the Carpathian Basin, Europe. *Chemosphere*, 216, 110-116, **2019**.
- Wang, C. Jiang, C. Gao, T. Peng, X. Ma, S. Sun, Q... Zhuang, X. Improvement of Fish Production and Water Quality in a Recirculating Aquaculture Pond Enhanced with Bacteria-Microalgae Association. *Aquaculture*, 547, 737420, **2022**.
- Li, J. Yang, D. Li, L. Jabeen, K. Shi, H. Microplastics in Commercial Bivalves from China. *Environmental Pollution*, 207, 190-195, **2015**.
- Barange, M. Fishery and Aquaculture Statistics. FAO Yearbook. Fishery and Aquaculture Statistics= FAO Annuaire. Statistiques des Peches et de l'Aquaculture= FAO Anuario. *Estadisticas de Pesca y Acuicultura*, 1-82, **2018**.
- Gewert, B. Plassmann, M.M. MacLeod, M. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), 1513-1521, **2015**.
- Do, A.T.N. Ha, Y. Kwon, J.H. Leaching of Microplastic-associated Additives in Aquatic Environments: A Critical Review. *Environmental Pollution*, 305, 119258, **2022**.
- Cao, L. Wang, W. Yang, Y. Yang, C. Yuan, Z. Xiong, S. Diana, J. Environmental Impact of Aquaculture and Countermeasures to Aquaculture Pollution in China. *Environmental Science and Pollution Research-international*, 14, 452-462, **2007**.
- Pannetier, P. Morin, B. Le Bihanic, F. Dubreil, L. Clerandau, C. Chouvellon, F...Cachot, J. Environmental Samples of Microplastics Induce Significant Toxic Effects in Fish Larvae. *Environment International*, 134, 105047, **2020**.
- Tang, Y. Han, Y. Zhang, W. Yu, Y. Huang, L. Zhou, W... Liu, G. Bisphenol A and Microplastics Weaken the Antimicrobial Ability of Blood Clams by Disrupting Humoral Immune Responses and Suppressing Hemocyte Chemotactic Activity. *Environmental Pollution*, 307, 119497, **2022**.
- Tang, Y. Liu, Y. Chen, Y. Zhang, W. Zhao, J. He, S...Yang, Z. A review: Research progress on Microplastic Pollutants in Aquatic Environments. *Science of the Total Environment*, 766, 142572, **2021**.
- Kuebler, W.M. Jordt, SE. Liedtke, W.B. Urgent Reconsideration of Lung Edema as a Preventable Outcome in COVID-19: Inhibition of TRPV4 Represents a Promising and Feasible Approach. *American Journal of Physiology-lung Cellular and Molecular Physiology*, 318(6), L1239-L1243, **2020**.
- Lim, D. Jeong, J. Song, K.S. Sung, J.H. Oh, S.M. Choi, J. Inhalation Toxicity of Polystyrene Micro (Nano) Plastics Using Modified OECD TG 412. *Chemosphere*, 262, 128330, **2021**.
- Zhang, D. Fraser, M. A. Huang, W. Ge, C. Wang, Y. Zhang, C. Guo, P. Microplastic Pollution in Water, Sediment, and Specific Tissues of Crayfish (*Procambarus clarkii*) Within Two Different Breeding Modes in Jianli, Hubei Province, China. *Environmental Pollution*, 272, 115939, **2021**.
- Zhou, A. Zhang, Y. Xie, S. Chen, Y. Li, X. Wang, J.nZou, J. Microplastics and Their Potential Effects on the Aquaculture Systems: a Critical Review. *Reviews in Aquaculture*, 13(1), 719-733, **2021**.
- Zhou, W. Han, Y. Tang, Y. Shi, W. Du, X. Sun, S. Liu, G. Microplastics Aggravate the Bioaccumulation of two Waterborne Veterinary Antibiotics in an Edible Bivalve Species: Potential Mechanisms and Implications for Human Health. *Environmental Science & Technology*, 54(13), 8115-8122, **2020**.
- Kusnierz, P.C. Jager, H.I. Todd, A.S. A Call for Collaboration Among Water Quality and Fisheries Professionals. *Fisheries*, 45(3), 157-162, **2020**.
- Kumar, R. Sharma, P. Manna, C. Jain, M. Abundance, Interaction, Ingestion, Ecological Concerns, and Mitigation Policies of Microplastic Pollution in Riverine Ecosystem: A Review. *Science of the Total Environment*, 782, 146695, **2021**.
- Deng, H. Wei, R. Luo, W. Hu, L. Li, B. Shi, H. Microplastic Pollution in Water and Sediment in a Textile Industrial area. *Environmental Pollution*, 258, 113658, **2020**.
- Carney Almroth, B.M. Astrom, L. Roslund, S. Petersson, H. Johansson, M. Persson, N.K. Quantifying Shedding of Synthetic Fibers from Textiles; a Source of Microplastics Released into the Environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 1191-1199, **2018**.
- Sun, J. Dai, X. Wang, Q. Van Loosdrecht, M.C. Ni, B.J. Microplastics in Wastewater Treatment Plants: Detection, Occurrence and Removal. *Water Research*, 152, 21-37, **2019**.

23. Ziajahromi, S. Neale, P.A. Silveira, I.T. Chua, A. Leusch, F.D. An Audit of Microplastic Abundance Throughout three Australian Wastewater Treatment Plants. *Chemosphere*, 263, 128294, **2021**.
24. Guerranti, C. Cannas, S. Scopetani, C. Fastelli, P. Cincinelli, A. Renzi, M. Plastic Litter in Aquatic Environments of Maremma Regional Park (Tyrrhenian Sea, Italy): Contribution by the Ombrone River and Levels in Marine Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1-2), 366-370, **2017**.
25. Lebreton, L.C. Van Der Zwet, J. Damsteeg, J.W. Slat, B. Andrad, A. Reisser, J. River Plastic Emissions to the World's Oceans. *Nature Communications*, 8(1), 15611, **2017**.
26. Liu, Q. Chen, Z. Chen, Y. Yang, F. Yao, W. Xie, Y. Microplastics and Nanoplastics: Eemerging Contaminants in Food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(36), 10450-10468, **2021**.
27. Ta, A.T. Babel, S. Microplastics pollution with heavy metals in the aquaculture zone of the Chao Phraya River Estuary, Thailand. *Marine pollution bulletin*, 161, 111747, **2020**.
28. Worm, B. Lotze, H.K. Jubinville, I. Wilcox, C. Jambeck, J. Plastic as a Persistent Marine Pollutant. *Annual Review of Environment and Resources*, 42(1), 1-26, **2017**.
29. Van Sebille, E. Wilcox, C. Lebreton, L. Maximenko, N. Hardesty, B.D. Van Franeker, J. A... Law, K.L. A Global Inventory of Small Floating Plastic Debris. *Environmental Research Letters*, 10(12), 124006, **2015**.
30. Yang, H. Chen, G. Wang, J. Microplastics in the Marine Environment: Sources, Fates, Impacts and Microbial Degradation. *Toxics*, 9(2), 41, **2021**.
31. Zhu, J. Zhang, Q. Huang, Y. Jiang, Y. Li, J. Michal, J.J... Lan, W. Long-term Trends of Microplastics in Seawater and Farmed Oysters in the Maowei Sea, China. *Environmental Pollution*, 273, 116450, **2021**.
32. Hartmann, N.B. Huffer, T. Thompson, R.C. Hasselov, M. Verschoor, A. Daugaard, A.E.... Wagner, M. Are we Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris, **2019**.
33. Dong, H. Wang, L. Wang, X. Xu, L. Chen, M. Gong, P. Wang, C. Microplastics in a Remote lake Basin of the Tibetan Plateau: Impacts of Atmospheric Transport and Glacial Melting. *Environmental Science & Technology*, 55(19), 12951-12960, **2021**.
34. Priscilla, V. Patria, M.P. Comparison of Microplastic Abundance in Aquaculture Ponds of Milkfish *Chanos Chanos* (Forsskål, 1775) at Muara Kamal and Marunda, Jakarta Bay. In IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 404, 1, 012027). IOP Publishing, **2020**.
35. Cai, L. Wang, J. Peng, J. Tan, Z. Zhan, Z. Tan, X. Chen, Q. Characteristic of Microplastics in the Atmospheric Fallout from Dongguan City, China: Preliminary Research and First Evidence. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 24928-24935, **2017**.
36. Wang, J. Lu, L. Wang, M. Jiang, T. Liu, X. Ru, S. Typhoons Increase the Abundance of Microplastics in the Marine Environment and Cultured Organisms: a Case Study in Sanggou Bay, China. *Science of the Total Environment*, 667, 1-8, **2019**.
37. Song, Y.K. Hong, S.H. Jang, M. Han, G.M. Jung, S.W. Shim, W.J. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Environmental Science & Technology*, 51(8), 4368-4376, **2017**.
38. Wright, L.S. Napper, I.E. & Thompson, R.C. Potential Microplastic Release from Beached Fishing gear in Great Britain's Region of Highest Fishing Litter Density. *Marine Pollution Bulletin*, 173, 113115, **2021**.
39. Xiong, X. Liu, Q. Chen, X. Wang, R. Duan, M. Wu, C. Occurrence of Microplastic in the Water of Different Types of Aquaculture Ponds in an Important Lakeside Freshwater Aquaculture area of China. *Chemosphere*, 282, 131126, **2021**.
40. Castelvetro, V. Corti, A. Bianchi, S. Giacomelli, G. Manariti, A. Vinciguerra, V. Microplastics in Fish Meal: Contamination Level Analyzed by Polymer Type, Including Polyester (PET), Polyolefins, and Polystyrene. *Environmental Pollution*, 273, 115792, **2021**.
41. Du, F. Cai, H. Zhang, Q. Chen, Q. Shi, H. Microplastics in Take-out Food Containers. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122969, **2020**.
42. Alak, G. Kokturk, M. Atamanalp, M. Evaluation of Different Packaging Methods and Storage Temperature on MPs Abundance and Fillet Quality of Rainbow Trout. *Journal of Hazardous materials*, 420, 126573, **2021**.
43. Mohsen, M. Wang, Q. Zhang, L. Sun, L. Lin, C. Yang, H. Microplastic Ingestion by the Farmed sea Cucumber *Apostichopus Japonicus* in China. *Environmental Pollution*, 245, 1071-1078, **2019**.
44. Rummel, C.D. Jahnke, A. Gorokhova, E. Kuhnel, D. Schmitt-Jansen, M. Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(7), 258-267, **2017**.
45. Jacob, H. Besson, M. Swarzenski, P.W. Lecchini, D. Metian, M. Effects of Virgin Micro-and Nanoplastics on Fish:

- Trends, Meta-analysis, and Perspectives. *Environmental Science & Technology*, 54(8), 4733-4745, **2020**.
46. Espinosa, C. Esteban, M.A. Cuesta, A. Dietary Administration of PVC and PE Microplastics Produces Histological Damage, Oxidative Stress and Immunoregulation in European Sea Bass (*Dicentrarchus labrax* L.). *Fish & Shellfish Immunology*, 95, 574-583, **2019**.
47. Barboza, L.G.A. Vieira, L.R. Guilhermino, L. Single and Combined Effects of Microplastics and Mercury on Juveniles of the European Seabass (*Dicentrarchus Labrax*): Changes in Behavioural Responses and Reduction of Swimming Velocity and Resistance Time. *Environmental Pollution*, 236, 1014-1019, **2018**.
48. LeMoine, C.M. Kelleher, B.M. Lagarde, R. Northam, C. Elebute, O.O. Cassone, B.J. Transcriptional Effects of Polyethylene Microplastics Ingestion in Developing Zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Pollution*, 243, 591-600, **2018**.
49. Schur, C. Rist, S. Baun, A. Mayer, P. Hartmann, N.B. Wagner, M. When Fluorescence is not a Particle: the Tissue Translocation of Microplastics in *Daphnia Magna* Seems an Artifact. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(7), 1495-1503, **2019**.
50. Pitt, J.A. Kozal, J.S. Jayasundara, N. Massarsky, A. Trevisan, R. Geitner, N.... Di Giulio, R. (2018). Uptake, Tissue Distribution, and Toxicity of Polystyrene Nanoparticles in Developing Zebrafish (*Danio Rerio*). *Aquatic Toxicology*, 194, 185-194, **2018**.
51. Phonphan, W. Diep, N.T.H. Korsem, T. Determination Aquaculture Area in Thanh Phu District, Ben Tre Province, Vietnam Using Remote Sensing Technology. *Advanced Science Letters*, 24(7), 5355-5358, **2018**.
52. Romano, N. Ashikin, M. Teh, J.C. Syukri, F. Karami, A. Effects of Pristine Polyvinyl Chloride Fragments on Whole Body Histology and Protease Activity in Silver Barb *Goniistius* fry. *Environmental Pollution*, 237, 1106-1111, **2018**.
53. Colferai, A.S. Silva-Filho, R.P. Martins, A.M. Bugoni, L. Distribution Pattern of Anthropogenic Marine Debris Along the Gastrointestinal Tract of Green Turtles (*Chelonia mydas*) as Implications for Rehabilitation. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 231-237, **2017**.
54. Sussarellu, R. Suquet, M. Thomas, Y. Lambert, C. Fabioux, C. Pernet, M.E.J... Huvet, A. (2016). Oyster Reproduction is Affected by Exposure to Polystyrene Microplastics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(9), 2430-2435, **2016**.
55. Han, Y. Shi, W. Tang, Y. Zhou, W. Sun, H. Zhang, J.... Liu, G. Microplastics and Bisphenol A Hamper Gonadal Development of Whiteleg Shrimp (*Litopenaeus Vannamei*) by Interfering with Metabolism and Disrupting Hormone Regulation. *Science of the Total Environment*, 810, 152354, **2022**.
56. Bonfanti, P. Colombo, A. Saibene, M. Motta, G. Saliu, F. Catelani, T... & Mantecca, P. Microplastics from Miscellaneous Plastic Wastes: Physico-chemical Characterization and Impact on Fish and Amphibian Development. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 225, 112775, **2021**.
57. Tongo, I. Erhunmwunse, N.O. Effects of Ingestion of Polyethylene Microplastics on Survival Rate, Opercular Respiration Rate and Swimming Performance of African Catfish (*Clarias Gariepinus*). *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127237, **2022**.
58. Walkinshaw, C. Lindeque, P.K. Thompson, R. Tolhurst, T. Cole, M. Microplastics and Seafood: Lower Trophic Organisms at Highest Risk of Contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190, 110066, **2020**.
59. Senathirajah, K. Attwood, S. Bhagwat, G. Carbery, M. Wilson, S. Palanisami, T. Estimation of the Mass of Microplastics Ingested—A Pivotal First Step Towards Human Health Risk Assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124004, **2021**.
60. Tan, H. Yue, T. Xu, Y. Zhao, J. Xing, B. Microplastics Reduce Lipid Digestion in Simulated Human Gastrointestinal System. *Environmental Science & Technology*, 54(19), 12285-12294, **2020**.
61. Guan, Q. Jiang, J. Huang, Y. Wang, Q. Liu, Z. Ma, X... Xia, Y. The Landscape of Micron-scale Particles Including Microplastics in Human Enclosed Body Fluids. *Journal of Hazardous materials*, 442, 130138, **2023**.
62. Kreyling, W.G. Semmler-Behnke, M. Seitz, J. Scymczak, W. Wenk, A. Mayer, P... Oberdörster, G. Size Dependence of the Translocation of Inhaled Iridium and Carbon Nanoparticle Aggregates from the Lung of Rats to the Blood and Secondary Target Organs. *Inhalation Toxicology*, 21(sup1), 55-60, **2009**.
63. Powell, J.J. Faria, N. Thomas-McKay, E. Pele, L.C. Origin and Fate of Dietary Nanoparticles and Microparticles in the Gastrointestinal Tract. *Journal of Autoimmunity*, 34(3), J226-J233, **2010**.



## مروری بر روش اختلاط فیزیکی برای جلوگیری از رسوب در غشاهای پلیمری

امیر خلقی، مرتضی نصیری\*  
تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

### چکیده ...

فناوری غشا ابزاری ضروری برای تصفیه و جداسازی محلول‌های مایع، جامد و گاز است که در حوزه وسیعی از کاربردهای صنعتی و پزشکی استفاده می‌شود. با وجود استفاده گسترده در این زمینه‌ها، غشاهای مبتنی بر پلیمر همچنان با چالش‌های متعددی از جمله ناپایداری، مقاومت مکانیکی پایین و تمایل به رسوب مواجه هستند. نکته اخیر توجه گروه‌های تحقیقاتی متعددی را در سراسر جهان به خود جلب کرده است. روش مناسب تهیه غشاهای ضد رسوب اختلاط فیزیکی است که روشی یک‌مرحله‌ای شامل مخلوط کردن پلیمر زمینه اصلی و مواد ضد رسوب قبل از ریخته‌گری و تشکیل فیلم توسط فرایند جدایش فاز است. این بررسی بر توسعه اخیر غشاهای ضد رسوب از طریق این روش متمرکز است و در ابتدا به فرایندهای جدایش فاز مختلف از جمله جدایش فاز ناشی از غیرحلال، جدایش فاز ناشی از بخار، جدایش فاز ناشی از حرارت و جدایش فاز ناشی از تبخیر می‌پردازد. در این مطالعه، کاربرد مواد ضد رسوب پلیمری مانند نانوسولوز، پلیمرهای آب‌دوست، پلیمرهای سولفون‌دار، پلیمرهای دسته‌ای دو محیط‌دوست و غیره برای دستیابی به خواص ضد رسوب و بهبود عملکرد غشاهای حاصل از منظر شار آب خالص، درصد رد و نرخ بازیابی شار بررسی می‌شود. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که اختلاط فیزیکی با مواد ضد رسوب مناسب روشی موثر برای کاهش میزان رسوب و بهبود عملکرد غشاهای است.

### واژه‌های کلیدی:

جدایش فاز،  
رسوب،  
مواد ضد رسوب،  
اختلاط فیزیکی

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m\_nasiri@sut.ac.ir

## ۱ مقدمه

کمبود آب در مقیاس جهانی ناشی از رشد جمعیت و صنعتی شدن، چالشی کلیدی است که بشر در قرن بیست و یکم با آن مواجه است. یافتن روش‌های موثر و اقتصادی، جهان را قادر می‌سازد تا نگرانی‌های کمبود آب و آلودگی را حل کند. تصفیه پساب ممکن است تا حدودی کمبود آب شیرین را در سال‌های آینده برطرف کند. صافش غشایی یکی از فناوری‌های کارآمد برای تصفیه آب و پساب است و جهان شاهد افزایش چشمگیر کاربردهای گسترده آن در زمینه‌های مختلف از جمله غذا، تصفیه آب و کاربردهای پزشکی و انرژی است [۱]. رسوب غشایی مشکلی جدی است که اغلب فرایندهای غشایی تحت فشار برای جدایش جامد/مایع و مایع/مایع مانند میکروصافش (MF)، فراصافش (UF)، نانوصافش (NF) و اسمز معکوس (RO) با آن مواجه می‌شود [۲]. این نه تنها منجر به کاهش شار و طول عمر غشا می‌شود که با افزایش افت فشار و فشار تغذیه همراه است، بلکه باعث کاهش کیفیت آب تصفیه‌شده، افزایش مصرف انرژی و هزینه بهره‌برداری در فرایندهای غشایی مانند تصفیه پساب [۳] و نمک‌زدایی [۴] می‌شود. امروزه روش‌های ساخت غشاهای پلیمری مبتنی بر جدایش فازی، به دلیل تجهیزات کم، راهکار حفره‌سازی ساده و هزینه‌های نسبتاً پایین در مقایسه با غشای غیرآلی، قابل اعتمادترین فناوری مورد استفاده برای تصفیه پساب هستند. اکثر پساب‌ها از اجزای پیچیده‌ای از جمله پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، مواد آلی محلول، کاتیون‌ها و جامدات معلق تشکیل شده است. در مورد غشاهای آب‌گریز، این اجزا تمایل به ایجاد رسوب شدید دارند. غشاهای آب‌گریز که قیمت پایینی دارند برای تصفیه پساب مورد نیاز هستند. علاوه بر این، آن‌ها باید قابلیت نفوذ بالا با بازده جدایش خوب را داشته باشند. بنابراین روش‌های مختلفی برای کاهش رسوب غشایی شامل اصلاح سطح غشا در طول ساخت آن به منظور ایجاد مقاومت ذاتی غشا در برابر رسوب استفاده شده است. این کار با افزایش آب‌دوستی، زبری و سایر خصوصیات سطح غشا انجام می‌شود. اصلاحات غشایی شامل روش‌های مختلفی از جمله پوشش سطح [۵]، اختلاط فیزیکی (اصلاح توده‌ای) [۶]، ترکیب اصلاح سطح با اصلاح توده [۷] و کوپلیمر شدن پیوندی [۸] است. اختلاط فیزیکی شامل فرایند ترکیب پلیمر زمینه با نانو پرکننده‌های معدنی یا آلی آب‌دوست در محلول ریخته‌گری قبل از اعمال فرایند جدایش فازی (EIPS، TIPS و VIPS) است. این روش اصلاح فرایندی یک مرحله‌ای است؛ زیرا غشا به یکباره تشکیل و اصلاح می‌شود و متمایز از سایر روش‌ها، نیازی به مراحل اضافی در طول ساخت

غشاهای پلیمری یا غشاهای زمینه مختلط (MMM) ندارد و آن را به روشی نسبتاً ساده و سریع تبدیل می‌کند. محققان اصلاح غشاهای پلیمری را با استفاده از افزودنی‌های مختلف از جمله مواد مبتنی بر پلیمر مانند پلیمرهای آب‌دوست انجام می‌دهند. این مقاله مروری، تهیه غشاهای متخلخل از طریق فرایندهای جدایش فازی، رسوب غشایی و روش اختلاط فیزیکی برای کاهش رسوب را بررسی می‌کند.

## ۲ تهیه غشاهای متخلخل از طریق فرایندهای جدایش فازی

جدایش فازی فرایند اختلاط‌زدایی است که در آن محلول پلیمری همگن، به شیوه‌ای کنترل‌شده، از حالت مایع به حالت جامد تبدیل می‌شود. علاوه بر این، فرایند اختلاط‌زدایی را می‌توان با نرخ تبادل بین حلال و غیرحلال در طول رسوب تعریف کرد. جدایش فازی را می‌توان از راه‌های مختلفی انجام داد که در زیر شرح داده می‌شوند.

### ۱-۲ جدایش فازی ناشی از غیرحلال (NIPS) یا رسوب غوطه‌وری

فرایندی است که در آن پلیمر در حلال مناسب حل می‌شود تا محلولی همگن به دست آید. پس از آن، روی زیرلایه مناسبی ریخته می‌شود و سپس در حمام انعقادی غیرحلال، معمولاً آب، غوطه‌ور می‌شود. طی این فرایند تبادل حلال/غیرحلال صورت می‌گیرد و رسوب پلیمری رخ می‌دهد. در نهایت، فیلم پلیمری جامد با ساختار نامتقارن به دست می‌آید [۹].

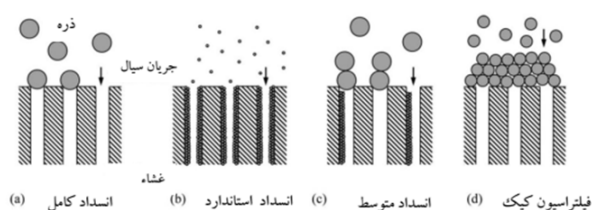
### ۲-۲ جدایش فازی ناشی از حرارت (TIPS)

در این فرایند، محلول پلیمری در دمای بالا با استفاده از حلال مناسب با نقطه جوش بالا تهیه می‌شود. سپس محلول همگن داغ به شکل دلخواه ریخته می‌شود و به دنبال آن خنک می‌شود تا جدایش فازی رخ داده و غشا ایجاد شود. پس از انجماد پلیمری، رقیق‌کننده باقی‌مانده معمولاً از طریق استخراج با حلال حذف می‌شود و غشای بسیار متخلخلی باقی می‌ماند [۱۰].

### ۳-۲ جدایش فازی ناشی از تبخیر (EIPS) یا ریخته‌گری خشک

یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای آماده‌سازی غشا با جدایش فازی است. در این فرایند، پلیمر در حلال یا مخلوطی از حلال‌های فرار و غیرحلال کمتر فرار حل می‌شود. هنگامی که محلول پلیمری روی زیرلایه مناسب ریخته می‌شود، حلال تبخیر شده،





شکل ۲ طرح‌واره چهار راهکار مختلف مسدود شدن غشا [۱۹].

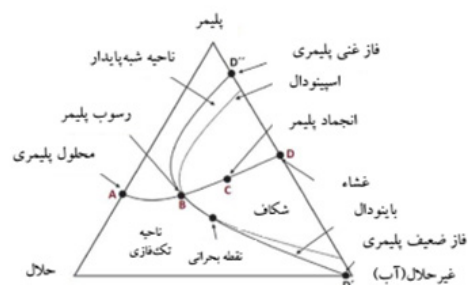
غشاهای UF، MF و اسمز معکوس مانند پلی‌اترسولفون (PES)، پلی‌سولفون (PSf)، استات سلولز (CA)، پلی‌اکریلونیتریل (PVDF)، PAN و پلی‌آمیدها (PA) رسوب برخی مواد روی سطح یا داخل ساختار متخلخل است [۱۴]. بر اساس اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی، رسوب‌گیری عبارت است از فرایندی که منجر به کاهش عملکرد غشا می‌شود که ناشی از رسوب جامدات معلق یا محلول بر روی سطح خارجی غشا، بر روی حفرات غشا یا درون حفرات غشایی است [۱۵]. انواع رسوب غشایی مختلف وجود دارد؛ از جمله: رسوب غیرآلی [۱۶]، رسوب آلی [۱۷] و رسوب ذرات/کلوئیدها [۱۸]. بسته به نوع مسدود کردن، چهار حالت رسوب از جمله انسداد کامل حفرات، انسداد استاندارد حفرات، انسداد میانی حفرات و لایه کیک وجود دارد که در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۹]. رسوب غشایی پدیده‌ای پیچیده ناشی از چندین عامل است که می‌توان آن را به سه دسته مختلف طبقه‌بندی کرد: خواص فیزیکی شیمیایی تک‌تک مولکول‌های خوراک مانند مورفولوژی، غلظت [۲۰]، پارامترهای عملیاتی شامل فشار گذرنده (TMP)، سرعت جریان متقاطع خوراک، دما یا pH [۲۱] و ویژگی ذاتی غشاها مانند زبری سطح، آب‌گریزی یا آب‌دوستی، اندازه حفرات و بار سطحی [۲۲].

#### ۴ روش اختلاط فیزیکی برای کاهش رسوب اختلاط فیزیکی

فرایندی است که در آن دو یا چند ترکیب به‌طور فیزیکی استفاده از حلال یکسان در محلول ریخته‌گری مخلوط می‌شوند. مواد پلیمری یا نانوپرکننده‌های معدنی اغلب به‌عنوان افزودنی در فرایند جدایش فازی برای اصلاح خواص غشا استفاده می‌شوند و این روش ساده‌ترین راه برای افزایش آب‌دوستی غشا برای کاهش رسوب در نظر گرفته می‌شود.

#### ۵ افزودنی‌های ضد رسوب پلیمری

اکثر پلیمرهای مورد استفاده در تولید صنعتی غشاهای متخلخل تصفیه‌پساب، آب‌گریز هستند. افزودنی‌های پلیمری آب‌دوست



شکل ۱ نمودار فازی سه جزئی در طول جدایش فازی [۱۳].

در نتیجه اختلاط‌زدایی رخ می‌دهد. هنگامی که رسوب پلیمری رخ می‌دهد، فیلم بسیار متخلخل تشکیل می‌شود [۱۱].

#### ۲-۴ جدایش فازی ناشی از بخار

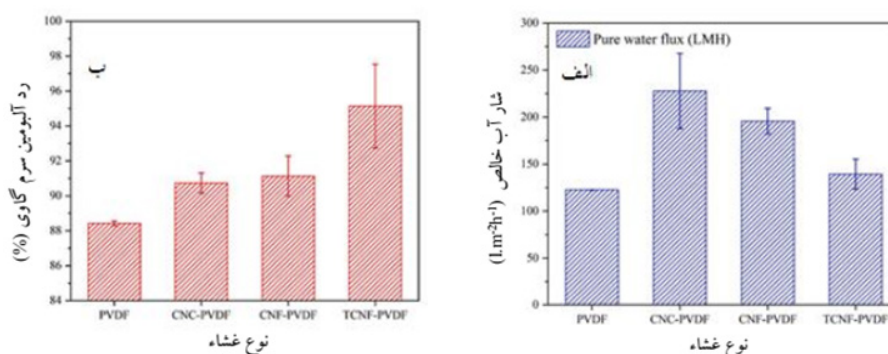
از این روش برای تهیه غشاهای بسیار متخلخل استفاده می‌شود. هنگامی که پلیمر در حلال خاص حل می‌شود، محلول ریخته‌گری در اتمسفر حاوی بخار غیرحلال، معمولاً آب، در محفظه بخار قرار می‌گیرد. با جذب بخار، رسوب رخ می‌دهد و ساختار غشایی را ایجاد می‌کند [۱۲].

مطابق شکل ۱، نمودار فاز سه‌تایی سامانه پلیمر-حلال-غیرحلال متشکل از ناحیه تک‌فازی یا پایدار و ناحیه دوفازی یا ناپایدار برای توصیف رفتار ترمودینامیکی این سامانه‌ها است. در مرحله اول، سه جزء کاملاً قابل‌امتزاج هستند؛ در حالی که در ناحیه ناپایدار محلول به دو فاز جدا می‌شود، فاز غنی از پلیمر که زمینه غشاها را تشکیل می‌دهد و فاز رقیق از پلیمر که حفرات غشایی را تشکیل می‌دهد.

فرایند رسوب به صورت یک خط در نمودار فازی نشان داده می‌شود که از نقطه A شروع می‌شود و به نقطه D ختم می‌شود. نقطه A نشان‌دهنده محلول ریخته‌گری همگن متشکل از حلال و پلیمر است که در حمام غیرحلال غوطه‌ور می‌شود. با حذف حلال از محلول پلیمری، ترکیب پلیمر در امتداد A-B-C حرکت می‌کند. در نقطه B انتقال از ناحیه تک‌فازی به ناحیه دوفازی صورت می‌گیرد، فاز غنی از پلیمر و فاز رقیق از پلیمر به ترتیب در انتهای مرز بالایی و پایینی اختلاط‌زدایی ظاهر می‌شوند. منحنی اسپینودال ناحیه‌ی فراپایدار امتزاج‌پذیری را مشخص می‌کند. در نقطه C غلظت پلیمر در فاز غنی از پلیمر به اندازه‌ای بالا خواهد بود که جامد در نظر گرفته شود. تبدلات بیشتر حلال و غیرحلال منجر به تثبیت ساختار غشایی نهایی در نقطه D می‌شود.

#### ۳ رسوب غشایی

یکی از معایب رایج‌ترین مواد پلیمری مورد استفاده برای تهیه



شکل ۳ الف) شار آب خالص و ب) رد رسوب BSA غشاهای PVDF، CNC-PVDF، CNF-PVDF و TCNF-PVDF [۲۳].

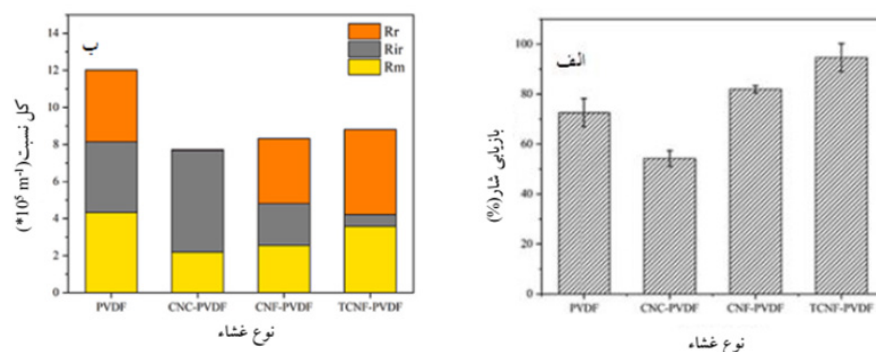
مانند نانوسولوز (NC)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی سولفون سولفون (SPSF)، پلی (۳-سولفو پروپیل متاکریلات) (PSP-MA)، لیگنین و کوپلیمرهای دو محیط دوست افزودنی‌های رایجی هستند که برای بهبود عملکرد غشا یا تسهیل ساخت غشا استفاده می‌شوند و معمولاً به عنوان مواد حفره‌ساز یا تشکیل‌دهنده حفرات استفاده می‌شوند. در اینجا ما مطالعاتی را بررسی کردیم که از این پلیمرها فقط به عنوان اصلاح‌کننده‌های ضد رسوب استفاده می‌کردند.

(نسبت بازیابی شار) برای PVDF اصلاح شده TCNF-PVDF با نانوالیاف سلولوز ۲،۶،۶-تترامیتیل پیریدین-۱-اکسیل-اکسید شده) بالاتر از غشای PVDF خالص بود. زیرا به دلیل آب‌دوستی و دفع بار، CNCها عمده‌تاً عامل تشکیل حفرات هستند، NCهای لیفچه‌شده به‌ویژه TCNF با ویژگی‌های سطح آب‌دوست و باردار بیشتر، جذب شده، در نتیجه در طول فرایند تبدیل فاز در ماتریس باقی می‌مانند و یک لایه آب‌پوشیده فشرده بر روی سطح غشا ایجاد می‌کند تا به‌طور موثر رسوب آلاینده‌ها را کاهش دهد. بر اساس ویژگی‌های نفوذپذیری، دفع و ضد رسوب، CNC-PVDF با نیازهای جداسازی غشا UF با شار آب بالا مطابقت دارد؛ در حالی که TCNF-PVDF می‌تواند به‌طور بالقوه برای تصفیه پساب طولانی‌مدت با استاندارد پساب بالا اجرا شود. پیش‌بینی می‌شود که NC-PVDF قابلیت زیادی را برای استفاده در تصفیه پساب شهری و روستایی فراهم کند.

#### ۵-۲ پلی (وینیل پیرولیدون)

سیاری از مطالعات نشان داده‌اند که افزودن PVP بین ۳ تا ۹۰ درصد وزنی کل محلول آلاینده‌شده می‌تواند آب‌دوستی، نفوذپذیری و عملکرد ضد رسوب غشاهای پلی سولفون را

۱-۵ نانوسولوز (Nano Celulose) سه نوع غشا کامپوزیت با مورفولوژی و گروه‌های عاملی NC متفاوت با روش جدایش فاز با موفقیت ساخته شد [۲۳]. ترکیب NC ساختار متخلخل، زبری سطح، بلورینگی، آب‌دوستی، بار سطحی و استحکام مکانیکی را در مقایسه با غشاهای PVDF به دلیل مساحت سطح بالا، آب‌دوستی ذاتی و شیمی سطح قابل تنظیم NC افزایش می‌دهد. طبق شکل ۳ و ۴، PVDF (CNC-PVDF با نانوبلور سلولوز) به دلیل بهبود تخلخل، زبری سطح و آب‌دوستی، به‌طور قابل توجهی نفوذپذیری را تا  $227 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  افزایش داد. شار آب خالص، رد BSA و FRR



شکل ۴ الف) بازیابی شار و ب) مقاومت رسوب (Rt) غشاهای PVDF، CNC-PVDF، CNF-PVDF و TCNF-PVDF [۲۳].

جدول ۱ ضخامت غشا، تخلخل، متوسط اندازه حفرات و زاویه تماس آب برای غشاهای PSf با مقادیر مختلف PVP [۲۴].

زاویه تماس آب (°)	متوسط اندازه حفره (nm, μm)	تخلخل (ε%) ضخامت سنج	تخلخل (ε%) SEM	ضخامت غشا (L, μm) ضخامت سنج	ضخامت غشا (L, μm) SEM	غشا
۱۲۰±۰/۵	۵	۲۴/۴۴±۳/۱	۳۰/۵۲±۲/۴	۰±۱۵۸/۰۳	۹±۱۱۶/۰	PSf
۶۵/۳۷±۱/۲	۱۷	۳۲/۸۰±۲/۱	۴۴/۷۷±۴/۴	۰±۱۵۰/۰۱	۵±۱۰۷,۵/۵	PSf/PVP 0.15
۵۰/۴۶±۰/۸	۱۳	۶۷/۸۸±۳/۴	۷۱/۹۴±۹/۸	۰±۱۰۶/۰۵	۲±۱۰۱/۰	PSf/PVP 0.25
۵۰/۲۶±۳/۴	۱۲	۲۶/۱۹±۱/۳	۳۹/۶۹±۱/۳۴	۰±۲۲۶/۰۱	۵±۱۴۸/۰	PSf/PVP 0.35

بهبود عملکرد جداسازی و ضد رسوب غشاهای فراصافش پلی اترسولفون اضافه شد [۲۵]. غشای فراصافش ترکیبی PES/SPSF با روش NIPS تهیه شد و اثر درجه سولفون دار شدن بر عملکرد فراصافش مورد مطالعه قرار گرفت. عملکرد شار و ضد رسوب غشای مخلوط پس از افزودن SPSF بهبود یافته است. مطابق شکل ۶، هنگامی که درجه سولفون دار شدن ۳۰٪ است، شار آب خالص غشای مخلوط می تواند به  $Lm^2h^{-1}$  SPSF ۵۳۰ برسد، نرخ دفع اسید هیومیک (HA) ۹۳٪ است، نرخ بازیابی شار (FRR) از ۶۹٪ به ۷۹٪، و نرخ بازیابی شار (BSA) از ۷۲٪ به ۸۳٪ افزایش می یابد.

#### ۴-۵ پلی (۳-سولفو پروپیل متاکریلات) (PSPMA)

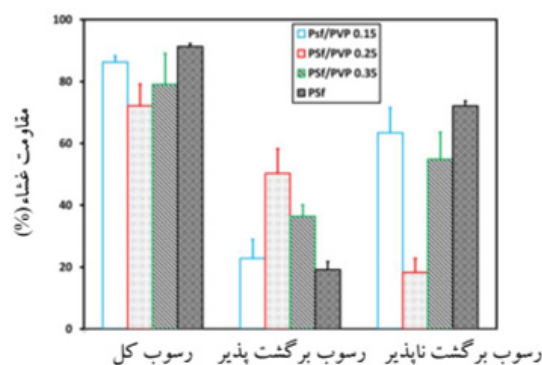
غشاهای PES به دلیل بازده جداسازی استثنایی، خواص مکانیکی قوی و مقاومت در برابر تخریب شیمیایی، در زمینه تصفیه آب رایج هستند. با این وجود، این غشاها مستعد رسوب هستند که در نتیجه باعث کاهش بازده شار و فراصافش می شود. در مطالعه حاضر، غشاهای PES با پلیمر پلی آنیونی آب دوست پلی (۳-سولفو پروپیل متاکریلات) (PSPMA) در درصد های وزنی مختلف (تا ۳٪) برای بهبود خواص ضد رسوب و فراصافش مخلوط شدند [۲۶]. به عنوان مثال منظور از MV3 یعنی ۳٪ وزنی PSPMA استفاده شده است. غشاهای مخلوط اصلاح شده نسبت بازیابی شار (FRR) بیشتر و مقاومت بیشتری در برابر رسوب گیری نشان می دهند. مطابق شکل ۷ و ۸، تحت شرایط آزمایشی یکسان (فشار اعمالی ۰/۲ مگاپاسکال)، شار آب خالص  $Lm^2h^{-1}$  ۱۵۴ و رد BSA برای غشای PES/PSPMA به طور قابل ملاحظه ای بیشتر از غشای PES خالص ( $Lm^2h^{-1}$  ۱۰۳) به همراه نسبت کل رسوب (TFR) به ترتیب ۳۶٪ و ۶۴٪

افزایش دهد. سان و همکاران به طور خاص تمرکز خود را بر غلظت های بالای PVP گذاشتند اما به این نتیجه رسیدند که مقدار ۱۵ درصد وزنی PVP در محلول ریخته گری به بهترین ترکیب از نفوذ پذیری غشا، درصد رد و خاصیت ضد رسوب منجر می شود [۲۴]. مطابق جدول ۱، غشا PSf/PVP ۰/۳۵ متوسط اندازه حفرات بزرگ تری نسبت به PSf خالص دارد و افزودن غلظت PVP بر افزایش ضخامت تأثیر می گذارد و تخلخل کاهش می یابد (جدول ۱).

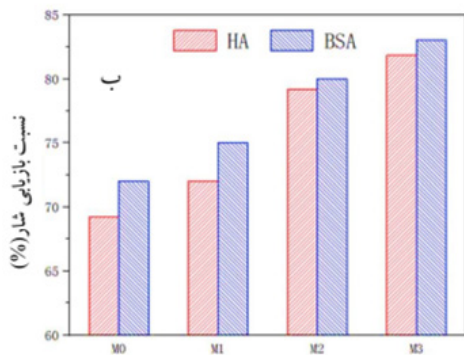
مطابق شکل ۵، مقدار بالای کل رسوب (Rt) و رسوب برگشت ناپذیر (Rir) نشان دهنده عملکرد پایین غشای ضد رسوب است و مقدار بالای رسوب برگشت پذیر (Rr) مشخص می کند که غشا، عملکرد ضد رسوبی خوبی دارد.

#### ۳-۵ پلی سولفون سولفون (SPSF)

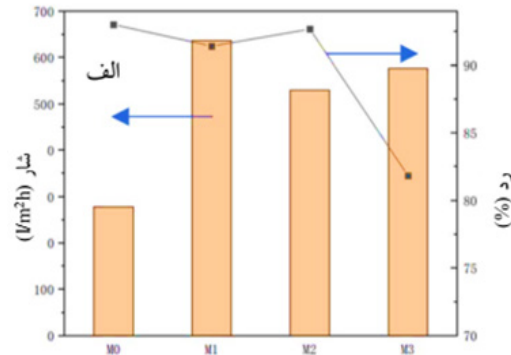
پلی سولفون سولفون (SPSF) با درجات سولفون دار شدن مختلف (۱۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪) به پلی اترسولفون (PES) برای



شکل ۵ مقایسه رسوب غشایی غشاهای PSf با مقادیر مختلف PVP [۲۴].



شکل ۶ الف) شار و رد و ب) (HA) و BSA) غشاهای SPSF با درجه‌های سولفون‌دار شدن مختلف [۲۵].



اصلاح اختلاط فیزیکی، کوپلیمرهای دومحیط‌دوست که دارای بخش‌های آب‌گریز و آب‌دوست هستند مورد استفاده قرار گرفته است. کوپلیمر دوتایی PEG-b-PDCE، متشکل از یک بخش زنجیره PDCE آب‌گریز و بخش PEG آب‌دوست به روش پلیمری شدن ATRP سنتز شد و به‌عنوان افزودنی برای تهیه غشای مخلوط PVC با روش NIPS پیشنهاد شد [۲۸]. ترکیب شیمیایی محلول‌های ریخته‌گری مورد استفاده برای تهیه غشا در جدول ۳ نشان داده شده است. تأثیر نسبت ترکیب PEG-b-PDCE بر PWF غشاهای PVC آماده‌شده در شکل ۹ نشان داده شده است. غشا به حداکثر مقدار  $499 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  برای غشای M-۴ کاهش یافت. M-۳ و سپس به  $299 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  برای غشای M-۴ کاهش یافت. افزایش PWF مشاهده‌شده غشاهای مخلوط PEG-b-PDCE در مقایسه با غشای M-۰ به دلیل ویژگی آب‌دوست بهبودیافته غشاهای مخلوط و رشد تخلخل و اندازه منافذ با افزایش نسبت اختلاط PEG-b-PDCE است. اگرچه غشای M-۴ آب‌دوست‌تر از غشای M-۳ است، PWF آن کمتر است. این عمدتاً به دلیل تخلخل کمتر غشاء M-۴ است.

طبق شکل ۱۰، غشای M-۰ حداکثر فاکتورهای TFR (نسبت رسوب کل) و IFR (نسبت رسوب برگشت‌ناپذیر) را به خود

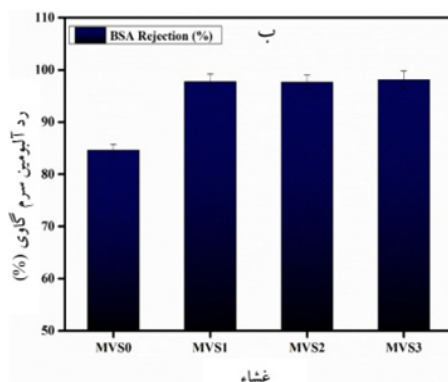
شد. غشاهای ساخته شده از PES/PSPMA دارای مقادیر  $R_t$  کمتر و نسبت بازایی شار بالاتری هستند.

### ۵-۵ لیگنین

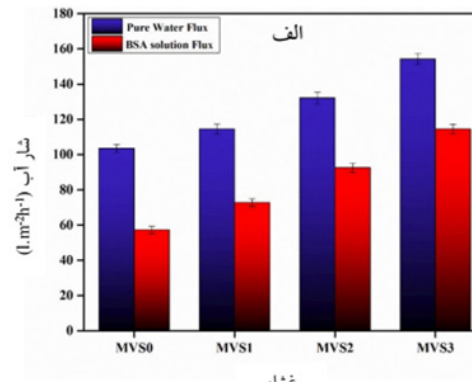
به‌منظور بهبود خواص آب‌دوستی و ضد رسوب غشای فراصافش PVC، لیگنین با PVC ترکیب شد و سپس غشاهای فراصافش PVC/Lignin از روش جدایش فازی تهیه شدند که به‌عنوان مثال Lig-0.5 بیانگر ۰/۵ درصد وزنی لیگنین است [۲۷]. مطابق جدول ۲، آب‌دوستی غشا با افزایش مقدار لیگنین از ۰/۵ تا ۵ درصد وزنی به شدت افزایش یافته به طوری که زاویه تماس آب از ۱۰۶ درجه به ۴۱ درجه کاهش می‌یابد. غشاهای فراصافش PVC/Lignin دارای خواص جذابی با رد روغن حدود ۹۷٪ و شار نفوذ پساب روغنی  $156 (0.1 \text{ MPa}) \text{ Lm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  تقریباً ۲/۵ برابر بیشتر از نمونه خالص ( $65 \text{ Lm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) هستند. متوسط اندازه حفرات غشا با افزایش مقدار لیگنین زیاد می‌شود. علاوه بر این، تخلخل‌ها از Lig-0.5 (۷۸٪) به Lig-5 (۸۵٪) افزایش می‌یابد.

### ۵-۶ کوپلیمرهای دومحیط‌دوست

به‌منظور حفظ مواد افزودنی در زمینه غشا و افزایش پایداری



شکل ۷ الف) شار آب خالص و ب) رد غشاهای PES ترکیب‌شده با ۰ تا ۳ درصد وزنی PSPMA [۲۶].



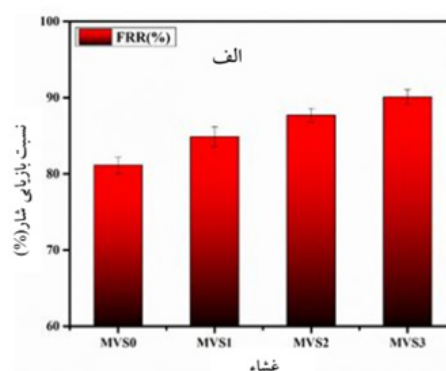
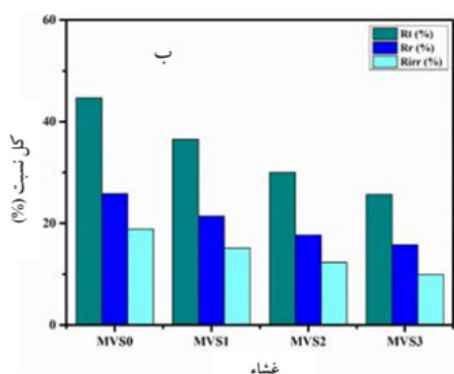
جدول ۲ عملکرد فراصافش غشاهای PVC خالص و PVC/Lignin [۲۷].

غشاء	PVC	Lig-0.5	Lig-1	Lig-2	Lig-3	Lig-5
تخلخل (%)	۷۶/۰	۷۸/۲	۸۰/۱	۸۲/۵	۸۳/۱	۸۴/۹
متوسط اندازه حفره (nm)	۱۹/۷	۲۱/۲	۲۲/۲	۲۳/۰	۲۳/۵	۲۵/۵
زاویه تماس آب (°)	۱۰۶/۷۳	۸۴/۱۰	۶۸/۱۰	۶۰/۲۶	۵۲/۶۷	۴۱/۵۳
شار آب خالص (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	۱۱۱/۶۰	۱۶۶/۹۸	۲۲۴/۵۱	۲۷۵/۳۷	۳۱۱/۳۲	۳۴۷/۱۶
استحکام کششی (MPa)	۴/۳۵	۳/۲۶	۲/۲۴	۲/۰۵	۱/۹۸	۱/۸۶
کشش (%)	۱۱/۱۱	۵/۴۱	۳/۳۳	۲/۶۷	۱/۶۷	۰/۸۳

مقدار برای غشای M-۳ افزایش یافت و سپس برای غشای M-۴ کاهش یافت. علاوه بر این، در مقایسه با غشای M-۰، همه غشاهای PVC ترکیبی تمایل رسوب‌پذیری برگشت‌پذیر و بازیابی شار نفوذ بالاتری را نشان دادند. در واقع، غشاهای مخلوط PEG-b-PDCE به دلیل آب‌دوستی بهبود یافته، خاصیت ضد رسوب بهتری داشتند. در نتیجه، غشای M-۳ به دلیل آب‌دوستی سطح و ساختار حفره‌ی مناسب، دارای رفتار ضد رسوب عالی بود.

بنابراین، می‌توان بیان کرد که افزودن کوپلیمر PEG-b-PDCE به ماتریس پلیمری می‌تواند با کاهش جذب ترکیبات روغنی توسط سطح غشای مخلوط، تمایل رسوب‌زدگی غشاهای PVC را کاهش دهد، زیرا زنجیره‌های PEG کوپلیمر دوتایی PEG-b-PDCE پوشش آب‌دار شده قوی روی سطح غشا ایجاد کرد.

اختصاص داده است که نشان می‌دهد صرفاً توسط قطرات روغن آلوده شده است. این به دلیل میل ترکیبی قوی بین قطرات روغن و ماتریس غشایی M-۰ اتفاق می‌افتد. ضریب TFR غشاها از ۹۲٪ برای غشای M-۰ به ۷۱٪ برای غشای M-۳ کاهش یافته است، اما دوباره برای غشای M-۴ افزایش یافته است. با این حال، سطح فاکتورهای TFR و IFR برای همه غشاهای ترکیبی کمتر از غشا M-۰ بود. مقدار کمتر TFR خواص ضد رسوب بهبود یافته را نشان می‌دهد. بر این اساس، نتایج TFR نشان داد که غشاهای PVC ترکیبی PEG-b-PDCE نسبت به غشای پی‌وی‌سی تمیز احتمال آلودگی کمتری داشتند و غشای M-۳ کمترین تمایل به رسوب‌گیری را در جداسازی پساب روغنی نشان داد. با افزایش نسبت اختلاط PEG-b-PDCE، FR، RFR و نسبت رسوب برگشت‌پذیر (RFR/TFR) به حداکثر



شکل ۸ الف) FRR و ب) غشاهای PES ترکیب شده با ۰ تا ۳ درصد وزنی PSPMA [۲۶].

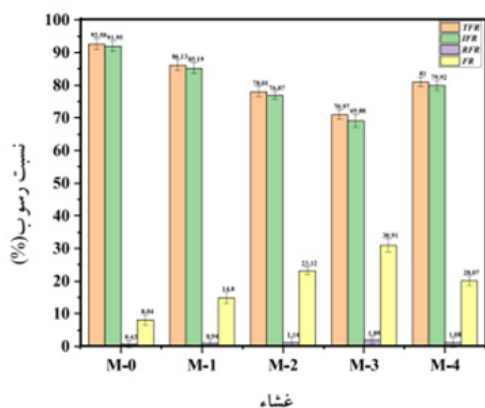
جدول ۳ ترکیب شیمیایی محلول‌های ریخته‌گری مورد استفاده برای تهیه غشای PVC مخلوط‌شده با کوپلیمر دو تایی PEG-b-PDCE [۲۸].

غشاء	PVC (%wt)	کوپلیمر (%wt)	دی‌متیل استامید (%wt)	PEG400 (%wt)
M-0	۱۵/۰	-	۷۹	۶/۰
M-1	۱۵/۰	۰/۰۲۵	۷۸/۹۷۵	۶/۰
M-2	۱۵/۰	۰/۰۵	۷۸/۹۵	۶/۰
M-3	۱۵/۰	۰/۰۷۵	۷۸/۹۲۵	۶/۰
M-4	۱۵/۰	۰/۱	۷۸/۹	۶/۰

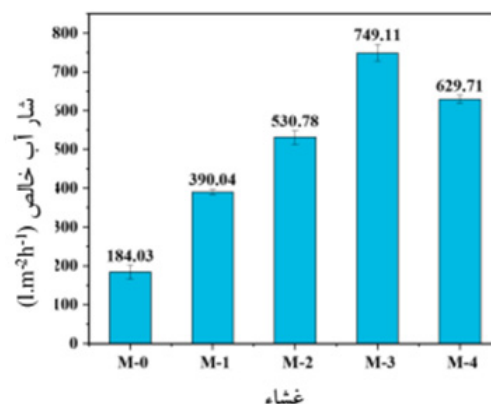
### ۶ نتیجه‌گیری

ضد رسوب بهبود یافته است. افزایش درجه سولفون‌دار شدن، استفاده از پلیمرهای آب‌دوست‌تر و همچنین پلیمرهای دسته‌ای دومحیط‌دوست اثر بسیار زیادی بر شار آب خالص غشای مخلوط، نرخ رد و FRR دارند. بنابراین استفاده از روش اختلاط فیزیکی با مواد ضد رسوب مناسب می‌تواند به‌عنوان روشی موثر در غشاهای دیگر نیز برای کاهش میزان رسوب و بهبود عملکرد غشا مورد استفاده قرار گیرد.

در این مقاله به‌طور خلاصه فرایندهای مختلف جدایش فازی مورد استفاده برای تهیه غشاهای پلیمری، رسوب‌گذاری و مواد ضد رسوب مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت‌های اخیر در توسعه غشاهای ضد رسوب با روش اصلاح اختلاط فیزیکی مرور شد. افزودن مواد ضد رسوب به محلول ریخته‌گری تقریباً همیشه با تأثیر بر ساختار غشا به دلیل تغییر در پایداری ترمودینامیکی و سینتیک جدایش فازی همراه است و خواص



شکل ۱۰ نسبت رسوب (IFR، TFR، RFR، FR) غشای PVC خالص و غشاهای PVC مخلوط با PEG-b-PDCE [۲۸].



شکل ۹ PWF تحت فشار هیدرواستاتیک ۲ بار غشای PVC خالص و غشاهای PVC مخلوط‌شده با PEG-b-PDCE [۲۸].

## مراجع

- Baker, R. Membrane Technology and Applications, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, **2004**.
- Ezugbe, E.O.; Rathilal, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, **10**, 89, **2020**.
- Zhang, R.; Liu, Y.; He, M.; Su, Y.; Zhao, X.; limelech, M.; Jiang, Z. Antifouling Membranes for Sustainable Water Purification: Strategies and Mechanisms. *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5888–5924, **2016**.
- Li, Chengcai, et al. Graphene Oxide Incorporated Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane to Enhance Permeation and Antifouling Properties. *Desalination and Water Treatment* 317, **2024**.
- Desiriani, Ria, et al. Preparation of Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane Coated Natural Additives Toward Antifouling and Antimicrobial Agents for Surface Water Filtration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, 111797, **2024**.
- Yuan, X.S.; Liu, W.; Zhu, W.Y.; Zhu, X.X. Enhancement in Flux and Antifouling Properties of Polyvinylidene Fluoride/Polycarbonate Blend Membranes for Water Environmental Improvement. *ACS Omega*, **5**, 30201–30209, **2020**.
- Mu, Y.; Feng, H.; Wang, S.; Zhang, S.; Luan, J.; Zhang, M.; Yu, Z.; Wang, G. Combined Strategy of Blending and Surface Modification as an Effective Route to Prepare Antifouling Ultrafiltration Membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, **589**, 1–12, **2021**.
- Li, X.; Cao, Y.; Kang, G.; Yu, H.; Jie, X.; Yuan, Q. Surface Modification of Polyamide Nanofiltration Membrane by Grafting Zwitterionic Polymers to Improve the Antifouling Property. *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 1–9, **2014**.
- Danner, Joseph T., et al. 2-Methylpyrazine: A Greener Solvent for Nonsolvent Induced Phase Separation (NIPS) Membrane Fabrication. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2024**.
- Li K, Krantz W, Greenberg A, Sani R, Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation (TIPS): Model Development and Validation. *J Membr Sci* 279:50–60, **2006**.
- GHASEMI, S.M; KHOLGHI, A. Porous Films Prepared From Poly (styrene-co-acrylonitrile)/Dichloromethane System via Evaporation Induced Phase Separation: Structure-thermodynamic Aspects. *Progress in Organic Coatings*, **168**: 106885, **2022**.
- Venault A, Chang Y, Wang D-M, Bouyer D A Review on Polymeric Membranes and Hydrogels Prepared by Vapor induced Phase Separation Process. *Polym Rev* 53(4):568–626, **2013**.
- Figoli A, Marino T, Galiano F In: Figoli A, Cassano A, Basile A (eds) Membrane Technologies for Biorefining. Woodhead Publishing, Cambridge, 29–59, **2016**.
- Padaki M, Surya Murali R, Abdullah MS, Misdan N, Moslehiani A, Kassim MA, Hilal N, Ismail AF Membrane Technology Enhancement in oil–water Separation. A Review. *Desalination*, **357**:197–207, **2015**.
- Koros WJ, Ma YH, Shimidzu T Terminology for Membranes and Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl Chem*, **1996**.
- Saleh TA, Gupta VK Membrane Fouling and Strategies for Cleaning and Fouling Control. In: Saleh TA, Gupta VK (eds) Nanomaterial and Polymer Membranes. Elsevier, Amsterdam, 25–53, **2016**.
- Alvarado C, Farris K, Kilduff J Membrane Fouling, Modeling and Recent Developments for Mitigation. In: Hankins NP, Singh R (eds) Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment. Elsevier, Amsterdam, pp 433–462, **2016**.
- Guo W, Ngo H-H, Li J A Mini-review on Membrane Fouling. *Biores Technol* 122:27–34, **2012**.
- Iritani E A Review on Modeling of Pore-blocking Behaviors of Membranes During Pressurized Membrane Filtration. *Drying Technol* 31,146–162, **2013**.
- Castro-Muñoz R, Boczkaj G, Gontarek E, Cassano A, Fila V Membrane Technologies Assisting Plant-based and Agro Food by-products Processing: a Comprehensive Review. *Trends Food Sci Technol* 95:219–232, **2020**.
- Cassano A, Conidi C, Ruby-Figueroa R, Castro-Muñoz R Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-food by-products. *Int J Mol Sci*, **2018**.
- Pichardo-Romero DG-A, Garcia-Arce ZP, Zavala-Ramírez A, Castro-Muñoz R Current Advances in Biofouling Mitigation in Membranes for Water Treatment: an Overview. *Processes*, **8**, 182, **2020**.
- Wu, Zixuan, et al. Nanocelluloses Fine-tuned Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Enhanced Separation and Antifouling. *Carbohydrate Polymers* **323**, 121383, **2024**.
- Febriasari, A., Huriya, Ananto, A. H., Suhartini, M., & Kartohardjono, S., Polysulfone–polyvinyl Pyrrolidone Blend Polymer Composite Membranes for Batik Industrial Wastewater Treatment. *Membranes*, **11**(1), 66, **2021**.
- Wen, Xin, et al. Fabrication of an Antifouling PES Ultra-

filtration Membrane via Blending SPSF. *RSC Advances* 12.3, 1460-1470, **2022**.

26. Khan, Raja Muhammad Asif, et al. Ultrafiltration Polyanionic Poly (3-sulfopropyl methacrylate) Membranes With Enhanced Antifouling and Water flux. *Polymers for Advanced Technologies* 35, e6350, **2024**.

27. Yong, Ming, et al. Properties of Polyvinyl Chloride (PVC)

ultrafiltration Membrane Improved by Lignin: Hydrophilicity and Antifouling. *Journal of Membrane Science* 575:50-59, **2019**.

28. Khosroshahi, M. Monsefi, et al. Novel Polyvinyl Chloride ultrafiltration Membranes Blended with Amphiphilic Polyethylene Glycol-block-poly (1, 2-dichloroethylene) Copolymer for Oily Wastewater Treatment. *Journal of Water Process Engineering* 56, 104433, **2023**.



## واژه‌های کلیدی:

غشاهای پلیمری،  
ریزاستخراج فاز جامد،  
ریزاستخراج فاز مایع

# مروری بر کاربرد غشاهای متخلخل پلیمری به‌عنوان بستر جامد در فرایندهای ریزاستخراج

زهرا منصور لکوریج، میلاد غنی\*

مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

## چکیده ...

غشاهای پلیمری متخلخل به‌عنوان ماده‌ای چندمنظوره و کارآمد برای فرایندهای ریزاستخراج شناخته شده‌اند. این غشاها در فرایندهای تجزیه‌ای، هم به‌عنوان پشتیبان جامد و هم به‌عنوان محیط محافظ برای بهبود آماده‌سازی نمونه استفاده می‌شوند. انواع غشا از نظر ساختار و اندازه حفره‌ها به غشاهای متخلخل، غیرمتخلخل و حامل تقسیم می‌شوند. غشاهای متخلخل با تمیز دادن ذرات مختلف بر حسب اندازه‌شان می‌توانند باعث جداسازی اجزای مخلوط شوند. اندازه حفره‌ها و منافذ موجود در این نوع غشاها فاکتوری است که باعث تنوع آن‌ها شده و هر یک را برای جداسازی مولکول‌هایی مشخص مناسب می‌کند. غشاهای پلیمری متخلخل به‌دلیل مساحت سطح بزرگ و اندازه منافذ قابل کنترل، مزایای منحصر به فردی در روش‌های ریزاستخراج ارائه می‌دهند که اثر مزاحمت‌های ناشی از حضور مواد مختلف در بافت نمونه‌های پیچیده را حذف کرده و انتخاب‌پذیری را بهبود می‌بخشند. این مقاله به جنبه‌های کلیدی کاربرد غشاهای پلیمری متخلخل در ریزاستخراج فاز مایع و جامد می‌پردازد و چالش‌ها و پیشرفت‌های آن‌ها در تجزیه شیمیایی نمونه‌های غذایی، زیستی و محیطی را بررسی می‌کند. ارزیابی سبب‌بودن روش‌های استفاده‌شده برای سنتز آن‌ها و همچنین حلال‌های به کار رفته، از مواردی است که در غشاهای پلیمری متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

## ۱ مقدمه

انتقال مواد را بین دو بخش تنظیم می‌کند. انتقال غیرفعال توسط غشاهای، از طریق فرایند انتشار اتفاق می‌افتد و توسط اختلاف پتانسیل شیمیایی به دلیل غلظت، فشار یا تغییرات میدان الکتریکی هدایت می‌شود. از این رو، دو نوع غشا وجود دارد: غشاهای غیرمتخلخل که در ساختار خود منفذی ندارند و غشاهای متخلخل که دارای منافذ هستند [۴]. انتخاب غشای متخلخل پلیمری برای کار تجزیه‌ای، به دلیل تنوع زیاد غشاهای موجود با ویژگی‌های خاص بسیار مهم است. علاوه بر پایداری شیمیایی و مکانیکی و خواص نفوذپذیری مورد نظر، غشا باید تمایل پایینی به مولکول‌های جدا شده داشته باشد تا نفوذ گونه‌ها را تقویت کند. لازم است که به‌طور مختصر به پارامترهای کلیدی که بر ویژگی‌ها و عملکرد غشاهای تأثیر می‌گذارند و همچنین خواص پلیمرها و روش‌های تولید غشاهای پرداخته شود. همچنین از آنجایی که امروزه به پایداری فرایندهای مورد استفاده در فناوری شیمیایی بیشتر توجه می‌شود، ارزیابی سبب‌بودن تولید غشا نیز باید در نظر گرفته شود [۵].

## ۲-۱ ویژگی‌های غشای متخلخل

عوامل شکل‌شناسی غشا، مانند اندازه منافذ و پراکندگی منافذ، از عوامل مهمی هستند که تعیین‌کننده کاربردهای غشاهای هستند. اندازه‌ی حفره، عامل مهمی است که بر انتقال انتخابی مولکول‌ها از طریق غشا تأثیر می‌گذارد. این نکته، به قطر یا ابعاد منافذ درون ماده مربوط می‌شود. کنترل اندازه منافذ در دستیابی به استخراج انتخابی گونه‌های هدف، در حالی که ترکیبات مزاحم را حذف می‌کنند ضروری است [۶]. اگر غشا دارای پراکندگی منافذ تقریباً یکنواخت در کل غشا باشد، آن را غشای متقارن و اگر دارای پراکندگی منافذ به‌صورت پراکنده باشد، غشای نامتقارن نامیده می‌شود. ضخامت، عاملی کلیدی در فرایندهای غشایی است. زیرا بر انتخاب‌پذیری غشا و مقاومت آن در برابر جریان تأثیر می‌گذارد و نشان‌دهنده فاصله بین دو سطح (بالا و پایین) غشا است [۷].

## ۲-۱-۱ عوامل عملکرد و پایداری

به‌طور کلی، غشاهای متخلخل به‌عنوان بستر مکانیکی و به‌منظور تثبیت اجزای مایع به کار می‌روند و باید از نظر شیمیایی و حرارتی بی‌اثر باشند تا در طول استفاده، دچار آسیب و تخریب نشوند. پایداری شیمیایی به توانایی غشا در حفظ ساختار و خواص خود در مواجهه با مواد شیمیایی یا محیط‌های شیمیایی و پایداری حرارتی به توانایی غشا در تحمل نوسانات دما بدون تخریب شدن اشاره دارد. همچنین، ویژگی‌های سطحی غشا در

میکروپلاستیک‌ها غشاهای جایگاه مهمی در فناوری شیمیایی پیدا کرده‌اند و در زمینه‌های متنوعی از جمله تیخیر، صافش، استخراج و غیره به کار می‌روند. در تجزیه شیمیایی، خواص غشاهای، استفاده از آن‌ها به‌عنوان ماده‌ای برای جداسازی بر مبنای اندازه را تسهیل می‌کند تا مولکول‌های بزرگ که در تعیین گونه‌ی هدف اختلال ایجاد می‌کنند، حذف شوند. جداسازی با غشاهای می‌تواند در دماهای پایین و با مصرف انرژی کم‌تر نسبت به سایر روش‌های جداسازی حرارتی انجام شود. علاوه بر این، غشاهای اجازه می‌دهند که فرایندهای جداسازی و پیش‌تخلیظ به‌طور هم‌زمان انجام شوند [۱]. همچنین، در برخی موارد، به‌منظور بهبود انتخاب‌پذیری و حساسیت تجزیه‌ای، استخراج مجدد انجام می‌شود. از سوی دیگر، استفاده از غشاهای در آماده‌سازی نمونه، باعث شده که به سانتریفیوژ یا صافش قبل از آزمون، نیازی وجود نداشته باشد. به‌علت وجود طیف وسیعی از مواد غشایی با مورفولوژی‌های مختلف، خواص و ساختارهای فردی، روش‌های ریزاستخراج مبتنی بر غشا برای تعیین گونه‌های هدف با خواص مختلف در نمونه‌های صنعتی، محیطی، زیستی یا غذایی گسترش یافته‌اند. مفهوم شیمی سبز، توسعه غشاهای مبتنی بر ترکیبات طبیعی مانند آگارز و کیتوسان را بهبود می‌بخشد که منجر به تولید غشاهای و بهبود پایداری تجزیه‌ای آن‌ها می‌شود [۲]. با این حال، تا امروز به‌طور معمول مواد پلیمری برای ساخت غشاهای استفاده می‌شوند، زیرا تعداد زیادی از پلیمرها در دسترس هستند. بنابراین، می‌توان پلیمر مناسبی برای جداسازی انتخاب کرد. هدف اصلی این مقاله، بررسی کاربرد غشاهای متخلخل پلیمری در ریزاستخراج فاز مایع و جامد است. حالت‌های غشا (دو یا سه فازی)، پیکربندی‌ها (غشاهای ورقه‌ای، الیاف توخالی و غشاهای کیسه‌ای) و روش‌هایی برای تسریع فرایند از جمله ریزاستخراج الکتروغشایی (EME) و ریزاستخراج فاز مایع غشای هم‌زن (SM-LPME) نیز مورد بررسی قرار می‌گیرند. یکی دیگر از موضوعات مورد بحث، کاربرد روش‌های ریزاستخراج مبتنی بر غشا در تجزیه و تحلیل نمونه‌های محیطی، غذایی و زیستی است. در نهایت، مزایا و معایب غشاهای متخلخل پلیمری به‌طور انتقادی ارزیابی می‌شوند [۳].

## ۲ غشای متخلخل پلیمری: اصول کلی، ویژگی، سنتز و ارزیابی سبب‌بودن آن‌ها

به‌طور کلی، غشا را می‌توان به‌عنوان فاز میانی بین دو فاز مجاور در نظر گرفت که به‌عنوان مانع انتخاب‌پذیر عمل می‌کند و

چرخش مذاب و کشش سرد، فرایندی است که شامل دو مرحله اصلی است: ابتدا رزین پلیمری ذوب شده و سپس در مرحله بعدی جداسازی از طریق نخ‌ریسی برای تشکیل الیاف انجام می‌شود که به سرعت سرد شده تا به جامد تبدیل شوند. برق‌ریسی روشی برای تولید مواد مبتنی بر پلیمر است که در آن محلول پلیمری یا مذاب از طریق افشانک یا سوزن ظریف در حالی که در میدان الکتریکی بین افشانک و سطح جمع‌کننده قرار می‌گیرد، اعمال می‌شود. در ادامه مسیر، فیلم یا غشای پلیمری تحت تابش قرار می‌گیرد تا با استفاده از تابش با انرژی بالا، مسیرهایی را ایجاد کند. تف‌جوشی یا سینترینگ فرایندی است که در آن ذرات جامد هنگامی که در معرض دماهای بالا، زیر نقطه‌ی ذوب خود قرار می‌گیرند، توسط انتشار اتمی با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند. در قالب‌گیری نرم، ماده، معمولاً پلیمر یا بستر نرم، بر روی سطح قالب با فشار کنترل‌شده فشرده می‌شود. با وارد کردن فشار، ماده با ویژگی‌های قالب تطبیق می‌یابد و الگو یا ساختار خاص خود را می‌گیرد. از قالب‌گیری میکرو یا میکرومولدینگ برای جداسازی فاز از فرایند جداسازی فازی پلیمرها برای تولید ریز ساختارهای پیچیده استفاده می‌شود. کاربرد روش‌های چاپ سه‌بعدی در ساخت غشاهای پلیمری متخلخل شامل استفاده از روش‌های افزایش تولید برای ساخت سازه‌های متناسب با تخلخل کنترل‌شده است. از طریق روش‌هایی مانند مدل‌سازی رسوب ذوب‌شده، لیتوگرافی فضاویژه و چاپ سه‌بعدی، امکان رسوب‌گذاری لایه‌به‌لایه مواد پلیمری و در نتیجه ایجاد ساختارهای متخلخل پیچیده و قابل تنظیم امکان‌پذیر می‌شود [۱۱].

### ۲-۳ پلیمرهای مورد استفاده برای سنتز غشا

انواع مختلفی از غشاهای پلیمری متخلخل در فرایندهای تجزیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بررسی‌های انجام‌شده چندین ماده پلیمری مورد استفاده برای ساخت غشا را مورد بحث قرار خواهیم داد. یکی از مواد پلیمری که در ساخت غشاها استفاده می‌شود، PP است. PP در دو نوع وجود دارد: پلیمر آمورف خالص (آتاکتیک) و نیمه‌بلوری (آتاکتیک، ایزوتاکتیک یا سیندیوتاکتیک). PP ایزوتاکتیک مقاومت فوق‌العاده‌ای در حلال نشان می‌دهد و در دمای بالای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، می‌توان آن را در حلال‌هایی مانند ۲،۱،۴-تری‌کلروبنزن، هیدروکربن‌های هالوژن‌دار، کتون‌های آلیفاتیک و زایلن حل کرد. همان‌طور که گفته شد، روش‌های مختلفی برای تولید مواد پلیمری استفاده می‌شود. PVDF پلیمر فلئوئوردار گرمانرمی با درجه تبلور نسبتاً بالایی است. در مقایسه با سایر

انتخاب حلال استخراج مؤثر است [۸]. برای غشاهای متخلخل آب‌گریز، می‌توان از حلال‌های آلی غیرقطبی استفاده کرد. در غیر این صورت، باید از غشاهای آب‌دوست برای اطمینان از سازگاری با حلال‌های آب‌دوست استفاده شود. کیتوسان، استات سلولز و غشاهای سلولزی بازسازی‌شده برای جداسازی ترکیبات یونی یا قطبی از محلول‌های آبی و آلی بسیار مناسب هستند. در مقابل، غشاهای آب‌گریز مانند پلی‌تترافلوروئوتیلن (PTFE)، پلی‌پروپیلن (PP) یا پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) در شرایطی که حلال‌های غیرقطبی وجود دارند، استفاده می‌شوند. استفاده از غشاهایی که تغییر آن‌ها آسان است و شامل جنبه‌هایی مانند انعطاف‌پذیری، استحکام یا سهولت در خم‌شدن هستند، انجام آزمایش را تسهیل می‌کنند. به گونه‌ای که در طول فرایند استخراج، عملکرد خوبی خواهند داشت. توانایی تثبیت غشا با گرما، ادغام آن را با سایر مواد در روش‌های آزمایشی به ویژه زمانی که غشا باید به ساختارها یا دستگاه‌های پشتیبان متصل شود، تسهیل می‌کند [۹].

### ۲-۲ ساخت غشای متخلخل پلیمری

غشاهای پلیمری معمولاً به دو روش تولید می‌شوند: یک روش شامل واکنش‌های شیمیایی مانند پلیمری‌شدن یا عامل‌دار شدن است، در حالی که در روش غیرشیمیایی، پلیمرها در حلال‌های آلی حل می‌شوند و سپس از طریق ریختن محلول و معکوس‌سازی فاز/تبخیر حلال تولید می‌شوند. جداسازی فاز ناشی از حلال، روشی است که به‌عنوان فاز معکوس مرطوب شناخته می‌شود [۱۰]. در این حالت، فیلمی از محلول پلیمری در ظرف غیر حلال، غوطه‌ور می‌شود که جداسازی فاز فیلم به فاز غنی از پلیمر - که به‌عنوان ماتریس غشا عمل می‌کند و فاز عاری از پلیمر که باعث تشکیل منافذ غشا می‌شود را در پی دارد. در جداسازی فاز ناشی از بخار، وارد کردن بخار به محلول پلیمری منجر به جداسازی فاز می‌شود. وقتی که بخار اضافه شود، تعادل بین حلال و غیرحلال را تغییر می‌دهد و در نتیجه جداسازی فاز و تبخیر حلال منجر به تشکیل ساختار متخلخل می‌شود. جداسازی فاز القاشده با حرارت به تغییرات دما برای ایجاد جداسازی فاز در محلول پلیمری متکی است. با تنظیم دما، حلالیت پلیمر در حلال تغییر می‌کند و منجر به جداسازی فاز و تشکیل ساختار متخلخل می‌شود. در جداسازی فاز القاشده با تبخیر حلال، حلال در محلول پلیمری تبخیر شده و جداسازی فاز صورت می‌گیرد. هنگامی که حلال تبخیر می‌شود، جداسازی فاز شروع شده و موجب می‌شود که پلیمر، ساختار متخلخلی را تشکیل دهد.

جهانی کمک می‌کند. در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از این حلال‌های سازگار با محیط‌زیست روی کار آمده است، که از بین آن‌ها می‌توان دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، دی‌متیل ایزوسورباید (DMI) و همچنین حلال اوتکتیک عمیق (DES) را نام برد [۱۴]. استفاده از حلال‌های سبز گزینه جالبی برای بهبود پایداری به شمار می‌رود. با این حال، نگرانی مهم که هنوز به آن پرداخته نشده است، شامل پیامدهای زیست‌محیطی مرتبط با تولید این حلال‌ها است. از سوی دیگر، خصوصیات غشاهای پلیمری متخلخل باید در نظر گرفته شوند، زیرا این غشا می‌تواند به‌عنوان ماده پشتیبان یا محافظ عمل کند که نه تنها بر جداسازی نمونه‌ها تأثیر می‌گذارد، بلکه بر قابلیت تکرارپذیری تجزیه شیمیایی به‌طور کلی نیز تأثیر دارد. ارزیابی سبزی بودن تولید غشاهای پلیمری متخلخل بر اهمیت پایداری در انتخاب مواد و فرایندها تأکید می‌کند [۱۵].

### ۳ ریزاستخراج فاز مایع مبتنی بر غشای متخلخل پلیمری

آماده‌سازی نمونه با ریزاستخراج فاز مایع مبتنی بر غشا، گزینه‌ای امیدوارکننده برای کوچک‌سازی آزمون شیمیایی، جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌ها و همچنین حذف اثرات بافت نمونه است. در این روش، حلال آلی در منافذ غشای متخلخل پلیمری تثبیت می‌شود. غشا به‌عنوان ماده پشتیبان نقش فعالی در فرایند جداسازی بازی نمی‌کند، اما به‌عنوان تکیه‌گاه ساختاری برای حلال آلی مورد استفاده به‌عنوان فاز استخراج‌کننده عمل می‌کند. با این حال، غشا همچنین توانایی جداسازی مولکول‌های زیستی بزرگ موجود در بافت نمونه، مانند پروتئین‌ها را بر اساس اندازه فراهم می‌کند. در هر موردی که غشا با حلال آلی آغشته شده باشد، به آن غشای مایع پشتیبانی‌شده (SLM) گفته می‌شود. حلال آلی در SLM توسط نیروهای موینه در منافذ غشای متخلخل آب‌گریز (بستر جامد) نگه‌داری می‌شود، در حالی که خواص انتقال غشا توسط خواص حلال آلی خاص تعیین می‌شود. در MB-LPME، غشاها می‌توانند در دو حالت مختلف دو فازی و سه‌فازی بسته به تعداد فازهای درگیر استفاده شوند (شکل ۱) [۱۶].

### ۳-۱ حالت‌ها و پیکربندی‌های ریزاستخراج فاز مایع مبتنی

#### بر غشا

حالت دو فازی، استخراج مایع-مایع غشای متخلخل نیز نامیده می‌شود و شامل استفاده از غشای آب‌گریز متخلخل آغشته به حلال استخراج آب‌گریز است و به‌عنوان SLM عمل می‌کند. این غشا دو فاز دهنده (فاز آبی) و پذیرنده (فاز آلی) را از هم

پلیمرهای تجاری موجود، PVDF برخی خواص منحصربه‌فرد از جمله مقاومت مکانیکی برتر، پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی و ویژگی‌های آب‌گریز را نشان می‌دهد. PVDF در برخی از حلال‌های رایج مانند N,N-دی‌متیل‌استامید، دی‌متیل‌فرمامید و N-متیل-۲-پیرولیدون محلول است. PTFE با استحکام بالا، بی‌اثری شیمیایی و آب‌گریزی بالا شناخته می‌شود که این ویژگی‌ها به عوامل متعددی از جمله الکترونگاتیوی بالا، قطبش‌پذیری کم اتم فلور و شعاع واندروالس کوچک بستگی دارد [۱۲]. PTFE استاندارد، وزن مولکولی بالایی دارد که دلیل اصلی گرانبوی بسیار بالا و خاصیت منحصربه‌فرد آن در ذوب‌نشدن مواد است. همچنین، دارای ساختار بلوری منحصربه‌فرد است که جزو مقاوم‌ترین پلیمرها از نظر شیمیایی در بین گرمانرم‌ها به شمار می‌رود. علاوه بر این، PTFE خواص استثنایی مانند ویژگی‌های نوری عالی و ثابت دی‌الکتریک پایین را نشان می‌دهد. اما استحکام مکانیکی محدودی دارد. پلی‌سولفون (PS) نوعی پلیمر گرمانرم است که اغلب در ساخت غشاهای پلیمری متخلخل استفاده می‌شود. PS پایداری حرارتی خوبی دارد و آن را برای کاربردهایی که ممکن است غشا در معرض دماهای بالا قرار گیرد مناسب می‌سازد. این پلیمر، عموماً آمورف است، به این معنی که فاقد ساختار بلوری منظم و تکرار شونده بوده و ذاتاً آب‌گریز است. از جمله پلیمرهایی که از منابع طبیعی برای تولید غشا به‌دست می‌آید می‌توان سلولز، کیتوسان و آگارز را نام برد [۱۳].

### ۲-۴ ارزیابی سبزی بودن

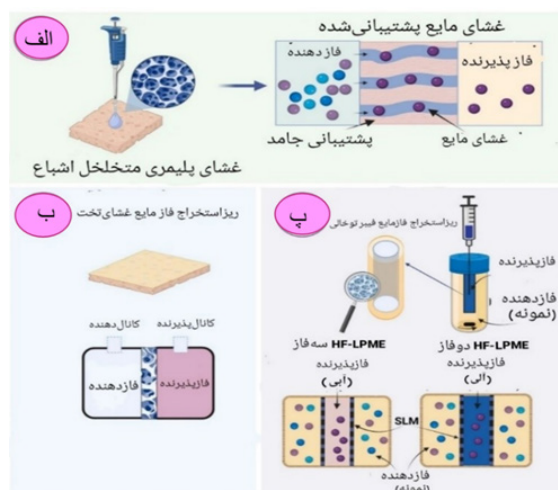
پنج راهبرد برای افزایش پایداری غشا، عمدتاً از طریق جایگزینی پلیمرهای مبتنی بر نفت غیرقابل تجزیه با جایگزین‌های مبتنی بر مواد زیست‌تخریب‌پذیر مانند پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، پیشنهاد شده‌اند. استفاده از حلال‌های دوست‌دار محیط‌زیست برای جایگزینی با حلال‌های معمولی مضر در تولید غشا که در مقررات ثبت، ارزیابی و مجوز مواد شیمیایی آمده است، حیاتی است. مرحله بعدی شامل بهینه‌سازی مراحل تولید با استفاده از روش‌های ساده‌تر مانند مخلوط کردن غشا و پوشش فیزیکی سطح، نسبت به فرایندهای شیمیایی پیچیده است. انتخاب حلال‌های سبز، جایگزین راهبردی مؤثر برای بهبود پایداری است. حلال‌های سنتی به‌علت ویژگی‌های مختلفی مانند غیر قابل تجزیه بودن، قابل اشتعال بودن، فراریت بالا، سمیت و غیرقابل تجدید بودن مضر شناخته می‌شوند. بنابراین، تقاضا سمت جایگزینی آن‌ها با حلال‌های سبز و ایمن برای محیط‌زیست رفته است که به رفع نگرانی‌ها در مورد سهم آن‌ها در گرمایش

پذیرنده استفاده می‌شوند. با این حال، در برخی موارد، متانول یا استونیتریل و همچنین DESها برای این منظور پیشنهاد شده‌اند. این حالت عمدتاً برای ترکیبات آب‌گریز اما یونیزه‌شونده استفاده می‌شود، زیرا استخراج به دلیل اختلاف pH ایجاد شده در هر دو طرف غشا انجام می‌شود. انتخاب صحیح مقدار pH فاز دهنده و پذیرنده برای تعیین گونه‌های اسیدی و بازی به خوبی در بررسی‌ها توضیح داده شده است [۱۸].

در MB-LPME، غشاها را می‌توان به‌عنوان غشای ورقه‌ای تخت (ریز استخراج فاز مایع غشای تخت، FM-LPME) یا به‌عنوان غشای لیفچه‌ای توخالی (ریز استخراج فاز مایع لیفچه‌ای توخالی، HF-LPME) پیکربندی کرد. در روش اول، غشای صاف بین محلول‌های دهنده و گیرنده و گیرنده در ماژول ساخته‌شده مخصوص قرار می‌گیرد (شکل ۱-ب). در این حالت، محلول‌های دهنده و گیرنده می‌توانند در حالت جریان از طریق مجاری U شکل یا مارپیچی قرار بگیرند. همچنین می‌توان از ماژول‌های تک‌مجاری استفاده کرد یا استخراج مستقیم را در غشای تخت انجام داد و سپس نمونه را شستشو داد. در مورد پیکربندی لیفچه‌ای توخالی، غشا به شکل مویرگ توخالی به نوک سوزن میکروسرنج متصل می‌شود (شکل ۱-پ). سپس حجم مورد نیاز حلال استخراج شده خارج شده، منافذ غشا خیس می‌شوند و در حفره مویرگ قرار می‌گیرد؛ یا غشا ابتدا آغشته می‌شود و سپس فاز آبی به لیفچه وارد می‌شود تا اختلاف pH ایجاد کند. اجرای حالت سه‌فازی این پیکربندی برای اجرای روش MB-LPME ترجیح داده می‌شود زیرا دارای ویژگی‌های مفیدی مانند خودپشتیبانی، انعطاف‌پذیری خوب و مساحت سطح بزرگ است. عملکرد روش HF-LPME معمولاً با ضریب پیش‌تغلیظ تعریف می‌شود [۱۹].

### ۲-۳ رویکردهای بهبود ظرفیت نمونه‌برداری

نرخ استخراج در MB-LPME به واسطه انتقال مبتنی بر انتشار محدود می‌شود که باعث کاهش سرعت استخراج و در نتیجه منجر به کاهش ظرفیت نمونه‌برداری می‌شود. آماده‌سازی نمونه معمولاً بیش از ۲۰ دقیقه طول می‌کشد. برای تسریع سرعت استخراج، دو رویکرد پیشنهاد شده است: ریز استخراج الکتروغشایی (EME) که مبتنی بر اعمال میدان الکتریکی خارجی است و ریز استخراج فاز مایع غشایی (SM-LPME) که مبتنی بر کاربرد همزن داخلی است. ایده اصلی EME در سال ۲۰۰۶ توسط پدرسن-بجرگارد و راسموسن ارائه شد و تمرکز آن بر استفاده از دو الکترود متصل به منبع تغذیه خارجی برای تولید پتانسیل الکتریکی در سراسر SLM است. نیروی محرکه



شکل ۱ ریز استخراج فاز مایع مبتنی بر غشا: غشای متخلخل پلیمری اشباع (الف). ریز استخراج فاز مایع غشایی تخت (ب) و ریز استخراج فاز مایع الیاف توخالی (پ)

جدا می‌کند. در حالت دوفازی، غشا با همان حلال آلی که فاز پذیرنده است، آغشته می‌شود. فرایند استخراج در سامانه دو فازی، از طریق توزیع گونه‌های هدف از نمونه به حلال آلی واقع در منافذ غشا و سپس انتشار از طریق غشا به فاز پذیرنده آلی انجام می‌شود. بازده استخراج نمونه به فاز پذیرنده به ضریب توزیع آن بستگی دارد. بنابراین، این حالت برای ترکیبات با ضریب توزیع زیاد در فاز آلی مناسب است. به‌طور معمول، تنها چند میکرولیتر حلال آلی برای اشباع غشا مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجایی که هیچ تماس فیزیکی بین حلال آلی و نمونه آبی وجود ندارد، فاز آلی در محلول آبی پراکنده نمی‌شود. بنابراین، امولسیون تشکیل نشده و سامانه استخراج نیازی به سانتیفیوژ ندارد. حالت دوفازی عمدتاً برای استخراج ترکیبات آب‌گریز استفاده می‌شود [۱۷].

حالت سه‌فازی همچنین به‌عنوان استخراج مایع-مایع با غشای مایع پشتیبانی‌شده شناخته می‌شود و فرض می‌کند که دو فاز (دهنده و پذیرنده) توسط غشای متخلخل که با فاز حلال آلی (استخراج‌کننده) آغشته شده است، از هم جدا شده‌اند و این فازها با یکدیگر نامحلول هستند. در اینجا، فرایند استخراج با توزیع نمونه‌ها از نمونه‌ها به داخل غشای آغشته به حلال آلی و سپس با نفوذ از طریق غشا، یونیزه شده و نفوذ به محلول پذیرنده انجام می‌شود. در این حالت، نیروی محرکه برای فرایند استخراج توسط مقدار pKa نمونه و ترکیب محلول‌های دهنده و پذیرنده تعیین می‌شود. به‌طور کلی، چنین سامانه‌ای برای جداسازی ترکیباتی که قابلیت یونیزه شدن دارند، به کار می‌رود. معمولاً، محلول‌های آبی اسیدها، بازها یا محلول‌های بافر به‌عنوان فازهای

نرمال‌هگزان و غیره استفاده کرده است. حلال‌ها می‌توانند با سوانگاری مایع (LC) و سوانگاری گازی (GC) سازگار باشند و مرحله تغییر حلال را با خشک کردن و بازسازی حذف کنند. با این حال، حلال‌های مورد استفاده در حالت دو فازی به‌عنوان فاز پذیرنده معمولاً غیر قطبی هستند که با GC سازگار هستند، در حالی که حلال‌هایی که به‌عنوان فاز پذیرنده در حالت سه‌فازی استفاده می‌شوند معمولاً آبی هستند و با LC سازگارتر هستند. برای بهبود فرایند استخراج، قدرت یونی را می‌توان با افزودن الکترولیت‌ها افزایش داد. pH نیز عاملی حیاتی است که باید دقیقاً در حالت سه‌فازی MB-LPME و در طول ریزاستخراج الکتروغشایی کنترل شود [۲۱].

#### ۴ غشای متخلخل پلیمری به‌عنوان ماده محافظ

غشای متخلخل می‌تواند به‌عنوان ماده محافظ برای جذب یا نمونه استفاده شود. در این حالت، غشای متخلخل نیز به‌عنوان مانع در فرایند استخراج شرکت می‌کند، اما نیازی به آغشته کردن غشا با حلال‌های آلی نیست. در مقایسه با استخراج فاز مایع، متداول‌ترین پیکربندی، غشای کیسه‌ای شکل است. شروع استفاده از کیسه‌های غشایی برای اهداف استخراج به سال ۲۰۰۶ برمی‌گردد که بشیر و همکاران این مفهوم را معرفی کردند و تهیه کیسه‌ای متشکل از غشای PP متخلخل را توصیف کردند که با چند میکروگرم جذب پر شده و در نمونه لجن فاضلاب غوطه‌ور شد تا سموم ارگانوفسفره استخراج شوند. توسعه غشاهای کیسه‌ای شکل نشان می‌دهد که می‌توان مقادیر کمی از نمونه‌ها را به جای جذب‌ها در چنین کیسه‌ای قرار داد. کیسه را می‌توان در حلال یا محلول غوطه‌ور کرد تا امکان استخراج گونه‌ها فراهم شود. حالت ممکن دیگر غشای مخروطی شکل است که در آن فقط بالای غشا نیاز به آب‌بندی دارد [۲۲].

#### ۴-۱ ریزاستخراج فاز جامد محافظت‌شده با غشای متخلخل

ریزاستخراج فاز جامد محافظت‌شده با غشا ( $\mu$ -SPE) بر اساس قرارگیری مقدار بسیار کمی جذب (چند میلی‌گرم) در غشای متخلخل است که لبه‌های آن برای تولید کیسه  $\mu$ -SPE با حرارت مهر و موم شده است (شکل ۲-الف). این نوع آماده‌سازی نمونه برای بافت‌های بسیار پیچیده یا نمونه‌هایی که حاوی مولکول‌هایی هستند که بر کارایی فرایند استخراج تأثیر می‌گذارند، مناسب است.  $\mu$ -SPE برای اولین بار به‌عنوان جایگزینی برای SPE چندمرحله‌ای معرفی شد. به‌طور کلی کیسه حاوی جذب پس از مهر و موم شدن در حلال مناسب تحت فراصوت شسته و آماده می‌شود. سپس می‌توان آن را تا استفاده بعدی در همان حلال

در این روش ولتاژ اعمالی به الکترودها است. برای تولید میدان الکتریکی، یک الکتروده در فاز دهنده و دیگری در فاز گیرنده قرار می‌گیرد که جهت و بزرگی میدان الکتریکی بر گزینش پذیری استخراج تأثیر می‌گذارد. در این حالت، گونه‌های بازی و اسیدی به‌صورت یونی از محلول دهنده به محلول گیرنده از طریق SLM استخراج می‌شوند. این فرایند شامل ایجاد میدان الکتریکی و تقسیم الکترون‌ها بوده که در نتیجه با مهاجرت آن‌ها مولکول‌های گونه‌های مورد نظر باردار می‌شوند. عامل کلیدی در اینجا pH محلول دهنده و پذیرنده است، زیرا بر وضعیت تفکیک گونه و در نتیجه توانایی آن برای استخراج به محلول پذیرنده تأثیر می‌گذارد. عوامل دیگری که بر گزینش پذیری فرایند استخراج تأثیر می‌گذارند، جهت میدان الکتریکی، بزرگی میدان الکتریکی، ترکیب شیمیایی و مورفولوژی غشا و حلال آلی مورد استفاده برای اشباع غشا است. سرعت استخراج می‌تواند با استفاده از دستگاه هم‌زن تسهیل شود. SM-LPME روشی است که در گروه تحقیقاتی والکارسل در سال ۲۰۱۱ پیشنهاد شد و مزایای ریزاستخراج فاز مایع و هم‌زدن را در یک دستگاه ترکیب می‌کند و امکان جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌ها را به روشی ساده و کارآمد فراهم می‌آورد. استخراج گونه‌ها و چرخش غشا در محلول نمونه حجیم توسط استخراج ویژه انجام می‌شود که دارای محفظه داخلی برای فاز پذیرنده و هم‌زن، معمولاً میله‌ای فلزی است که دستگاه را تحت تأثیر میدان مغناطیسی خارجی به حرکت در می‌آورد. انتقال جرم گونه‌ها از فاز دهنده به فاز پذیرنده توسط انتشار غیرفعال هدایت می‌شود. علاوه بر این، SM-LPME برای تحلیل نمونه‌های جامد نیز استفاده شده است. در این حالت، فاز دهنده با حلال آلی مناسب پر می‌شود که در آن نمونه جامد پراکنده شده و محلول آبی مناسب به‌عنوان فاز پذیرنده به کار می‌رود. همچنین، تحریک الکتروشیمیایی با ولتاژ پایین در SM-LPME برای بهبود جداسازی گونه‌ی هدف اعمال شده است [۲۰].

غشاهای متخلخل پلیمری پتانسیل زیادی برای استخراج فاز مایع دارند. مهمترین عواملی که برای ایجاد جداسازی موثر گونه‌ی هدف باید در نظر گرفته شوند، خواص غشا و نوع حلال مورد استفاده برای تشکیل SLM است. از یک طرف، اندازه منافذ غشا، اثر بافت را از بین می‌برد. از طرف دیگر، بر حجم حلالی که می‌تواند برای آغشته کردن غشا استفاده شود، تأثیر می‌گذارد. نوع حلال تأثیر عمده‌ای بر توزیع گونه‌ها دارد. بنابراین ترجیح داده می‌شود از حلالی استفاده شود که گونه‌ها دارای ضریب توزیع بالایی باشند. تاکنون، MB-LPME از ۱-اکتانول، سیکلوهگزان، تولوئن و ۲-نیتروفنیل اکتیل‌تر،

مس (II) ایزونیکوتینات، کربن فعال، اکسیدگرافن، یا پلی (متاکریلیک اسیداتیلن گلیکول دی متاکریلات)، C18 معمولی، نانولوله‌های کربنی چندجداره و همچنین مواد جاذب سل-ژل به‌عنوان جاذب طبیعی، در کیسه/پاکت غشایی متخلخل محصور شده‌اند. غشای مورد استفاده در  $\mu$ -SPE باید مقاومت شیمیایی خوبی نسبت به بافت نمونه و محیط حلال داشته باشد و انعطاف‌پذیر باشد، زیرا سختی غشا در طول استخراج یا جذب می‌تواند منجر به شکستگی شود. به این دلایل، غشاهای PP بیشتر در  $\mu$ -SPE مورد استفاده قرار می‌گیرند [24].

#### ۴-۲ نمونه‌های پر شده با غشای متخلخل

روش نمونه‌های پر شده با غشای متخلخل (PMS) به‌عنوان حالت اصلاح‌شده  $\mu$ -SPE توسعه داده شده است و استخراج مستقیم نمونه‌ها از نمونه‌های جامد (خاک) به حلال انتخابی را بیان می‌کند. در این روش، جاذب در داخل کیسه غشایی محصور نمی‌شود و اصطلاح  $\mu$ -SPE را نامناسب می‌کند که بعداً به اختصار UASE-PMS (استخراج نمونه‌های پر شده با غشای متخلخل به کمک امواج فراصوت) نامیده شد. در این حالت، کیسه غشایی با نمونه جامد پر شده و در حلال غوطه‌ور گشت که به‌عنوان حلال استخراج عمل می‌کرد. استفاده از فراصوت، فرایند استخراج را تسریع کرد و در نهایت منجر به نفوذ گونه‌ها از طریق غشا و حضور آن‌ها در حلال شد. در این روش، هیچ پیش‌تغلیظی صورت نمی‌گیرد، اما گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد و در بیشتر موارد نیازی به صافش یا سانتریفیوژ نیست [25].

#### ۵ نتیجه‌گیری

استفاده از غشاهای متخلخل پلیمری در ریزاستخراج، نویدهای زیادی داشته است. این غشاها سطح بزرگ و اندازه منافذ کنترل‌شده را فراهم و امکان انتقال جرم موثر گونه‌ها را فراهم می‌کنند و در عین حال تداخل اجزای بافت را به حداقل می‌رسانند. انتخاب مواد غشایی را می‌توان برای کاربردهای خاص تنظیم کرد و از سازگاری با بافت نمونه و گونه‌های هدف اطمینان حاصل کرد. استفاده از غشاها، حساسیت، گزینش‌پذیری و سهولت کار را افزایش می‌دهد و آن‌ها را به ابزارهای ارزشمندی در شیمی تجزیه تبدیل می‌کند.



شکل ۲ غشای متخلخل پلیمری به‌عنوان ماده محافظ و کاربرد آن در ریزاستخراج فاز جامد محافظت‌شده با غشای متخلخل (الف) و نمونه‌های جامد پر شده با غشای متخلخل (ب).

ذخیره کرد. برای استخراج، کیسه  $\mu$ -SPE از حلال خارج شده و خشک می‌شود. سپس کیسه در محلول نمونه قرار می‌گیرد و با سرعت معینی برای دوره زمانی بهینه می‌چرخد یا هم زده می‌شود تا جاذب گونه‌ها را از طریق غشا به داخل جاذب در دستگاه  $\mu$ -SPE فراهم کند. پس از استخراج، کیسه از محلول نمونه خارج شده، با آب خالص شسته شده و خشک می‌شود. سپس کیسه با گونه‌های جذب‌شده به ظرفی منتقل شده و با افزودن مقدار کمی حلال مناسب، گونه‌ها را استخراج کند. این جداسازی معمولاً تحت فراصوت صورت می‌گیرد. در نهایت، ماده استخراج شده برای تعیین گونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مزیت اصلی  $\mu$ -SPE انجام فرایند استخراج، خالص‌سازی و پیش‌تغلیظ گونه‌های هدف در یک مرحله است. از آنجایی که غشای متخلخل از جاذب محافظت می‌کند، نیازی به خالص‌سازی بیشتر ماده استخراج‌شده نیست. علاوه بر این، مانند SPE سنتی، در  $\mu$ -SPE دومرحله‌ای جذب و واجذبی وجود دارد. اما مقدار جاذب، حجم حلال واجذبی و کل زمان مورد نیاز کمتر است. همچنین، این روش، آسان، پایدار، بادوام، قابل حمل و مقرون‌به‌صرفه است [23].

انتخاب جاذب در درجه اول به خواص گونه‌ی استخراج‌شده بستگی دارد. تا به امروز، انواع جاذب‌ها در  $\mu$ -SPE برای استخراج طیف وسیعی از ترکیبات هدف به کار رفته است. جاذب‌های مناسب برای  $\mu$ -SPE باید مساحت سطح بزرگی ایجاد کنند. علاوه بر این، جاذب‌های  $\mu$ -SPE نباید به غشای متخلخل استفاده‌شده بچسبند. جاذب‌های چسبنده می‌توانند در فرایند آب‌بندی حرارتی پس از قرارگیری اختلال ایجاد کنند. چنین جاذب‌هایی باعث باز شدن کیسه در هنگام هم‌زدن در طول فرایند استخراج می‌شوند. جاذب‌های مختلف، از جمله





## مراجع

- Ulbricht M., Advanced Functional Polymer Membranes, *Polymer*, 47, 2217-2262, **2006**.
- Almeida M.I.G., Cattrall R.W., Kolev S.D., Polymer Inclusion Membranes (PIMs) in Chemical Analysis-a Review, *Analytica Chimica Acta*, 987, 1-14, **2017**.
- Rabiee N., Sharma R., Foorginezhad S., Jouyandeh M., Asadnia M., Rabiee M., Saeb M.R., Green and Sustainable Membranes: A Review, *Environmental Research*, 231, 116133, **2023**.
- Ulbricht M., Membrane Separations Using Molecularly Imprinted Polymers, *Journal of Chromatography B*, 804, 113-125, **2004**.
- Valappil R.S.K., Ghasem N., Al-Marzouqi M., Current and Future Trends in Polymer Membrane-based Gas Separation Technology: A Comprehensive Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 103-129, **2021**.
- Abdelrasoul A., Doan H., Lohi A., Cheng C.H., Morphology Control of Polysulfone Membranes in Filtration Processes: A Critical Review, *ChemBioEng Reviews*, 2, 22-43, **2015**.
- Tanis-Kanbur M.B., Peinador R.I., Calvo J.I., Hernández A., Chew, J.W., Porosimetric Membrane Characterization Techniques: A Review, *Journal of Membrane Science*, 619, 118750, **2021**.
- Sheng Z., Zhang J., Liu J., Zhang Y., Chen X., Hou X., Liquid-based Porous Membranes, *Chemical Society Reviews*, 49, 7907-7928, **2020**.
- Sajid M., Woźniak M.K., Płotka-Wasyłka J., Ultrasound-assisted Solvent Extraction Of Porous Membrane Packed Solid Samples: A New Approach for Extraction of Target Analytes from Solid Samples, *Microchemical Journal*, 144, 117-123, **2019**.
- Pendergast M.M., Hoek E.M., A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies, *Energy & Environmental Science*, 4, 1946-1971, **2011**.
- Tan X., Rodrigue D., A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (vinylidene fluoride), *Polymers*, 11, 1160, **2019**.
- Artusio F., Castellví A., Sacristán A., Pisano R., Gavira J.A., Agarose Gel as a Medium for Growing and Tailoring Protein Crystals, *Crystal Growth & Design*, 20, 5564-5571, **2020**.
- Tabani H., Alexovič M., Sabo J., Payán M.R., An Overview on the Recent Applications of Agarose as a Green Biopolymer in Micro-extraction-based Sample Preparation Techniques, *Talanta*, 224, 121892, **2021**.
- Yadav P., Ismail N., Essalhi M., Tysklind M., Athanassiadis D., Tavajohi N., Assessment of the Environmental Impact of Polymeric Membrane Production, *Journal of Membrane Science*, 622, 118987, **2021**.
- Huijbregts M.A., Steinmann Z.J., Elshout P.M., Stam G., Verones F., Vieira M., Van Zelm R., ReCiPe2016: a Harmonised life Cycle Impact Assessment Method at Midpoint and Endpoint Level, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22, 138-147, **2017**.
- Prosen H., Applications of Hollow-fiber and Related Microextraction Techniques for the Determination of Pesticides in Environmental and Food Samples—a Mini Review, *Separations*, 6, 57, **2019**.
- Tajik M., Yamini Y., Esrafil A., Ebrahimpour B., Automated Hollow Fiber Microextraction Based on Two Immiscible Organic Solvents for the Extraction of Two Hormonal Drugs, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 107, 24-31, **2015**.
- Chaikhan P., Udman Y., Ampiah-Bonney R.J., Chaiyasith, W.C., Deep Eutectic Solvent-based Electromembrane Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction for Determining Pb in Water and Food Samples, *Journal of Food Composition and Analysis*, 118, 105214, **2023**.
- Gjelstad A., Jensen H., Rasmussen K.E., Pedersen-Bjergaard S., Kinetic Aspects of Hollow Fiber Liquid-phase Microextraction and Electromembrane Extraction, *Analytica Chimica Acta*, 742, 10-16, **2012**.
- Vakh C., Likanov G., Bulatov A., Stir Flat Sheet Membrane Liquid Phase Microextraction for the Selective Chemiluminescence Determination of Ofloxacin and Fleroxacin in Human Urine, *Microchemical Journal*, 163, 105913, **2021**.
- Shishov A., Terno P., Besedovsky M., Bulatov A., Stir Membrane Liquid-phase Microextraction Based on Milk Fats Hydrolysis and Deep Eutectic Solvent Formation: Determination of Bisphenols, *Food Chemistry*, 403, 134408, **2023**.
- Sánchez-González J., Taberero M.J., Bermejo A.M., Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro A., Porous Membrane-protected Molecularly Imprinted Polymer Micro-solid-phase Extraction for Analysis of Urinary Cocaine and Its Metabolites Using Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 898, 50-59, **2015**.
- Sajid M., Basheer C., Mansha M., Membrane Protected

Micro-solid-phase Extraction of Organochlorine Pesticides in Milk Samples Using Zinc Oxide Incorporated Carbon Foam as Sorbent, *Journal of Chromatography A*, 1475, 110-115, **2016**.

24. Tan F., Deng M., Liu X., Zhao H., Li X., Quan X., Chen J., Evaluation of a Novel Microextraction Technique for Aqueous Samples: Porous Membrane Envelope Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes Coated with Molecularly Imprinted Poly-

mer, *Journal of Separation Science*, 34, 707-715, **2011**.

25. Mao X., He M., Chen B., Hu B., Membrane Protected C18 Coated Stir Bar Sorptive Extraction Combined with High Performance Liquid Chromatography-ultraviolet Detection for the Determination of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs in Water Samples, *Journal of Chromatography A*, 1472, 27-34, **2016**.

# بررسی خواص مکانیکی و خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین

محمد حسین کرمی\*، امید معینی جزینی\*

دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

## چکیده ...

این پژوهش به بررسی نانومکسین‌ها به‌عنوان پرکننده‌های دوبعدی در رزین‌های اپوکسی می‌پردازد و پتانسیل آن‌ها را برای افزایش عملکرد این مواد گرماسخت برجسته می‌کند. اپوکسی و مکسین‌ها دو نوع مواد شیمیایی هستند که در صنایع مختلف به‌ویژه در ساخت‌وساز و تولید محصولات صنعتی کاربرد فراوانی دارند. رزین‌های اپوکسی به‌دلیل خواص مکانیکی عالی، انقباض کم در طول پخت و مقاومت حرارتی و شیمیایی خوب، کاملاً شناخته شده‌اند و آن‌ها را برای کاربردهای مهندسی پیشرفته پیشنهاد می‌کند. با این حال، شکنندگی ذاتی و هدایت حرارتی و الکتریکی ضعیف آن‌ها چالش‌هایی را ایجاد می‌کند. نانومکسین، خانواده نوظهوری از مواد دوبعدی است که با رسانایی الکتریکی بالا، فعالیت الکتروشیمیایی و زیست‌سازگاری مشخص می‌شود. بنابراین راه‌حل امیدوارکننده‌ای را ارائه می‌دهد. این پژوهش به پیشرفت‌های اخیر در استفاده از نانومکسین‌ها، برای بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی رزین‌های اپوکسی و کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف آن‌ها می‌پردازد. کاربردهای این مواد پیشرفته بر نقش مهم مکسین‌ها در بهینه‌سازی عملکرد رزین‌های اپوکسی تأکید می‌کند و راه را برای کاربردهای نوآورانه آن در صنایع مختلف، به‌ویژه در ساخت‌وساز و تولید محصولات صنعتی هموار می‌کند. توسعه مستمر نانومکسین‌ها، مرز هیجان‌انگیز در علم مواد را نشان می‌دهد که با پتانسیل زیاد این مواد، ایجاد انقلابی در خواص و کاربردهای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی می‌شود. در این پژوهش به روش‌های سنتز، خواص مکانیکی، خواص گرمایی و پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با نانومکسین پرداخته می‌شود.

## واژه‌های کلیدی:

نانومکسین،  
رزین اپوکسی،  
سنتز، خواص مکانیکی،  
خواص گرمایی

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

karami.polymerpostdoc@gmail.com, o.moini@eng.ui.ac.ir

## ۱ مقدمه

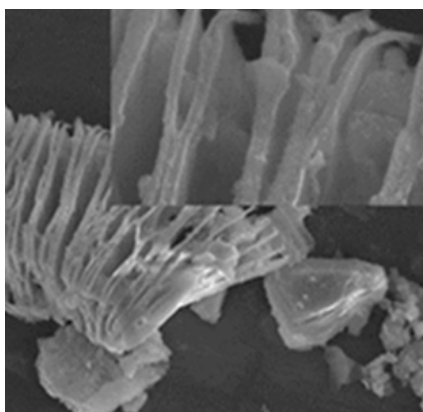
رزین‌های اپوکسی به‌عنوان بخشی از خانواده گرماسخت، اجزای مناسبی برای کاربردهای مهندسی پیشرفته هستند، زیرا خواص مکانیکی فوق‌العاده و جمع‌شدگی کم در طول پخت، تنش‌های پسماند کم و حرارتی و شیمیایی خوب از خود نشان می‌دهند [۱،۲]. آن‌ها همچنین به‌عنوان ماتریس بسیاری از پلیمرهای تقویت‌شده با الیاف استفاده می‌شوند. رزین‌های اپوکسی معمولاً از دو جزء تشکیل شده‌اند. پیش‌پلیمر با وزن مولکولی کم با دو یا چند گروه اپوکسید و سخت‌کننده یا اتصال‌دهنده عرضی که می‌تواند آمین باشد یا به‌صورت ترکیب انیدرید یا کاتالیزگر باشد. رزین‌های اپوکسی طیف گسترده‌ای از ترکیبات را ارائه می‌دهند که برای تعداد زیادی از کاربردها از جمله چسب‌ها، پوشش‌ها و مواد کامپوزیت مناسب هستند [۳]. با این وجود، علاقه زیادی به بهبود عملکرد رزین‌های اپوکسی وجود دارد تا خواص جالب دیگری به آن‌ها بدهد. مانند بسیاری از پلیمرها، رزین‌های اپوکسی از نظر الکتریکی نارسا هستند و هدایت گرمایی آن‌ها نیز ضعیف است [۴]. خواص مکانیکی خوب آن‌ها ناشی از شبکه بسیار متقابل است، اما به همین دلیل است که رزین‌های اپوکسی موادی شکننده با چقرمگی شکست متوسط در مقایسه با سایر پلیمرها هستند. تلاش‌های زیادی برای غلبه بر این اشکالات صورت گرفته است [۵]. مخلوط با گرمانرم‌ها یا الاستومرها چقرمگی را بهبود می‌بخشد و ذرات غیرآلی مانند نانورس یا سیلیس استفاده شده است. در حال حاضر، افزودن نانوذرات پتانسیل زیادی را نشان می‌دهد زیرا نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها جنبه‌های سطحی را افزایش می‌دهد و بنابراین نیاز به بارگذاری کم دارد. نانومواد دوبعدی به دلیل ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای که از نسبت تصویر بالا و ویژگی‌های خاص آن‌ها به دست می‌آیند، اکنون بسیار محبوب هستند. اپوکسی و مکسین‌ها دو نوع مواد شیمیایی هستند که در صنایع مختلف به‌ویژه در ساخت‌وساز و تولید محصولات صنعتی کاربرد فراوانی دارند [۶]. اپوکسی‌ها به خاطر خواص چسبندگی و مقاومت بالا در برابر حرارت و مواد شیمیایی شناخته شده‌اند و معمولاً در تولید رنگ‌ها، پوشش‌ها و چسب‌ها استفاده می‌شوند. از سوی دیگر، مکسین‌ها به‌عنوان ترکیباتی با ویژگی‌های خاص در بهبود عملکرد مواد و افزایش دوام آن‌ها به کار می‌روند. این دو ماده به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردشان، نقش مهمی در بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی و افزایش کیفیت محصولات ایفا می‌کنند. مکسین‌ها خانواده‌ای در حال تحول از مواد دوبعدی هستند که به‌طور خاص شامل کاربیدها، نیتريد‌ها و کربن نیتريد‌های فلزات واسطه می‌شوند و اولین بار در سال ۲۰۱۱

کشف شدند [۷]. این مواد از لایه‌های فلزات واسطه و کربن یا نیتروژن تشکیل شده‌اند و ساختاری مشابه گرافن دارند. بیش از ۳۰ نوع مختلف از مکسین‌ها سنتز و شناسایی شده‌اند که با فرمول‌های عمومی ( $M_4X_3$ ،  $M_3X_2$ ،  $M_2X$ ) و گروه‌های انتهایی سطحی ( $-OH$ ،  $O^-$  یا  $-F$ ) مشخص می‌شوند. این مواد دارای خواص شگفت‌انگیزی هستند، از جمله هدایت الکتریکی بالا و فعالیت الکتروشیمیایی قابل‌توجه و آب‌دوستی که ایجاد تعلیق‌های آبی پایدار را تسهیل می‌کند [۸].

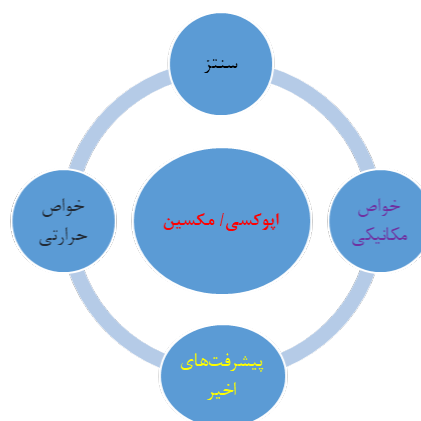
علاوه بر این، مکسین‌ها زیست‌سازگار هستند و خواص ضدباکتری دارند. ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن‌ها باعث می‌شود که برای کاربردهای مختلفی از جمله ذخیره‌سازی انرژی (باتری‌ها و ابرخازن‌ها)، بهبود محیط زیست (جذب آلاینده‌ها، جداسازی غشایی، شیرین‌سازی آب) و محافظت در برابر تداخل الکترومغناطیسی مناسب باشند [۹]. در نتیجه، مکسین‌ها دسته امیدوارکننده‌ای از مواد دوبعدی با خواص استثنایی هستند که امکان استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلفی مانند ذخیره‌سازی انرژی، کاربردهای محیطی و غیره فراهم است [۱۰]. توسعه مداوم و قابلیت آن‌ها برای کاربردهای نوآورانه، آن‌ها را به حوزه‌ای هیجان‌انگیز در تحقیقات علم مواد تبدیل کرده است. در نتیجه، این بررسی آثار اخیر را در مورد استفاده از مکسین‌ها به‌عنوان نانوپرکننده‌های دوبعدی در رزین‌های اپوکسی ارائه می‌کند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، مکسین‌ها خواص مکانیکی، گرمایی و الکتریکی رزین‌های اپوکسی و کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف آن‌ها را افزایش می‌دهد. کاربردها در کامپوزیت‌ها، مقاوم در برابر شعله، دستگاه‌های محافظ الکترومغناطیسی و پوشش‌های ضد خوردگی/مقاوم در برابر سایش گزارش شده است. برای افزایش استفاده واقعی از آن‌ها برخی از مشکلات مکسین‌ها باید برطرف شوند [۱۱]. در این پژوهش مهم‌ترین نکات در خصوص بررسی خواص و کاربردهای مهم نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانومکسین گزارش خواهد شد.

## ۲ روش سنتز نانومکسین

ساختارهای دوبعدی را می‌توان با جدا کردن ورق‌های مختلف روی هم که یک ترکیب را تشکیل می‌دهند، به دنبال روشی از بالا به پایین به دست آورد [۱۰]. این روش بر اساس تفاوت در استحکام پیوندها در داخل ورق‌ها و بین لایه‌های مجاور است. اگر پیوندهای بین لایه‌ها ضعیف باشد، که معمولاً است، با شکستن نیروهای بین‌لایه‌ای می‌توان ورق‌های دوبعدی را به‌دست آورد. مثال‌های متعدد این مفهوم را نشان می‌دهد [۱۱].



شکل ۲ مکسین اصلاح شده با محلول اسید [۱۴].



شکل ۱ خواص مهم در ارزیابی کاربردهای کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین.

استفاده شده، لازم است اطمینان حاصل شود که ورق‌های استفاده شده،  $Mn+1X_n$  به اندازه کافی از چند لایه به دست آمده جدا شده‌اند، که معمولاً  $+Li$  در آن‌ها وارد می‌شود و فضای بین لایه را افزایش می‌دهد (شکل ۲).

برای کامل کردن لایه برداری، چندین روش در دسترس است. فراصوت مستقیم یا هم زدن برای مدت طولانی روش‌های مناسبی هستند. فراصوت به جداسازی نانوصفحات در زمان کوتاه‌تر کمک می‌کند. گزینه دیگر این است که از حلالی استفاده شود که به جدایی بین ورق‌ها به وسیله میان‌افشانی کمک می‌کند. مانند دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) یا هیدروکسید تری‌اوتیل آمونیوم (TBAOH) محلول‌های MXene را می‌توان به‌طور مستقیم یا با حذف حلال از طریق صافش یا خشک کردن انجام‌دهی استفاده کرد [۱۵]. فیلم‌هایی که با صافش خلأ یا پوشش‌دهی دورانی به دست می‌آیند، روش‌های رایج برای تهیه جاذب‌ها یا الکترودها هستند، اما برای رزین‌های اپوکسی مفید نیستند. در هر صورت، تعلیق‌های کلئیدی MX-ene باید به سرعت استفاده شوند یا تثبیت شوند تا از تجمع مجدد و اکسایش جلوگیری شود. حتی بیشتر به این دلیل که لایه M پس از حکاکی بیشتر در معرض دید قرار می‌گیرد و MXen های لایه‌لایه شده مستعد اکسایش در آب هستند و  $TiO_2$  تولید می‌کنند. در شکل ۳، ساختارهای متفاوت مکسین نشان داده شده است [۱۶].

### ۳ روش سنتز کامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین

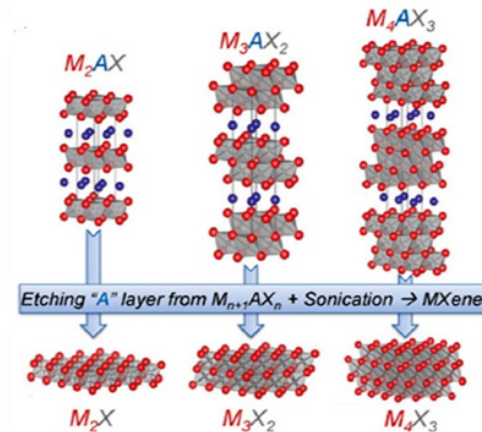
روش‌های فراوری نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی با نانوصفحات مکسین، نقش اساسی در خواص نهایی مواد دارند. روش ساخت انتخاب شده به ترکیب پرکننده‌ها در نانومکسین‌ها یا به عدم حضور افزودنی‌ها بستگی دارد. برای انتخاب بهترین

گرافن از گرافیت و ورقه‌های نیتريدبور شش ضلعی یا دی‌سولفیدمولیبدن به دست می‌آید. به همین ترتیب، ورق‌های مکسین را می‌توان از فازهای ماکس به دست آورد. روش‌های پایین به بالا نیز برای سنتز مکسین‌ها با رسوب بخار شیمیایی با روش‌های الگو در دسترس هستند، اما تاکنون، روش‌های بالا به پایین معمول تر است.

روش بالا به پایین شامل دو مرحله، حکاکی (Etching) و لایه برداری است. فازهای MAX کاربیدها و نیتريدهای سه تایی لایه‌ای با خواص فلزی و سرامیکی هستند. فازهای MAX همان‌طور که در بالا گفته شد دارای ساختار  $Mn+1AX_n$  هستند. برای به دست آوردن صفحات MXene، اتم‌های لایه میانی "A" باید حذف شوند. متداول‌ترین فازهای MAX از Ti، Al و C تشکیل شده‌اند که در آن‌ها آلومینیوم عنصری است که باید با حکاکی حذف شود. لایه حک شده با چندین گروه پایانی Tx جایگزین می‌شود که ممکن است -OH، -F یا - باشد. بنابراین، این ماده از لایه‌های  $Mn+1AX_n$  تشکیل شده است که توسط پیوندهای هیدروژنی یا دیگر برهم‌کنش‌های واندروالس به هم متصل شده‌اند.  $Ti_3AlC_2$  تا حد زیادی پر استفاده‌ترین فاز MAX است که  $Ti_3C_2Tx$  را تولید می‌کند، اما بسیاری دیگر نیز ممکن است برای به دست آوردن MXen های مختلف حکاکی شوند [۱۲]. به منظور حذف لایه A، محلول‌های اسیدفلوئوردار ترجیح داده می‌شوند. محلول HF مستقیماً اضافه می‌شود [۱۵، ۲۱، ۲۲] یا به صورت پلیمری شدن از طریق واکنش اسیدکلریدریک با نمک فلورید (LiF) [۲۳-۲۵] تشکیل می‌شود. فاز MAX در محلول‌های اسیدی هم زده می‌شود. غلظت، زمان واکنش و دما بر بازده و ساختار مکسین تأثیر می‌گذارد [۱۳].

پس از شستشو برای حذف لایه A حک شده و اسیدهای

هم حلالیت رزین اپوکسی در حلال در نظر گرفته می‌شود. همچنین حلال‌های آلی عمدتاً استون، DMF و کلروفرم نیز برای به‌دست آوردن پراکندگی‌های نانومکسین غیر اکسید شده بسیار لایه‌لایه شده استفاده می‌شوند. این فرایند را می‌توان با هم زدن با برش بالا یا فراصوت تسریع کرد، اگرچه ممکن است بر ساختار نانوصفحات مکسین تأثیر بگذارد. حلال تحت خلأ یا فشار اتمسفر تبخیر می‌شود. بنابراین، باقی ماندن حلال در نانوکامپوزیت و ذخیره مجدد احتمالی نانوصفحات مکسین، می‌تواند باعث ایجاد اشکالاتی برای خواص خاص و متعاقب آن شود [۱۹]. روش اختلاط مکانیکی از استفاده از حلال با پراکندگی پرکننده‌ها در رزین با اعمال نیروهای برشی بالا جلوگیری می‌کند. به‌طور کلی، پرکننده‌ها به‌راحتی پراکنده نمی‌شوند و پدیده‌های انباشته شدن مجدد به‌عنوان یکی از معایب اصلی این روش است. پرکننده‌های با ساختار سه‌بعدی در رزین‌های اپوکسی منجر به حفظ ماتریس پلیمری بدون تخریب ساختارهای اصلی می‌شوند. قالب‌گیری نفوذی و اشباع به کمک خلأ به ترتیب با ریختن رزین مایع در ساختارها و تسریع در پرشدن رزین از خلأ، نفوذ رزین اپوکسی به ساختارهای ایجاد شده را می‌دهد [۲۰]. در مقایسه با روش‌های اختلاط فیزیکی، شبکه سه‌بعدی از نانوپرکننده‌ها یا سازه‌های هم‌تراز خوب می‌تواند با انتخاب روش‌های مناسب فرایند، منجر به عدم حذف خواص مناسب شود [۲۱].

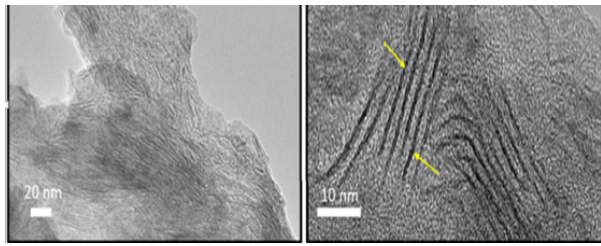


شکل ۳ ساختارهای متفاوت مکسین.

روش باید تطبیق‌پذیری برای ترکیب پرکننده‌ها، سادگی، سهولت کنترل و آسانی برای رسیدن به توزیع همگن پرکننده‌ها در ماتریس پلیمری را در نظر گرفت. جدول ۱ مزایا و معایب روش‌های ساخت اصلی را خلاصه می‌کند [۱۷]. اختلاط فیزیکی به دو روش اختلاط به کمک حلال و اختلاط مکانیکی تقسیم می‌شود. اختلاط به کمک حلال روشی همه‌کاره و ساده برای ترکیب نانوصفحات مکسین و سایر مواد افزودنی در رزین‌های اپوکسی است. اول، پرکننده‌ها در حلال مناسب پراکنده می‌شود و سپس رزین اپوکسی مایع به مخلوط اضافه می‌شود [۱۸]. برای انتخاب حلال، هم پراکندگی نانومکسین‌ها و

جدول ۱ روش‌های ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین [۱۱-۵].

معایب	مزایا	روش سنتز
خطر آسیب به محیط زیست به دلیل استفاده از حلال آلی پراکنش نامناسب در غلظت‌های زیاد	پراکنش مناسب در رزین روش آسان	مخلوط کردن به کمک حلال
مقدار پرکننده زیاد، باعث عدم پراکنش مناسب می‌شود کاهش نسبت طول به قطر گرانروی زیاد	عدم استفاده از حلال پراکنش مناسب	اختلاط مکانیکی
اتلاف زمان ایراد محاسباتی	توانایی تولید زیاد و قطعات پیچیده حفظ شدن ساختار پرکننده	اشباع به روش خلا (Vacuum-Assisted Impregnation)
خواص مکانیکی نامرغوب	فرایند آسان - هزینه کم - کمترین ضایعات	قالب‌گیری نفوذی (Infiltration Molding)



شکل ۴ تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین [۲۸].

پراکندگی مناسب ذرات مکسین در ماتریس استفاده کردند. چن و همکاران (Chen Etal)، با استفاده از ۵ درصد از نانومکسین در رزین اپوکسی، خواص مناسب را در مدول و سختی کامپوزیت مشاهده کردند [۲۶].

در پژوهشی دیگر، کامپوزیت اپوکسی ساخته شده حاوی پرکننده اصلاح شده نانومکسین با کربونیتريد (۱۰ تا ۹۰ درصد)، منجر به افزایش خواص مکانیکی شده است [۲۷].

با استفاده از تصاویر شکل ۴، پراکندگی پرکننده های نانومکسین در سراسر کامپوزیت پس از پخت فاصله بین ورق های نانومکسین از ۱۷-۲۳ Å متغیر بود که نشان می دهد اپوکسی بین صفحات نانومکسین قرار گرفته است و باعث ایجاد فاصله تصادفی بین صفحات مکسین می شود. با این حال، کلوخه ای شدن در ماتریس پلیمری مشاهده شده است. به احتمال زیاد به دلیل توزیع نامناسب مکسین ها در محلول استون است [۲۸].

در پژوهشی دیگر مشخص شد، با افزایش محتوای نانومکسین، سفتی زنجیره های اپوکسی نیز می تواند از طریق اتصال به نانوصفحات افزایش یابد. با این وجود، درجات پراکندگی مختلف منجر به نتایج متفاوتی شد. افزودن بیش از حد نانوپرکننده خواص مکانیکی را کاهش داد، زیرا باعث نقص بیشتر ساختار شبکه ای می شود. [۲۹].

یینگ و همکاران (Ying etal) بر روی عامل دار کردن سطح مکسین ها برای بهبود عملکرد متمرکز شدند. در این پژوهش پیوند شیمیایی با سخت کننده متیل تتراهیدروفتالیک انیدرید (MTHPA)، منجر به کاهش کلوخه ای شدن شد. بررسی خواص مکانیکی نشان داد که با افزودن ۲ درصد نانومکسین به رزین اپوکسی، استحکام کششی و استحکام خمشی به ترتیب ۱۰۶/۴ و ۱۵۷ مگاپاسکال افزایش یافته، همچنین مدول ذخیره تا ۳۵ درصد افزایش می یابد. با افزودن نانومیله های آتاپولژیت (Atta-pulgite Nanorods)، به سخت کننده و مکسین، مدول ذخیره افزایش می یابد؛ زیرا گروه OH در هر دو ماده باعث پیوند هیدروژنی می شود [۳۰].

ترکیب نانومیله های آتاپولژیت، مدول ذخیره سازی را افزایش

## ۴ بررسی خواص مکانیکی

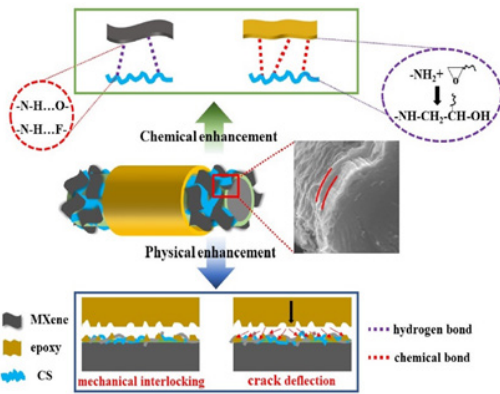
استفاده از مواد دوبعدی، به ویژه گرافن، برای تقویت رزین اپوکسی به طور گسترده مستند شده است. بهبودهای مهمی در مدول، استحکام مکانیکی، چقرمگی و سختی گزارش شده است. به طور کلی، نانومواد دوبعدی به طور عمیق مورد مطالعه قرار گرفته است. با این حال، مطالعه اپوکسی رزین های اصلاح شده با نانومکسین ها هنوز در آغاز است. نتایج بسته به نحوه به دست آوردن و پراکندگی نانومکسین بسیار متفاوت است و شیمی سطح نانوصفحات مکسین نیز بسیار مرتبط است. چندین کار اولیه بر چگونگی تأثیر نانومکسین ها بر عملکرد مکانیکی ماتریس اپوکسی متمرکز شده اند. وانگ و همکاران (Wang Etal) نشان داد که خود مونومر اپوکسی می تواند به صورت درونی و کووالانسی به هیدروکسیل های سطح لایه لایه Ti2CTx متصل شود و عملکرد مکانیکی بهبود یافته را از طریق پیوند سطحی قوی ارائه دهد [۲۲].

تحلیل آزمون میکروسکوپ الکترونی، نشان داد که نانومکسین ها به صورت دسته های منبسط شده و تک لایه ها در ماتریس اپوکسی مخلوط شدند و افزایش قابل توجهی در استحکام ضربه و استحکام خمشی برای کامپوزیت های ساخته شده در غلظت ۱ درصد مشاهده شد. این امر با سفتی (Stiffness) بالای نانوصفحات مکسین، افزایش انرژی جذب و سپس افزایش چقرمگی آن ها توضیح داده می شود. علاوه بر این، انحراف ترک و تسلیم برشی توسط نانو مکسین ها تسهیل می شود و در نتیجه سطح شکست ناهموار تر می شود. غلظت های بالاتر اثر معکوس دارند زیرا Ti2CTx اضافی باعث ایجاد عیوب بسیار زیادی در شبکه گرماسخت می شود [۲۳].

مطالعات بعدی تأثیر ماهیت و غلظت شیمیایی نانومکسین (۵/۰ تا ۹۰ درصد)، روش های لایه برداری آن و روش معرفی و پراکندگی (استفاده از حلال و اختلاط با فراصوت، برش بالا، یا ترکیبی از هر دو) را در رزین اپوکسی بررسی کردند. به طور کلی، تمام تحقیقات تکمیل شده نشان می دهد که خواص مکانیکی معمولاً به مقادیر متفاوتی افزایش می یابد و سطوح شکست همیشه ناهموارتر از سطوح شکننده و شکسته رزین اپوکسی هستند و مکانیزم ترک-انحراف (Crack-deflection Mecha-nism) را نشان می دهند [۲۴].

بارسوم و همکاران (Barsoum etal)، کامپوزیت ساخته شده با نانومکسین را با ترکیب MXene با پیش ساز اپوکسی تهیه کرد و نتایج نشان داد که خواص مکانیکی مناسبی دارد ولی پراکندگی ذرات نامناسب است [۲۵].

سایر محققان از روش های کمک حلال برای دستیابی به



شکل ۵ بهبود خواص فصل مشترک نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانومکسین و کیتوسان [۳۴].

شوند تا عملکرد کامپوزیت‌ها را بیشتر تقویت کنند. افزایش زبری ناشی از ساختار لایه‌ای دوبعدی مکسین، باعث بهبود قفل شدن (Interlocking)، مکانیکی بین الیاف و ماتریس شد و به انحراف ترک‌ها انجامید [۳۴].

در پژوهشی دیگر، لایه‌های مکسین به صورت الکترواستاتیکی در الیاف کربن که قبلاً با پلی‌اتیلن ایمین کاتیونیزه شده بود، رسوب کردند و سپس به سیلیکای اصلاح شده اضافه شدند. این روش باعث افزایش قابل توجهی در انرژی سطحی الیاف کربن شد و همچنین زبری و ترشوندگی را افزایش می‌دهد [۳۵].

محققان نانومکسین را به الیاف پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بالا حاوی آلبومین اضافه کردند. نتایج نشان داد که شکست در فصل مشترک کمتر و ریزترک‌های ماتریس بیشتری در کامپوزیت‌ها ایجاد شد که چسبندگی رابط خوبی را نشان داد و انتقال بار بین الیاف و ماتریس را بهبود بخشید [۳۶].

برای بهبود خواص مکانیکی از نظریه چگالی استفاده شد. در این پژوهش نانومکسین به رزین اپوکسی اضافه شد. نتایج نشان داد که نسبت طول به قطر اهمیت زیادی بر خواص مکانیکی دارد. همچنین در مقادیر ۴ درصد وزنی، کلوخه‌ای شدن دیده می‌شود [۳۷].

## ۵ بررسی خواص گرمایی

با توسعه سریع فناوری، علاقه فزاینده‌ای به کامپوزیت‌های پلیمری با رسانایی گرمایی بالا و گذردهی دی‌الکتریک برای میکروالکترونیک، ذخیره انرژی و سایر کاربردهایی که در آنها عملکرد اتلاف گرما مطلوب است، وجود دارد. با توجه به خواص الکتریکی پایین رزین اپوکسی، افزودن نانومکسین‌ها برای بهبود این خواص در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۳۸].

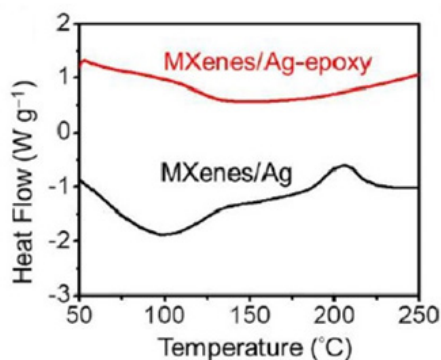
داد، اما با افزودن بیش از حد آتاپولزیت، رفتار مکانیکی کاهش پیدا کرد. این کاهش به دلیل ضعیف بودن فصل مشترک آتاپولزیت و مکسین در مقایسه با فصل مشترک رزین اپوکسی و آتاپولزیت است [۳۱].

در پژوهشی دیگر، یینگ و همکاران (Ying et al)، با افزودن الیاف کربن اصلاح شده با اسید به نانومکسین، از طریق برهم‌کنش‌های هیدروژنی با گروه‌های کربوکسیل، اصلاح سطحی نانومکسین انجام شد. الیاف کربن تقویت شده به نانومکسین اضافه شد و به وسیله دستگاه فراصوت به رزین اپوکسی اضافه شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت با ۲ درصد وزنی، خواص مکانیکی بهتری نسبت به رزین اپوکسی خالص دارد. برهم‌کنش قوی بین سطحی الیاف کربن با نانومکسین، منجر به ایجاد پیوند هیدروژنی قوی می‌شود [۳۲].

شور و همکاران (Shur et al)، کامپوزیت اپوکسی تقویت شده با الیاف کربن در حضور، ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTES) و نانوصفحات مکسین ساختند. نتایج نشان داد که گروه‌های آمین باقی مانده از مکسین نیز می‌توانند با رزین اپوکسی واکنش دهند، بنابراین نقش پل (Bridge) را در ایجاد ماده شیمیایی قوی ایفا می‌کنند. هنگامی که الیاف به واحدهای کوتاه‌تر شکسته می‌شود، انتقال تنش بهبود می‌یابد و از انتشار ترک جلوگیری می‌کند [۳۳].

در پژوهشی دیگر یوهی و همکاران (Yuhui et al)، کامپوزیت اپوکسی حاوی الیاف کربن و نانومکسین و کیتوسان، به منظور افزایش خواص مکانیکی رزین اپوکسی ساخته شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که مکسین به دلیل ساختار لایه‌ای دوبعدی خود، سطح ویژه بزرگ‌تری دارد و به عنوان لنگر در ناحیه رابط عمل می‌کند تا قفل مکانیکی بین الیاف و ماتریس را تسهیل کند. ساختار سلسله‌مراتبی "آلی-غیرآلی" نه تنها از طریق تعاملات الکترواستاتیک تشکیل می‌شود، بلکه ممکن است از طریق پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های آمینو و هیدروکسیل مکسین با پلی‌اتیلن‌ایمین یا مکسین با کیتوسان نیز تشکیل شود. این ساختار باعث می‌شود که آن‌ها به طور محکم‌تری به الیاف کربن متصل شوند و ساختار رابط قوی ایجاد کنند. همچنین، این ساختار می‌تواند به عنوان ناحیه بافر عمل کند که با همکاری اجزای سخت و نرم، تمرکز تنش را کاهش داده، جهت گسیختگی ترک را تغییر دهد. گروه‌های فعال فراوان OH و O<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> می‌توانند فعالیت سطحی و قابلیت تر شدن الیاف کربن را بهبود بخشند که منجر به افزایش سازگاری و تعامل بین الیاف و ماتریس می‌شود. از طرف دیگر، پیوندهای شیمیایی و پیوندهای هیدروژنی ممکن است بین تقویت‌کننده و اپوکسی تشکیل





شکل ۶ نمودار گرماسنج روبشی تفاضلی کامپوزیت‌های اپوکسی و مکسین [۲۵].

در ساختار است. این پدیده بر اثر برهم‌کنش قوی بین ذرات است. همچنین حضور نانوذرات گرافن در این تحقیق برای ساخت کامپوزیت دوتایی، منجر به عدم ساختار مناسب و برهم‌کنش ضعیف شد [۲۸].

برای بررسی اثر ضدشعله‌بودن کامپوزیت اپوکسی حاوی مکسین فسفر قرمز اضافه شد. حضور مکسین در کنار فسفر قرمز باعث هم‌افزایی در خواص گرمایی شد و خواص حرارتی ضدشعله‌بودن این کامپوزیت افزایش یافت [۳۰].

بررسی خواص حرارتی و تأثیر نانوپرکننده‌های مکسین بر دماهای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) و تجزیه حرارتی رزین‌های اپوکسی می‌پردازد. افزودن نانوپرکننده‌های مکسین می‌تواند دمای انتقال شیشه‌ای را تحت تأثیر قرار دهد، زیرا این نانوپرکننده‌ها شبکه اپوکسی را مختل کرده، ممکن است تحرک در سطح بین‌فاز را افزایش دهند که می‌تواند منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای شود. با این حال، تعاملات بین نانوپرکننده و ماتریس رزین اپوکسی نیز می‌تواند باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای شود. به‌طور کلی، افزایش مقدار مکسین در ترکیب معمولاً منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود، اما این افزایش معمولاً متوسط و حدود ۱۰ درجه سانتی‌گراد است [۳۱]. در مورد تجزیه حرارتی، نتایج متناقضی وجود دارد. برخی مطالعات نشان می‌دهند که افزودن MXene مانع از تجزیه رزین اپوکسی نمی‌شود، اما مرحله شروع تجزیه را به تأخیر می‌اندازد و دمای تجزیه با افزایش مقدار مکسین افزایش می‌یابد. در عوض، نمونه‌هایی با محتوای بالای مکسین دمای تجزیه را کاهش می‌دهند که این کاهش به وضعیت پراکندگی مکسین در ماتریس نسبت داده می‌شود. به‌طور کلی، بارگذاری ۵ درصد وزنی از مکسین بهبود جزئی را نشان می‌دهد، اما محتوای بالاتر مکسین منجر به کاهش دمای تجزیه می‌شود [۳۲-۳۵].

در پژوهشی، افزودن مقادیر کمی از مکسین، بین ۰/۲ و یک درصد وزنی، رسانایی گرمایی را تا مقدار ۱۴۱/۳ درصد برای رزین اپوکسی خالص بهبود بخشید. این کار همچنین نشان داد که چگونه نانوپرکننده مکسین بر رسانایی گرمایی رزین با دما تأثیر می‌گذارد. با افزایش دما، تحرک قطعه‌های زنجیره‌های مولکولی اپوکسی افزایش و در نتیجه میانگین مسیر آزاد و فونون‌ها افزایش یافت. زنجیره‌های اطراف پرکننده مکسین با افزایش دما مرتب‌تر شد و به افزایش آن کمک کردند. ورق‌های مکسین همچنین به کاهش ضریب انبساط گرمایی کمک کردند [۳۹].

لین و همکاران (Lin et al.)، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین را برای بهبود خواص رسانایی گرمایی غیریکساخت (Anisotropic) را بررسی کردند. نتایج نشان داد که افزایش رسانایی گرمایی به نسبت ابعاد بزرگ‌شده پرکننده نسبت داده شد که عمدتاً ناشی از کاهش ضخامت به دلیل لایه‌برداری و افزایش اندازه جانبی به دلیل اتصال در طول آماده‌سازی کامپوزیت‌ها بود [۴۰].

در پژوهشی دیگر، نانو مکسین به کامپوزیت اپوکسی و الیاف کربن برای بهبود رسانایی گرمایی اضافه شد و همچنین برای سنتز از روش خشک انجمادی استفاده کردند. نتایج نشان داد که این روش باعث افزایش خواص گرمایی کامپوزیت مکسین/الیاف کربن/رزین اپوکسی در مقایسه با نمونه الیاف کربن حاوی اپوکسی و مکسین شد. همچنین کامپوزیت مکسین/الیاف کربن/رزین اپوکسی دارای ضریب انبساط گرمایی کمتری است. هنگامی که دما افزایش یافت، تحرک بخش اپوکسی افزایش یافت و مسیر فونون در کامپوزیت را بهبود بخشید. در مقابل، ضریب انبساط گرمایی با افزایش نانوپرکننده کاهش یافت. جهت‌گیری طولی نانومکسین و الیاف میزان انبساط حجم رزین اپوکسی را کاهش داد [۴۰].

در پژوهشی دیگر کامپوزیت اپوکسی حاوی ذرات نقره و مکسین بررسی شد (شکل ۶). نتایج آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی نشان داد که کامپوزیت نقره و مکسین بدون حضور اپوکسی در  $217^\circ\text{C}$  قله گرمازا دارد که به دلیل برهم‌کنش مناسب بین ذرات است. با افزودن نانوذرات به رزین اپوکسی، قله جدیدی مشاهده نشد که به دلیل پدیده به هم پیوستگی ذرات نقره با مکسین است که باعث کاهش مقاومت گرمایی لایه و پرکننده می‌شود و باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۲۷-۲۵]. محققان کامپوزیت اپوکسی حاوی مکسین و ذرات نقره را سنتز کردند. نتایج نشان داد مقاومت گرمایی این نانوکامپوزیت بهبود پیدا می‌کند که به دلیل اثر پل زدن (Bridging Effect)، بین ذرات

جدول ۲ بررسی درصد زغال نانوکامپوزیت اپوکسی با مکسین در حضور فیتیک اسید [۳۶].

درصد زغال باقی مانده	نمونه
۱۳/۴	اپوکسی خالص
۱۴/۵	اپوکسی - مکسین ۲ phr
۱۳/۶	اپوکسی - مکسین با فیتیک اسید ۰/۵ phr
۱۴/۳	اپوکسی - مکسین با فیتیک اسید ۱ phr
۱۶/۶	اپوکسی - مکسین با فیتیک اسید ۲ phr

نانو کامپوزیت اپوکسی با مکسین در حضور فیتیک اسید سنتز شد. نتایج زغال باقی مانده در جدول با درصد های نانوذرات مشخص است. نتایج نشان داد که حضور ۲ phr، می تواند خواص گرمایی را بهبود ببخشد. این خواص به دلیل اثر سدکنندگی فیزیکی، اثر کربن دار کردن کاتالیزور و تخریب حرارتی اکسایشی است (جدول ۲) [۳۶].

## ۶ تحقیقات اخیر در مورد کامپوزیت های اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین

نانو مکسین های با ساختار دوفلزی به طور قابل توجهی عملکرد آتش سوزی را در کامپوزیت های اپوکسی بهبود می بخشد. نتایج نشان می دهند که افزودن ۱ درصد وزنی نانو مکسین به کامپوزیت های اپوکسی، منجر به کاهش قابل توجهی در کاهش خطر آتش سوزی می شود. این بهبودها به دلیل اثرات کاتالیزوری قوی و اثر کربن سازی عناصر فلزی انتقالی Mo و Ti و همچنین ساختار نانورقه ای مکسین است. این تحقیق بینش های جدیدی را در زمینه کاربرد مکسین های دوفلزی در کامپوزیت های پلیمری مقاوم در برابر آتش ارائه می دهد و نشان می دهد که این مواد می توانند به عنوان گزینه های مؤثری برای بهبود ایمنی در برابر آتش در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند [۳۱-۳۳]. افزودن پرکننده های مکسین به پلیمرهای اپوکسی به طور قابل توجهی خواص مکانیکی آنها، به ویژه سختی و استحکام را بهبود می بخشد. تحقیقات نشان می دهد که انرژی پیوند بین مکسین و اپوکسی تحت تأثیر ویژگی های سطحی مکسین قرار دارد و مدول یانگ کامپوزیت ها با افزودن مکسین تا حد معینی افزایش می یابد. با این حال، در غلظت های بالاتر پرکننده، مزایا ممکن است به دلیل تجمع کاهش یابد. به طور کلی، انتظار می رود که ادغام مکسین ها، سختی اپوکسی را بهبود بخشد و آن را برای کاربردهای مختلف مناسب تر کند [۳۴].

محققان نشان دادند که انرژی های سطحی نانوپرکننده های مکسین، به ویژه  $Ti_3C_2Tx$ ، تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی و دوام کامپوزیت های پایه پلیمری دارند. با ارزیابی مقادیر انرژی سطحی و خواص ترشوندگی، مشخص شد که این خواص به تعداد لایه های پوشش و نوع مایعات بستگی دارد. همچنین، نتایج نشان دهنده چسبندگی بالای مکسین به رزین اپوکسی است که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و تصاویر سطح شکسته تأیید شده است. این یافته ها می توانند به بهبود عملکرد و دوام کامپوزیت های پلیمری کمک کنند [۳۵].

تیتانیوم کاربید ( $Ti_3C_2Tx$ ) چند لایه با دمای متوسط-پایین حرارت داده شد. نانوکامپوزیت ها / اپوکسی با استفاده از روش ریختن محلول به دست آمدند. نتایج XRD، SEM، AFM و TEM نشان دهنده موفقیت در تهیه  $Ti_3C_2Tx$  چندلایه بود. آزمون XPS، FTIR و XRD نشان داد که حرارت دهی بخشی از گروه های قطبی روی سطح  $Ti_3C_2Tx$  را حذف کرده است بدون اینکه محصول جانبی ایجاد شود [۳۶].

اصلاح الیاف کربن با مکسین و استفاده از ۳-آمین پروپیل تری اتوکسی سیلان، به طور قابل توجهی خواص بین سطحی کامپوزیت های اپوکسی را بهبود بخشیده است. پیوند زنی موفق  $Ti_2C$  بر روی سطح الیاف کربن نه تنها زبری سطح را افزایش داده، بلکه گروه های عملکردی قطبی زیادی را نیز معرفی کرده است که منجر به افزایش انرژی سطحی شده است. این بهبود باعث افزایش قابل توجهی در مقاومت برشی بین سطحی (IFSS) به میزان حدود ۷۸ درصد و مقاومت برشی بین لایه ای (ILSS) به میزان حدود ۲۸ درصد در مقایسه با کامپوزیت های الیاف کربن بدون پوشش شده است. این یافته ها نشان می دهد که اصلاح  $Ti_2C$  رویکردی امیدوارکننده برای بهینه سازی عملکرد کامپوزیت های اپوکسی تقویت شده با الیاف کربن است [۳۷].

سنتز نانو کامپوزیت اپوکسی با مکسین، با هدف افزودنی مؤثر در پوشش های اپوکسی برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی بررسی شد. سنتز موفق این نانولایه های چندلایه و ارزیابی آنها از طریق آزمایش های مختلف، توانایی آنها را در عمل به عنوان مانع فیزیکی در برابر محیط های خوردنده نشان می دهد. این تحقیق نه تنها خواص ذاتی مواد دوبعدی مانند  $Ti_3C_2$  را به نمایش می گذارد، بلکه راه را برای کاربردهای نوآورانه در پوشش های حفاظتی هموار می کند و در نهایت به طول عمر و دوام مواد در شرایط چالش برانگیز کمک می کند [۳۴-۳۵].

با توجه به افزایش چگالی توان الکترونیک ها، بهبود عملکرد انتقال حرارت مواد بسته بندی الکترونیکی نقش مثبتی در ارتقای عملکرد الکترونیک های نوین ایفا خواهد کرد. محققان، فوم

اپوکسی را بهبود بخشید [۳۵]. پودر نانومکسین اصلاح شده با اسیدفیتیک از طریق ترکیب روش های حکاکی انتخابی و مونتاژ تهیه شد و با رزین اپوکسی مخلوط شد تا خواص هدایت گرمایی، هدایت الکتریکی و خواص مکانیکی آن بررسی شود. مکسین دارای ساختار لایه ای دو بعدی و خاصیت خوب تشکیل زغال با ۸۶/۷ درصد زغال باقی مانده، در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد بود. نتایج آزمایش گرماسنجی مخروطی نشان داد که P-MXene به EP خاصیت ضدشعله می دهد. این تحقیق روش امیدوارکننده ای برای طراحی پلیمرهای چندمنظوره ارائه می دهد [۳۶].

نانوکامپوزیت اپوکسی با مکسین در حضور فیتیک اسید سنتز شد. نتایج آزمایش نشان داد که افزودن ۲phr مکسین و فیتیک اسید به رزین اپوکسی، منجر به بهبودی در خواص گرمایی می شود که به دلیل اثر کربونیزه شدن این کامپوزیت است [۳۷-۴۰].

در جدول ۳، به صورت خلاصه پیشرفت های اخیر در سنتز نانوکامپوزیت های اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین و مهم ترین دستاوردهای آن، به صورت خلاصه جمع بندی شده است.

## ۷ چالش ها و محدودیت ها

نانوذرات مکسین به دلیل تمایل به تجمع، نیاز به پراکندگی یکنواخت در ماتریس اپوکسی دارند تا خواص مکانیکی بهبود یابد. چسبندگی بین نانوذرات و ماتریس اپوکسی برای افزایش کارایی انتقال بار و عملکرد مکانیکی اهمیت دارد. همچنین،

سه بعدی الیاف کربن و مکسین با استفاده از روش ساده انجماد-خشک کردن تهیه کردند. نتایج نشان داد که هدایت گرمایی کامپوزیت های اپوکسی به سطح فوق العاده ای در ۳۰/۲ درصد وزنی افزایش یافته و این افزایش ۴۵/۹ درصدی نسبت به اپوکسی خالص بوده است. همچنین، خواص گرمایی کامپوزیت ها مانند دمای انتقال شیشه ای و ضریب انبساط گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. تمامی نتایج نشان می دهد که کامپوزیت اپوکسی به عنوان ماده ای امیدوارکننده برای انتقال حرارت در زمینه کاربردهای الکترونیکی به شمار می آید [۳۶].

سنتز کامپوزیت اپوکسی و پلی آکریلو نیتریل در حضور نانومکسین، با بهبود قابل توجهی در مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی آبی برای فولاد Q۲۳۵ همراه هستند. این بهبود ناشی از اثر هم افزایی بین اثر پلی آکریلو نیتریل و مکسین است که باعث می شود این کامپوزیت ها با وجود هدایت الکتریکی پایین تر، حفاظت مؤثری در برابر خوردگی ارائه دهند [۳۲-۳۴]. پژوهشگران به منظور بهبود خواص گرمایی و مکانیکی رزین اپوکسی سیلیکا و مکسین را در حین سنتز به رزین اپوکسی اضافه کردند. ذرات به خوبی در ماتریس پراکنده شده، باعث افزایش پایداری گرمایی و کاهش نرخ حداکثر انتشار حرارت شد. همچنین، این ترکیب به افزایش مدول ذخیره سازی و بهبود استحکام کششی و کشش در نقطه شکست کمک می کند. اثرات دوگانه تشکیل زغال باقی مانده و اثرات مانع لایه ای مکسین با سیلیکا، در این بهبودها نقش دارند. به طور کلی، این تحقیق نشان می دهد که نانو سازه تهیه شده می تواند به طور مؤثری خواص

جدول ۳ تحقیقات اخیر در مورد کامپوزیت های اپوکسی حاوی نانوذرات مکسین [۳۰-۴۰].

نمونه	سال	نتایج مهم
اپوکسی-مکسین با ساختار دوفلزی	۲۰۲۲	بهبود ایمنی در برابر آتش
اپوکسی-مکسین	۲۰۲۰	بهبود خواص مکانیکی
اپوکسی-مکسین	۲۰۲۱	بهبود خواص چسبندگی بین سطحی
اپوکسی با پوسته تداخل الکترو مغنظیسی-مکسین	۲۰۱۹	خواص مکانیکی مناسب در ۵ درصد وزن
اپوکسی-الیاف کربن-مکسین	۲۰۲۱	اصلاح سطح مناسب با پیوند زنی
اپوکسی-مکسین	۲۰۱۹	خواص ضد خوردگی مناسب
اپوکسی-الیاف کربن-نانو مکسین	۲۰۲۰	روش سنتز با خشک کن انجمادی و خواص الکترونیکی مناسب
اپوکسی-پلی آکریلو نیتریل-مکسین	۲۰۲۲	خواص خوردگی مناسب به عنوان پوشش سطح
اپوکسی-مکسین-سیلیکا	۲۰۲۳	بهبود خواص مکانیکی
اپوکسی-فیتیک اسید-مکسین	۲۰۲۲	بهبود خواص حرارتی

می‌دهد که با توسعه مستمر این مواد، می‌توان به کاربردهای جدید و پیشرفته‌تری در صنایع مختلف دست یافت. به‌ویژه، نانومکسین‌های با ساختار دوفلزی به‌طور قابل‌توجهی عملکرد آتش‌سوزی و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی را بهبود می‌بخشند. افزودن ۱ درصد وزنی نانومکسین به این کامپوزیت‌ها منجر به کاهش خطر آتش‌سوزی می‌شود که این بهبودها ناشی از اثرات کاتالیزوری عناصر فلزی انتقالی و ساختار نانورقه‌ای مکسین است. همچنین، اصلاح الیاف کربن با مکسین و استفاده از ۳-آمین پروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان، خواص بین‌سطحی کامپوزیت‌ها را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نانومکسین‌ها می‌توانند به‌عنوان افزودنی مؤثر در پوشش‌های اپوکسی برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی و بهبود عملکرد گرمایی در بسته‌بندی‌های الکترونیکی عمل کنند. ترکیب مکسین با سیلیکا و پلی‌آکریلونیتریل نیز به بهبود خواص گرمایی و مکانیکی رزین اپوکسی کمک می‌کند. در نهایت، این تحقیق به‌طور کلی نشان می‌دهد که نانومکسین‌ها می‌توانند به‌عنوان گزینه‌های مؤثری برای بهبود ایمنی در برابر آتش و افزایش دوام و عملکرد کامپوزیت‌های پلیمری در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند. این یافته‌ها می‌توانند به توسعه فناوری‌های جدید و بهبود کیفیت محصولات در زمینه‌های مختلف منجر شوند.

پایداری گرمایی ماتریس اپوکسی می‌تواند تحت تأثیر وجود مکسین‌ها قرار گیرد و نیاز به بررسی دقیق‌تری دارد. شرایط پردازش، از جمله دمای پخت و زمان، بر ویژگی‌های نهایی نانوکامپوزیت‌ها تأثیرگذار است و بهینه‌سازی این پارامترها ضروری است. شناسایی خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌ها ممکن است چالش‌برانگیز باشد و نیاز به توسعه فنون جدید دارد. همچنین، هزینه و مقیاس‌پذیری تولید نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند چالش‌هایی را به همراه داشته باشد. به‌طور کلی، برای موفقیت در کاربرد نانوکامپوزیت‌های اپوکسی با نانوذرات مکسین در صنایع مختلف، پرداختن به این چالش‌ها ضروری است.

## ۸ نتیجه‌گیری

این پژوهش به وضوح نشان می‌دهد که نانومکسین‌ها به‌عنوان پرکننده‌های دوبعدی، تأثیر قابل‌توجهی بر بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و الکتریکی رزین‌های اپوکسی دارند. ویژگی‌های منحصربه‌فرد این نانومواد، از جمله رسانایی الکتریکی بالا و زیست‌سازگاری، آن‌ها را به گزینه‌ای نوآورانه برای حل چالش‌های موجود در این نوع رزین‌ها تبدیل کرده است. تحقیق حاضر همچنین بر اهمیت نانومکسین‌ها در بهینه‌سازی عملکرد رزین‌های اپوکسی تأکید می‌کند و نشان

## مراجع

- Blanco, I. and Oliveri, L., Effects of Novel Reactive Toughening Agent on Thermal Stability of Epoxy Resin, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 108, 685–693, **2012**.
- Capricho, J.C. and Fox, B., Multifunctionality in Epoxy Resins, *Polym. Rev.*, 60, 1–41, **2020**.
- Jin, F.L. and Li, X., Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 29, 1–11, **2015**.
- Taloub, N. and Henniche, A., Improving the Mechanical Properties, UV and Hydrothermal Aging Resistance of PIPD Fiber Using MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) Nanosheets, *Compos. Part B: Eng.*, 163, 260–271, **2019**.
- Wazalwar, R. and Sahu, M., Mechanical Properties of Aerospace Epoxy Composites Reinforced with 2D Nano-Fillers: Current Status and Road to Industrialization, *Nanoscale Adv.*, 3, 2741–2776, **2021**.
- Govindaraj, P. and Sokolova, A., Distribution States of Graphene in Polymer Nanocomposites: A Review, *Compos. Part B: Eng.*, 226, 109353, **2021**.
- Rasul, M.G. and Kiziltas, A., 2D Boron Nitride Nanosheets for Polymer Composite Materials, *npj 2d Mater. Appl.*, 5, 56, **2021**.
- Huo, S. and Song, P., Phosphorus-Containing Flame Retardant Epoxy Thermosets: Recent Advances and Future Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 114, 101366, **2021**.
- Naguib, M. and Kurtoglu, M., Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, *Adv. Mater.*, 23, 4248–4253, **2011**.
- Naguib, M. and Barsoum, M.W., Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes, *Adv. Mater.*, 33, 2103393, **2021**.
- Sun, S. and Liao, C., Two-Dimensional MXenes for Energy Storage, *Chem. Eng. J.*, 338, 27–45, **2018**.
- Sun, Y. and Li, Y., Potential Environmental Applications of MXenes: A Critical Review, *Chemosphere*, 271, 129578, **2021**.
- Song, P. and Liu, B., MXenes for Polymer Matrix Electromagnetic Interference Shielding Composites: A Review, *Compos. Commun.*, 24, 100653, **2021**.
- Naguib, M. and Mochalin, V.N., 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Adv. Mater.*, 26, 992–1005, **2014**.
- Naguib, M. and Mashtalir, O., Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano*, 6, 1322–1331, 2012.
- Dong, M. and Zhang, H., Multifunctional Epoxy Nanocomposites Reinforced by Two-Dimensional Materials: A Review, *Carbon*, 185, 57–81, **2021**.
- Yuan, S. and Linas, S., Pure & Crystallized 2D Boron Nitride Sheets Synthesized via a Novel Process Coupling Both PDCs and SPS Methods, *Sci. Rep.*, 6, 20388, 2016.
- Krishnan, U. and Kaur, M., A Synoptic Review of MoS<sub>2</sub>: Synthesis to Applications, *Superlattices Microstruct.*, 128, 274–297, **2019**.
- Verger, L. and Xu, C., Overview of the Synthesis of MXenes and Other Ultrathin 2D Transition Metal Carbides and Nitrides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 23, 149–163, **2019**.
- Shekhirev, M. and Shuck, C.E., Characterization of MXenes at Every Step, from Their Precursors to Single Flakes and Assembled Films, *Prog. Mater. Sci.*, 120, 100757, **2021**.
- Meshkian, R. and Näslund, L.-Å., Synthesis of Two-Dimensional Molybdenum Carbide, Mo<sub>2</sub>C, from the Gallium Based Atomic Laminate Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C, *Scr. Mater.*, 108, 147–150, **2015**.
- Yang, S. and Zhang, P., Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System, *Angew. Chem.*, 130, 15717–15721, **2018**.
- Zhou, J. and Zha, X., A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al<sub>3</sub>C<sub>3</sub> from Nanolaminated Zr<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>5</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 5008–5013, **2016**.
- Sun, W. and Shah, S.A., Electrochemical Etching of Ti<sub>2</sub>AlC to Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> (MXene) in Low-Concentration Hydrochloric Acid Solution, *J. Mater. Chem. A*, 5, 21663–21668, **2017**.
- Wang, L. and Chen, L., Fabrication on the Annealed Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/Epoxy Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding Application, *Compos. Part B: Eng.*, 171, 111–118, **2019**.
- Mashtalir, O. and Naguib, M., Intercalation and Delamination of Layered Carbides and Carbonitrides, *Nat. Commun.*, 4, 1716, **2013**.
- Lv, G. and Wang, J., Intercalation and Delamination of Two-Dimensional MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) and Application in Sodium-Ion Batteries, *Mater. Lett.*, 219, 45–50, **2018**.
- Kang, R. and Zhang, Z., Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy Composites Filled with 2D Transition Metal Carbides (MXenes) with Ultralow Loading, *Sci. Rep.*, 9, 9135, **2019**.
- Liu, L. and Ying, G., Functionalization with MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) Enhances the Wettability and Shear Strength of Carbon Fiber-Epoxy Composites, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 5553–5562, **2019**.

30. Seyedin, S. and Zhang, J., Facile Solution Processing of Stable MXene Dispersions towards Conductive Composite Fibers, *Glob. Chall.*, 3, 1900037, **2019**.
31. Szeluga, U. and Pusz, S., Effect of Graphene Filler Structure on Electrical, Thermal, Mechanical, and Fire Retardant Properties of Epoxy-Graphene Nanocomposites—A Review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 46, 152–187, **2021**.
32. Ji, Z.J. and Zhang, L., Mechanical and tribological properties of nanocomposites incorporated with two-dimensional materials, *Friction*, 8, 813–846, **2020**.
33. Zhang, H. and Wang, L., Effects of 2-D Transition Metal Carbide Ti<sub>2</sub>CT:X on Properties of Epoxy Composites, *RSC Adv.*, 6, 87341–87352, **2016**.
34. Carey, M.S. and Sokol, M., Water Transport and Thermo-mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>z</sub> MXene Epoxy Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 39143–39149, **2019**.
35. Hatter, C.B. and Shah, J., Micromechanical Response of Two-Dimensional Transition Metal Carbonitride (MXene) Reinforced Epoxy Composites, *Compos. Part B Eng.*, 182, 107603, **2020**.
36. Feng, A. and Hou, T., Preparation and Characterization of Epoxy Resin Filled with Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Nanosheets with Excellent Electric Conductivity, *Nanomaterials*, 10, 162, **2020**.
37. Liu, L. and Ying, G., Aqueous Solution-Processed MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) for Non-Hydrophilic Epoxy Resin-Based Composites with Enhanced Mechanical and Physical Properties, *Mater. Des.*, 197, 109276, **2021**.
38. Liu, L. and Ying, G., Attapulgite–Mxene Hybrids with Ti<sub>3</sub>c<sub>2</sub>tx Lamellae Surface Modified by Attapulgite as a Mechanical Reinforcement for Epoxy Composites, *Polymers*, 13, 1820, **2021**.
39. Zhao, X. and Qi, S., Preparation and Mechanical Performances of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites by Mxene Nanosheets Coating, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30, 10516–10523, **2019**.
40. Ding, R. and Sun, Y., Enhancing Interfacial Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites by Grafting MXene Sheets (Ti<sub>2</sub>C), *Compos. Part B: Eng.*, 207, 108580, **2021**.

# مروری بر خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان‌ها با استفاده از پیوندهای شیمیایی و فیزیکی پویا

محمود حیدری\*

دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

## چکیده ...

سازوکارهای خودترمیم‌شوندگی در پلی‌یورتان‌ها شامل استفاده از پیوندهای کووالانسی پویا همچون پیوندهای دی‌سولفیدی، ایمینی، بوروکسینی، آلوکسی آمین و ... و پیوندهای غیرکووالانسی فیزیکی پویا همچون پیوندهای هیدروژنی یگانه و چندگانه، کوئوردیناسیونی فلزی، یونی و ... مورد بررسی و مرور قرار گرفتند. شرایط ترمیم‌شوندگی و عوامل محرک خارجی مورد نیاز برای آغاز خودترمیم‌شوندگی این سازوکارها بررسی شد. نتایج نشان داد در بسیاری از سازوکارها همچون استفاده از پیوندهای پویای بوروکسینی و یا ایمینی بهره‌گیری از عامل محرک خارجی همچون تغلیظ سطحی با محلول اتانول و یا اعمال دماهای بالا ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. مرور منابع علمی نشان داد استفاده از پلی‌ال‌های با قابلیت تعویض‌کننده در فاز نرم موجب بهره‌گیری از قابلیت حافظه‌شکلی و تسهیل بیشتر خودترمیم‌شوندگی و عدم نیاز به نیرو و فشار خارجی برای تماس و نزدیک کردن سطوح ترک‌خورده خواهد شد. نتایج نشان داد ترکیب سازوکارهای کووالانسی پویا و غیرکووالانسی پویا در دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب و شرایط خودترمیم‌شوندگی تسهیل‌شده راهگشاست. اصول حاکم بر انتخاب هریک از قطعه‌های نرم و سخت برای بیشینه شدن خواص خودترمیمی در شرایط محیطی مرور شد. نتایج نشان داد فازهای سخت با حداقل برهم‌کنش حاصل از عوامل پخت یا گسترش‌دهنده زنجیر نامتقارن ایزوفورن دی‌ایزوسیانات یا ایزوفورن دی‌آمین منجر به تسهیل خودترمیم‌شوندگی خواهد شد. استفاده از پلی‌ال‌های دارای اکسیژن همچون پلی‌ترامتلین‌ترگلیکول موجب سهم‌شدن فاز نرم در خودترمیم‌شوندگی با سازوکار پیوند هیدروژنی خواهد شد.

## واژه‌های کلیدی:

پلی‌یورتان،  
خودترمیم‌شوندگی،  
پیوند کووالانسی پویا،  
حافظه‌شکلی،  
فاز نرم و سخت

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

## ۱ مقدمه

با انجام واکنش‌هایی همچون شبکه‌ای شدن موجب ترمیم ناحیه آسیب‌دیده می‌شوند، (شکل ۱). داس و همکاران با استفاده از ریزپوشینه‌های دی‌سیکلوپنتادی‌ان (DCPD) و کاتالیزور گرابس پایه روتیم (Ru-based Grubbs) موفق به ایجاد سازوکار خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) و عامل پخت تولوئن‌دی‌ایزوسیانات (TDI) شدند [۵]. پوسته ریزپوشینه‌ها از ملامین/فرمالدهید بوده و در حضور عوامل امولسیون‌کننده سدیم لوریل سولفات (SLS) و پایدارکننده پلی‌وینیل‌الکل (PVA) بر روی هسته دی‌سیکلوپنتادی‌ان قرار گرفتند. اندازه ریزپوشینه‌ها از ۱۰ تا ۱۵۰ میکرون متغیر بوده و بیشترین توزیع آن در محدوده ۴۰ تا ۶۰ میکرون بود. این ریزپوشینه‌ها پس از بازشدن در حضور کاتالیزور واکنش پلیمری شدن انجام داده و باعث پرشدگی محل ترک می‌شوند. نتایج نشان داد بازده خودترمیم‌شوندگی در حضور مقادیر ۲/۵، ۵ و ۷/۵٪ وزنی از ریزپوشینه و ۰/۲ وزنی از کاتالیزور گرابس پایه روتیم به ترتیب ۲۰٪، ۴۹٪ و ۳۵٪ بود. هیچ یک از اجزای دی‌سیکلوپنتادی‌ان و کاتالیزور گرابس پایه روتیم به‌تنهایی قابلیت ترمیم بستر را نداشتند. در مجموع تعداد مواد اولیه و عوامل فرایندی تأثیرگذار در ضخامت پوسته، اندازه و توزیع آن‌ها، بازده پایین خودترمیم‌شوندگی و ایجاد لایه ناهمگون با بستر را می‌توان از معایب اصلی این روش دانست. در مقایسه با روش خودترمیم‌شوندگی بیرونی، خودترمیم‌شوندگی درونی صرفاً با استفاده از ساختار ذاتی و درونی زنجیرها منجر به ترمیم سریع، با تکرارپذیری و بازده بالا می‌شود [۴، ۶]. در سال‌های اخیر استفاده از پیوندهای کووالانسی پویا به‌عنوان روش پیشرو در تهیه پلی‌یورتان‌های خودترمیم‌شونده معرفی شده‌اند. این پیوندهای کووالانسی پویا قابلیت شکست و تعویض و بازآرایی در شرایط ویژه‌ای برخلاف سایر پیوندهای کووالانسی دارند [۷]. از این موارد می‌توان به پیوندهای دی‌سولفیدی، کارباماتی، ایمین‌های متصل به گروه‌های اوره و دیلز-آلدر اشاره کرد. در برابر پیوندهای کووالانسی پویا، می‌توان به پیوندهای غیرکووالانسی پویا اشاره کرد. انتظار می‌رود



شکل ۱ مراحل خودترمیم‌شوندگی بستر (قرمز) با روش بیرونی با ایجاد ترک و بازشدن و شکسته‌شدن پوسته (زرد رنگ) و انجام واکنش عامل خودترمیم‌کننده (سبز) و کاتالیزور (آبی) [۴].

امروزه پلیمرها به علت ارزانی، سبک بودن، سهولت شکل‌دهی و خواص مطلوب از از اصلی‌ترین مواد مورد استفاده بشر هستند. با این حال، هرگونه آسیب‌دیدگی منجر به پایان یا کاهش قابل توجه طول عمر این مواد می‌شود. ترمیم آسیب دیدگی با روش‌هایی همچون جوش، وصله‌گذاری و . . . امکان‌پذیر است. یکی از روش‌های نوین و نوظهور مورد علاقه محققان، ترمیم محل آسیب‌دیدگی پلیمرها به‌صورت خودبه‌خودی همچون ترمیم بافت موجودات زنده در حیوانات و گیاهان است. پلی‌یورتان‌ها به‌عنوان یکی از پرکاربردترین و متنوع‌ترین پلیمرها از واکنش ماکروپولی‌ال‌ها با پلی‌ایزوسیانات‌ها در حضور گسترش‌دهنده زنجیر (Chain Extender) تهیه می‌شوند. ماکروپولی‌ال‌ها (پلی‌اتردی‌ال، پلی‌استردی‌ال، پلی‌بوتادین‌دی‌ال و . . .) به‌عنوان فاز نرم با دمای انتقال شیشه‌ای پایین هستند [۱]. پلی‌ایزوسیانات (آروماتیک یا آلیفاتیک) به همراه گسترش‌دهنده زنجیر (دی‌ال یا دی‌آمین) به‌دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی دارای دمای انتقال شیشه‌ای بالایی بوده و با خودچینی (Self-Assembly) در کنار یکدیگر به‌عنوان فاز سخت در نظر گرفته می‌شوند. بنابراین پلی‌یورتان‌ها با دارا بودن ساختار چندقطعه‌ای (Multi-Block) به علت ایجاد قابلیت طراحی مولکولی به‌منظور دستیابی به خواص متنوع از پرکاربردترین پلیمرها هستند. در واقع پلی‌یورتان‌ها کولپلیمرهایی با فرآیند پلیمری شدن سهل بوده و در نتیجه امکان طراحی خواص برحسب انتخاب هر قطعه زنجیر امکان‌پذیر است [۲]. این مواد در پوشش‌ها، چسب‌ها، جوهرهای چسب، منسوجات و . . . استفاده می‌شوند. ایجاد قابلیت خودترمیم‌شوندگی با قرار دادن عوامل گوناگون در قطعه‌های پلی‌یورتان مورد توجه دانشمندان است. بر مبنای نوع و سازوکار ترمیم، دو نوع خودترمیم‌شوندگی درونی و بیرونی امکان‌پذیر است [۳]. در سازوکار خودترمیم‌شوندگی بیرونی از افزودنی‌های ترمیم‌کننده (Healing Agent) استفاده می‌شود. مواد خودترمیم‌شونده بیرونی به دو نوع میکروکپسول‌دار شدن (Microencapsulated) و ریزمویرگی (Self-healing agent) تقسیم‌بندی می‌شوند [۴]. سادگی و بازده بالا از مزایای روش بیرونی است، با این حال، از معایب این روش می‌توان به محدودیت زمان خودترمیم‌شوندگی اشاره کرد. سازوکار عملکرد خودترمیم‌شوندگی بیرونی شامل قرارگرفتن عامل خودترمیم‌کننده در پوسته‌هایی همچون ریزپوشینه‌های در مقیاس میکرو یا نانو، الیاف توخالی یا ریزمویرگ‌ها و توزیع آن به همراه کاتالیزور در داخل بستر است. در صورت ایجاد آسیب، این پوسته‌ها باز شده و عامل خودترمیم‌کننده به همراه کاتالیزور



و دی‌تلوریدی در ساختار گسترش‌دهنده زنجیر منجر به ایجاد فرایند خودترمیمی با عامل محرک نور مرئی در پلی‌یورتان بر پایه پلی‌ترامتیلن اترگلیکول به‌عنوان پلی‌ال (PTMG)، ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) به‌عنوان عامل پخت و بیس‌هیدروکسی‌متیل‌پروپیونیک‌اسید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده شد. انرژی پیوند دی‌تلوریدی کمتر از انرژی پیوند دی‌سولفیدی و دی‌سلنیدی است. نتایج نشان داد حضور تابش مرئی موجب شکست پیوند دی‌تلوریدی یا دی‌سلنیدی شده و با تشکیل ماکروادی‌کال فرایند تعویض تسریع می‌شود. با این‌حال، نتایج نشان داد حذف تابش مرئی موجب کاهش ۶۰٪ فرایند ترمیم در دمای محیط شد.

### ۲-۳ پیوند ایمینی

از دیگر پیوندهای پویا با قابلیت ایجاد خودترمیم‌شوندگی پیوند ایمینی است. منظور از پیوند ایمینی اتصال کربن و نیتروژن با پیوند دوگانه با یکدیگر است. سه نوع پیوند ایمینی الف) آب‌گریز/تراکمی شدن، ب) انتقال آمین-ایمین و ج) واکنش متاسیس ایمین از نوع پویا بوده و در ساختار زنجیر پلیمر قابلیت خودترمیم‌شوندگی ایجاد می‌کند [۹]. در این میان، پیوند ایمینی آروماتیک شیف (Aromatic Schiff Base یا ASB) که در آن اتم‌های کربن و نیتروژن با پیوند دوگانه با یکدیگر متصل بوده و هرکدام از طرف دیگر به گروه آریل متصل هستند قابلیت ایجاد خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط را داراست. این پدیده مربوط به جابه‌جایی الکترون‌های پای بر روی حلقه آروماتیک است. با این‌حال مشاهده رفتار خودترمیم‌شوندگی با استفاده از این نوع پیوند در دمای اتاق نیز مستلزم استفاده از نور مرئی به‌عنوان عامل محرک بیرونی است. خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان بر پایه پلی‌ترامتیلن‌اترگلیکول (PTMG) به‌عنوان پلی‌ال و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) به‌عنوان عامل پخت و دی‌متیل‌پروپیونیک‌اسید (DMPA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده و بوتان دی‌ال (BDO) و هیدروکسی‌بنزیدین آنیلین (DiASB-Di-OH) به‌عنوان گسترش‌دهنده‌های زنجیر توسط فن و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۱۰]. ترکیب هیدروکسی‌بنزیدین آنیلین (DiASB-Di-OH) دارای پیوند ایمینی آروماتیک شیف (ASB) است. آنان دریافتند خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان در مدت زمان ۲۴ ساعت در حضور نور مرئی ۸۳٪ بوده و در حالت تاریک (بدون عامل محرک خارجی) در این مدت ۴۹٪ بود. نتایج نشان داد فرایند خودترمیمی در شش ساعت نخست با شیب تند افزایش یافته و سپس تا مدت زمان ۲۴ ساعت با شیب کمتری ادامه یافت. نتایج نشان داد بازده خودترمیمی نسبت به مقدار

پیوندهای غیرکووالانسی پویا دارای بازده خودترمیم‌شوندگی بالایی هستند زیرا انرژی پیوندهای غیرکووالانسی پایین‌تر از پیوندهای کووالانسی است. علاوه‌براین، انتخاب ترکیبات متفاوت غیرکووالانسی همچون لیگاند-فلز یا پیوندهای هیدروژنی دستیابی به خواص متنوع را امکان‌پذیر می‌سازد.

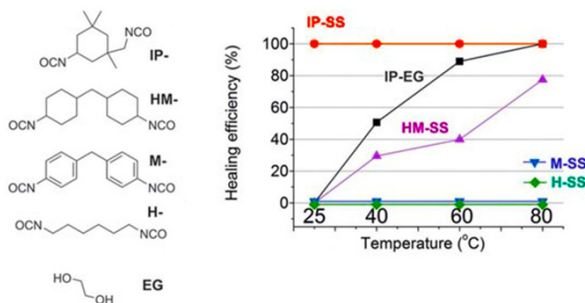
## ۲ پیوندهای کووالانسی پویا

### ۲-۱ پیوندهای دی‌سولفیدی

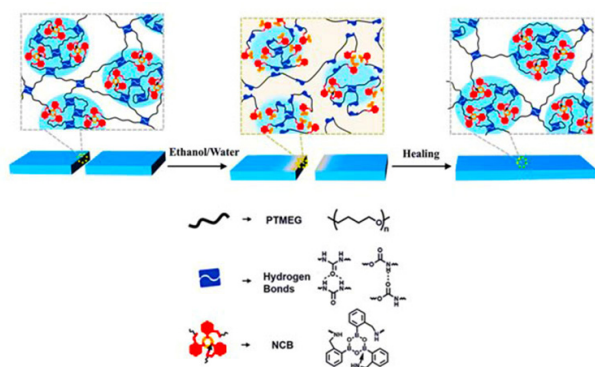
استفاده از گسترش‌دهنده‌های زنجیری دارای گروه دی‌سولفیدی با قابلیت انجام واکنش تعویض پیوندهای سولفیدی یکی از روش‌های بسیار مورد توجه در فرایند خودترمیم‌شوندگی است. برخلاف ترکیبات آلیفاتیک دی‌سولفیدی، پیوندهای دی‌سولفیدی آروماتیک قابلیت خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط بدون عامل محرک خارجی دیگری را دارند. با این‌حال، کیم و همکاران [۸] دریافتند چینش متراکم با برهم‌کنش‌های نیرومند میان قطعه‌های سخت پلی‌یورتان با ترکیبات دی‌ایزوسیاناتی متقارن با قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های پای-پای یا ترکیبات دی‌ایزوسیاناتی با قابلیت بلوری شدن، تأثیر قابل توجهی بر کاهش بازدهی خودترمیم‌شوندگی از طریق پیوندهای پویای دی‌سولفیدی آروماتیک دارد، شکل ۲. آنان دریافتند چینش آزادانه و نامتراکم قطعه‌های سخت با عوامل دی‌ایزوسیاناتی نامتقارن همچون ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) منجر به افزایش تحرک‌پذیری و آزادی قطعات زنجیر دارای گروه‌های دی‌سولفیدی شده و قرارگیری تعداد بیشتری از آن‌ها در سطح ترک و در نتیجه ترمیم در دمای محیط را تسهیل می‌کند.

### ۲-۲ پیوندهای دی‌سلنیدی و دی‌تلوریدی

مشابه پیوندهای دی‌سولفیدی، استفاده از پیوندهای دی‌سلنیدی



شکل ۲ تأثیر نوع دی‌ایزوسیانات (ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات IP، متیلن‌بیس‌سیکلو‌هگزیل‌ایزوسیانات HM، متیلن‌بیس‌فنیل‌ایزوسیانات IM و هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات H و اتیلن‌گلیکول EG) بر بازده خودترمیم‌شوندگی بر پایه پیوند پویای دی‌سولفیدی در دماهای مختلف [۸]

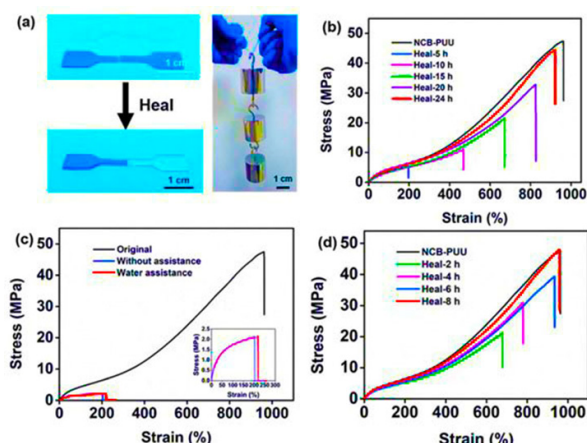


شکل ۴ سازوکار ترمیم با استفاده از پیوندهای بوروکسین بوروکسین احاطه شده با نیتروژن (NCB) [۱۲].

بازده خودترمیمی برای سطوح تحریک شده با ترکیب آب/اتانول در ۵ نشان داده شد. نتایج نشان داد منحنی تنش-کرنش قطعه ترمیم یافته با زمان خیس شدگی سطحی دو دقیقه در ترکیب آب/اتانول با نسبت ۱/۲ در مدت زمان ۲۰ دقیقه در دمای محیط مشابه قطعه اولیه بود. در صورتی که خیس شدگی سطحی با آب خالص، منجر به فرایند خودترمیمی نشد. خیس شدگی سطحی با اتانول خالص منجر به بازده خودترمیمی ۱۰۰٪ در طی تنها ۸ ساعت در دمای محیط شد.

## ۲-۵ پیوندهای آلوکسی آمین

پلی یورتان خودترمیم شونده در دمای محیط با استفاده از مشتقات آلوکسی آمین توسط ژانگ و همکاران تهیه شد. مشتقات آلوکسی (ترکیبات دارای پیوند C-ON) قابلیت تعویض پیوندی دارند. از واکنش میان پلی اتیلن گلیکول (PEG) با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول به عنوان پلی ال با عامل پخت ایزوفورن دی ایزوسیانات



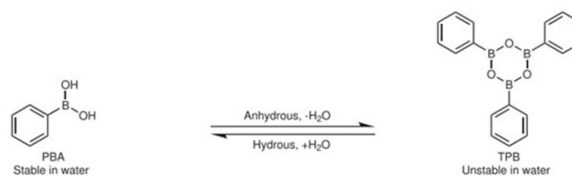
شکل ۵ تحمل وزنه ۱۵۰۰ گرمی پس از خودترمیمی (a)، منحنی تنش کرنش قطعات خودترمیم شده در زمان های مختلف با عامل محرک سطحی ترکیب آب/اتانول (b)، آب خالص (c) و اتانول خالص (d) [۱۲].

قطعه دارای پیوند ایمینی آروماتیک شیف در مقدار ۲۴٪ وزنی بیشینه بود. با افزایش مقدار پیوند ایمینی آروماتیک شیف (ASB) به بیش از ۲۴٪ وزنی در زنجیر، آزادی و تحرک زنجیر کاهش یافته و بازده خودترمیمی کاهش یافت. بازده خودترمیمی اندک (حدود ۱۵٪) بدون حضور پیوندهای ایمینی نیز مشاهده شد. این پدیده مربوط به برقراری پیوندهای هیدروژنی بود. سازوکار ارائه شده برای خودترمیم شونده توسط آنان شامل (۱) تشکیل پیوندهای هیدروژنی از دو طرف سطح آسیب دیده (۲) تشکیل ساختارهای رزونانسی میان پیوندهای ASB مجاور (۳) تشکیل حلقه چهارتایی از اتم های کربن و نیتروژن توسط الکترون های نامستقر (۴) تابش نور مرئی و تسهیل فرایند تعویض ایمینی میان دو سطح آسیب دیده بود.

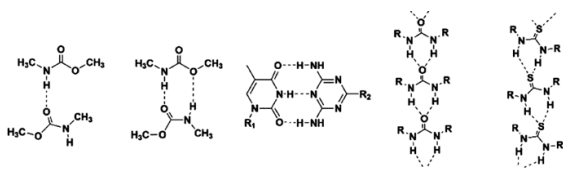
## ۴-۲ پیوندهای بوروکسین

ترکیبات شامل حلقه بوروکسین (حلقه شش تایی از اتم های بور و اکسیژن) با قابلیت آب کافت در حضور آب و تراکمی شدن تعادلی، قابلیت استفاده به عنوان پیوند پویا در تهیه پلی یورتان های خودترمیم شونده دارند، شکل ۳.

از واکنش پلی تترامتلین اتر گلیکول، متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات و بوریک اسید خاتمه یافته با گروه های آمینی و ایجاد حلقه بوروکسین احاطه شده با اتم های نیتروژن (-Nitrogen-coordinated boroxines) پلی یورتان خودترمیم شونده در دمای محیط توسط گو و همکاران [۱۲] تهیه شد. عامل محرک خودترمیم شونده غوطه وری سطح شکست به مدت دو دقیقه در ترکیب آب و اتانول یا اتانول خالص بود. این غوطه وری منجر به آب کافت گروه بوروکسین شده و پس از تماس مجدد سطوح با یکدیگر و انجام واکنش تراکمی شدن، اتصال دو سطح صورت می گیرد. نفوذ ترکیب آب و اتانول موجب از میان رفتن پیوندهای هیدروژنی و آب کافت و شکست پیوندهای بوروکسین شده و در نتیجه تحرک زنجیرهای سطحی افزایش می یابد. در ادامه با تماس سطوح آسیب دیده، زنجیرها در یکدیگر نفوذ کرده و با تشکیل مجدد پیوندهای بوروکسین و هیدروژنی فرایند خودترمیم شونده صورت می گیرد، شکل ۴.



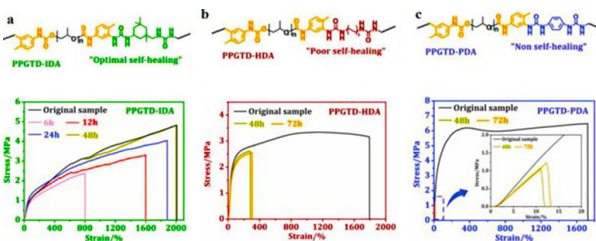
شکل ۳ واکنش تعادلی تراکمی شدن و آب کافت حلقه بوروکسین و فنیل بوریک اسید [۱۱]



شکل ۶ نمایی از پیوندچندگانه هیدروژنی [۱۳]

هیدروژنی زیگزاگی، ساختار ماده آمورف بوده و با دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب، انرژی لازم برای تبادل پیوندی در دمای اتاق فراهم خواهد بود. بازیابی خواص مکانیکی در دمای محیط طی تنها شش ساعت صورت گرفت. از طرف دیگر، استفاده از ترکیبات شیمیایی نامتقارن همچون ایزوفورن‌دی‌آمین در ساختار پلی‌یورتان بر پایه‌ی پلی‌پروپیلن‌گلیکول و تولوئن‌دی‌ایزوسیانات منجر به شکل‌گیری پیوندهای هیدروژنی چندگانه نامتقارن شد که ممانعت فضایی از شکل‌گیری آرایش منظم بلوری جلوگیری می‌کند [۱۵]. مقایسه عملکرد خودترمیمی در دمای محیط این پلی‌یورتان با گسترش‌دهنده زنجیر ایزوفورن‌دی‌آمین، هگزان‌دی‌آمین و پارافین‌دی‌آمین در شکل ۷ مشاهده می‌شود.

تفاوت محسوس در رفتار خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان با گسترش‌دهنده زنجیر ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات با دو نوع گسترش‌دهنده زنجیر دیگر به نامتقارن بودن آن و پایین‌تر بودن انرژی چسبندگی در حضور آن به سبب کاهش پیوندهای هیدروژنی نسبت داده شد. از دیگر ترکیبات مورد توجه در ایجاد رفتار خودترمیمی در پلی‌یورتان‌ها استفاده از ۲-یوریدو-۳-پیریمیدون (UPy) است. این ترکیب قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی چهارگانه داشته و با قرارگیری در زنجیره اصلی یا شاخه جانبی و یا حتی انتهای زنجیر، شرایط خودترمیمی در دمای محیط و خواص مکانیکی مطلوب و بالا را به صورت هم‌زمان فراهم می‌کند. پیوندهای چهارگانه هیدروژنی UPy همچون نقاط شبکه‌شده فیزیکی عمل کرده و موجب افزایش قابل توجه استحکام و افزایش طول تا شکست می‌شوند. حضور این نقاط شبکه‌شده موجب ارتقای بازشدگی زنجیرهای بین



شکل ۷ تأثیر سه‌نوع گسترش‌دهنده زنجیر ایزوفورن‌دی‌آمین، هگزان‌دی‌آمین و پارافین‌دی‌آمین بر خودترمیمی پلی‌یورتان بر پایه پلی‌پروپیلن‌گلیکول و تولوئن‌دی‌ایزوسیانات [۱۵].

در حضور ۵-هیروکسی-۲-(۴-هیدروکسی-۲،۶،۶-تترامیل پیریدین-۱-ایکسی)-۲-متیل پنتانیتربیل (که بصورت مخفف CTPO نشان داده می‌شود) به‌عنوان مونومر با قابلیت تعویض پیوند، پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده در دمای محیط تهیه شد. حضور پیوند سه‌گانه نیتروژن-کربن موجب کاهش انرژی پیوند میان کربن و اکسیژن شده و در نتیجه شکست و ترکیب مجدد آن در دماهای پایین تسهیل می‌شود. بازده خودترمیمی این قطعه پلی‌یورتانی شکننده از طریق نسبت انرژی شکست ایزود قطعه ترمیم‌یافته به اولیه اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد بازده خودترمیمی در دمای ۱۵ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشابه یکدیگر بوده و محیط خشی آرگون یا حضور اکسیژن هوا بر آن بی‌تأثیر بود.

### ۳ روش پیوندهای پویای غیر کووالانسی ۳-۱ پیوند هیدروژنی

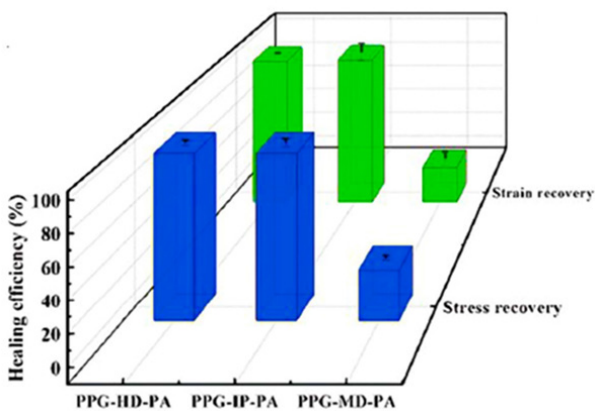
با توجه به حضور اتم‌های هیدروژن متصل به نیتروژن و اتم اکسیژن در گروه کربونیل، پیوند هیدروژنی در پلی‌یورتان‌ها به‌صورت عمومی برقرار است. پیوند هیدروژنی میان اتم هیدروژن دارای پیوند کووالانسی با اتم الکترونگاتیو (همچون فلئور، اکسیژن و نیتروژن) و اتم الکترونگاتیو دیگر شکل می‌گیرد. انرژی پیوند هیدروژنی وابسته به الکترونگاتیو اتم‌های متصل به آن است. در حالت کلی انرژی پیوند هیدروژنی حدود ۵٪ انرژی پیوند کووالانسی کربن-کربن بوده و انرژی پیوند قوی‌ترین پیوندهای هیدروژنی نیز کمتر از ۵۰٪ انرژی پیوند کووالانسی کربن-کربن است. بنابراین این نوع پیوند با قابلیت شکست و اتصال مجدد در دمای محیط، امکان خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط را فراهم می‌کند. عموماً پیوندهای هیدروژنی در ساختار پلی‌یورتان‌ها به‌صورت یگانه و با انرژی و استحکام پیوند پایین بوده و بنابراین نرخ بازیابی و ترمیم در دماهای پایین بسیار کند و اندک است. بنابراین استفاده از پیوندهای هیدروژنی چندگانه (Multiple Hydrogen Bonds) منجر به افزایش احتمال ترمیم و بازیابی خواص اولیه خواهد شد. نمایی از انواع پیوندهای چندگانه هیدروژنی در شکل ۶ مشاهده می‌شود [۱۳].

پیوندهای هیدروژنی چندگانه منظم احتمال شکل‌گیری بلورها را در پلی‌یورتان افزایش می‌دهند. این بلورینی منجر به افزایش خواص مکانیکی پلی‌یورتان می‌شود. با این حال، این نوع پیوندهای هیدروژنی چندگانه منجر به کاهش تحرک و آزادی قطعه‌های پلی‌یورتان نیز شده و دمای مورد نیاز برای آغاز فرایند خودترمیم‌شوندگی بالاتر خواهد بود. به‌منظور حل این مشکل، استفاده از پیوندهای هیدروژنی با نظم پایین‌تر زیگزاگی توسط آدیا و همکاران پیشنهاد شد [۱۴]. با تشکیل این نوع پیوندهای

پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) نشان دادند. استحکام کششی و قابلیت حافظه شکلی پلی یورتان با عامل پخت ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) بالاتر از پلی یورتان با عامل پخت هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] بود. رابطه مدول و استحکام کششی با بازده خودترمیم شونده معکوس بود، شکل ۸. برهم کنش های فشرده تر و نیرومندتر در فاز سخت موجب کاهش توانایی تحرک و نفوذ فاز نرم برای آغاز و تکمیل خودترمیم شونده می شود.

### ۲-۳ پیوندهای کوئوردیناسیونی فلزی

دسته ای از ترکیب های شیمیایی شامل یک اتم فلزی (معمولاً فلزات واسطه) در مرکز و مولکول های اطراف آن موسوم به لیگاند را ترکیبات کوئوردیناسیونی یا کمپلکس فلزی می نامند. تعداد پیوندهای متصل به لیگاندها را عدد کوئوردیناسیون کمپلکس می نامند. انرژی پیوند میان اتم فلزی و لیگاند در حدود ۵۰ تا ۲۰۰ کیلوژول بر مول است. اتم های فلزی متداول عبارتند از  $Fe^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$  و لیگاندهای مرسوم عبارتند از کتگول، کربوکسیلیک اسید، پیریدین و ایمیدازول. قراردادن قطعه شامل کمپلکس با هسته فلزی  $+Fe$  و لیگاند پیریدین (PY) و تشکیل پیوند کوئوردیناسیونی بازگشت پذیر تحت اعمال تنش در ساختار پلی یورتان بر پایه پلی ال پلی پروپیلن گلیکول و عامل پخت هگزامتیلن دی ایزوسیانات منجر به ایجاد خواص مکانیکی مطلوب (استحکام کششی معادل با ۴/۶۴ مگاپاسکال و افزایش طول تا شکست معادل با ۵۰٪) و خودترمیمی قابل توجه شد، شکل ۹. بازده خودترمیمی پلی یورتان مذکور در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد پس از گذشت ۲۴ ساعت به بالای ۸۰٪ و پس از ۳۶ ساعت به ۹۶٪ رسید [۲۰]. در دمای ۵ درجه سانتی گراد نیز

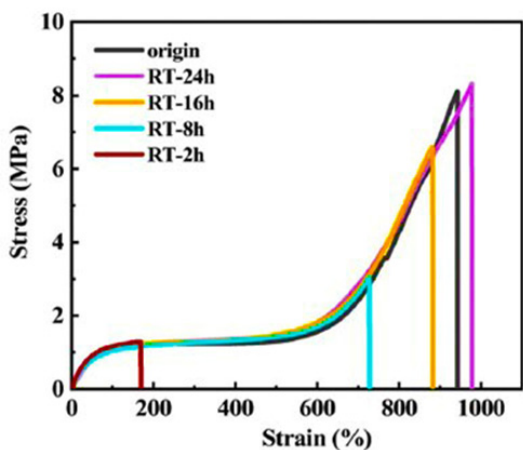


شکل ۸ بازده خودترمیم شونده در دمای محیط پلی یورتان با سه نوع عامل پخت IPDI، HDI و MDI [۱۹]

آن ها شده و در مقادیر کشش بالاتر، این برهم کنش های فیزیکی به صورت جزئی از میان می روند [۱۶]. نتایج نشان داد حضور ۰/۲ مولی از UPy در ساختار پلی یورتان بر پایه پلی تترامتیلن گلیکول و ایزوفورن دی ایزوسیانات موجب ترمیم و بازگشت پذیری خواص مکانیکی در دمای محیط در مدت ۴۸ ساعت شد [۱۶]. نتایج نشان داد قرار گرفتن گروه های UPy در انتهای زنجیر نسبت مرکز زنجیر موجب افزایش میزان بازده خودترمیمی در دمای محیط و خواص مکانیکی قابل توجه (استحکام کششی و افزایش طول تا شکست) می شود. این مسئله به آزادی بیشتر گروه های انتهایی نسبت به گروه های میانی نسبت داده شد [۱۷]. زمان بازیابی ۹۰٪ خواص مکانیکی با قرار دادن گروه های انتهایی UPy در پلی یورتان بر پایه IPDI و ترکیب پلی اتیلن گلیکول و پلی پروپیلن گلیکول (به عنوان پلی ال) حدود ۱۲ ساعت در دمای محیط بود. نتایج نشان داد UPy برای بالاترین میزان ترمیم، دارای مقادیر بهینه بوده و مقادیر بیش از حد آن موجب کندی و محدودیت حرکت زنجیرهای پلی یورتان خواهد شد. پلی یورتان های خودترمیم شونده خطی با پلی پروپیلن گلیکول با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول به عنوان پلی ال و سه نوع عامل پخت متفاوت هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸]، ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) یا دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) به همراه ایزوفورن دی آمین (IPDA) به عنوان گسترش دهنده زنجیر توسط جینگ و همکاران تهیه شد [۱۹]. سازوکار مورد استفاده در خودترمیم شونده پلی یورتان های مذکور پیوندهای هیدروژنی یگانه بود. نتایج نشان داد دمای انتقال شیشه ای سه نوع پلی یورتان با عوامل پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI)، ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) و هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] به ترتیب برابر با ۱۷-، ۳۳- و ۳۸- سانتی گراد بود. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نیز نشان دهنده جدایی فاز شدیدتر با عامل پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) نسبت به دو عامل پخت هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] و ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) بود. تأثیر ساختار متراکم تر، فشرده تر و نیرومندتر حاصل از پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش های پای-پای در بخش سخت زنجیر پلی یورتان با عامل پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) نسبت به دو عامل پخت دیگر در خواص کششی نیز مشهود بود. به عبارت دیگر، پلی یورتان های با عامل پخت حلقوی آلیفاتیک ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) و خطی هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] به دلیل ساختار نامتراکم قطعه های سخت و در نتیجه انرژی پیوند و چسبندگی کمتری میان آن ها در فاز سخت، کشش پذیری بیشتری نسبت به پلی یورتان با عامل

ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات با نسبت ۴ به ۶ بالاترین خواص کششی را نشان داد. پلی‌یورتان مذکور در مدت ۸ و ۲۴ ساعت در دمای محیط بازده خودترمیمی به ترتیب ۴۰٪ و ۱۰۰٪ نشان داد. با افزایش دما به ۶۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان خودترمیمی به ۵ ساعت کاهش یافت، شکل ۱۰.

تیم پژوهشی مذکور در بررسی دیگری به خودترمیمی پلی‌یورتان حاصل از واکنش پلی‌ال پلی‌هیدروفوران و گسترش دهنده‌های زنجیر ایزوفورن‌دی‌آمین و آمینوفیل‌دی‌سولفید با عامل پخت ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات پرداختند [۲۲]. در این پلی‌یورتان سازوکارهای (۱) پیوند هیدروژنی یگانه و (۲) تعویض پیوندهای دی‌سولفیدی در خودترمیمی سهیم بودند. نتایج نشان داد این چسب در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در طی شش ساعت خودترمیمی ۱۰۰٪ داشته و این در حالی است که بازده خودترمیمی در دمای محیط در طی ۳۶ ساعت بیش از ۹۰٪ بود. نتایج نشان داد سهم سازوکار پیوندهای هیدروژنی در فرایند خودترمیمی حدود ۴۰٪ است. ژیاوژیا و همکاران [۲۳] از تلفیق هم‌زمان پیوندهای هیدروژنی و دی‌سولفیدی برای افزایش بازده خودترمیم‌شوندگی استفاده کردند. آنان با استفاده از واکنش پلی‌ترامیلن‌اتر گلیکول (PTMG) و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) و هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید، پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده با بازده خودترمیمی حدود ۷۰٪ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت تهیه کردند. بازده خودترمیم‌شوندگی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲ ساعت کمتر از ۵۰٪ بود. با افزایش زمان به شش ساعت بازده خودترمیمی حدود ۱۰۰٪ بود. از طرف دیگر، افزایش دما از ۲۰ به ۳۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش دوبرابری بازده در طی ۲۴ ساعت شد. نتایج



شکل ۱۰ رفتار خودترمیمی چسب دارای عامل پخت ترکیبی متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات با نسبت ۴ به ۶ در زمان‌های مختلف [۲۱]

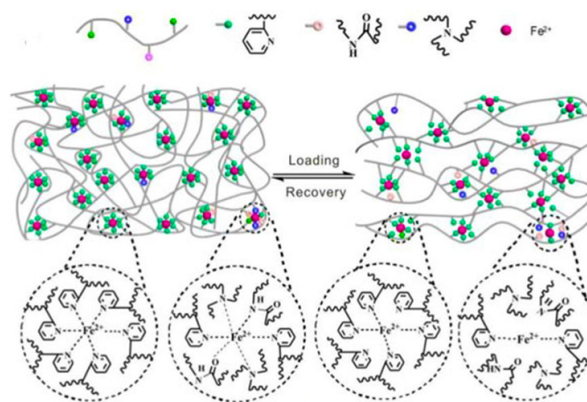
بازده خودترمیمی ۳۰٪ بود. بالاترین خواص مکانیکی در عدد کوئوردیناسیونی ۶ مشاهده شد.

### ۳-۳ پیوندهای یونی

پیوندهای یونی حاصل از برهم‌کنش میان ترکیب‌دهنده و گیرنده الکترون صورت پذیرفته و انرژی پیوند آن از پیوندهای هیدروژنی بیشتر است. قراردادن قطعه‌های با قابلیت ایجاد برهم‌کنش یونی بازگشت‌پذیر در ساختار پلی‌یورتان در تهیه پلیمر خودترمیم‌شونده قابل‌توجه است. دائمی و همکاران [۱۸] با قراردادن تری‌بوتیل‌آلجینات در پلی‌یورتان برپایه کاپرولاکتون‌دی‌ال‌به‌عنوان پلی‌ال و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات به‌عنوان عامل پخت و متیل‌دی‌اتانول‌آمین به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر موفق به تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده شدند. میزان خودترمیمی ترکیب مذکور ۸۷/۳٪ در دمای محیط بود.

### ۴-۳ استفاده هم‌زمان از چند نوع سازوکار خودترمیمی

چینگ و همکاران، چسب خودترمیم‌شونده برپایه پلی‌تتراهیدروفوران، گسترش‌دهنده زنجیر آمینوفیل‌دی‌سولفید و دو نوع عامل پخت ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات و متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات تهیه کردند [۲۱]. قطعه‌های متیلن‌دی‌ایزوسیانات با دارا بودن حلقه‌های بنزنی منجر به بهبود خواص مکانیکی و پیوندهای هیدروژنی حاصل از ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات و پیوندهای کووالانسی دینامیکی دی‌سولفیدی منجر به ایجاد رفتار خودترمیمی شدند. نتایج نشان داد افزایش نسبت متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات به ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات موجب افزایش استحکام کششی و طولانی‌تر شدن زمان خودترمیم‌شوندگی شد. پلی‌یورتان دارای عامل پخت ترکیبی متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات و

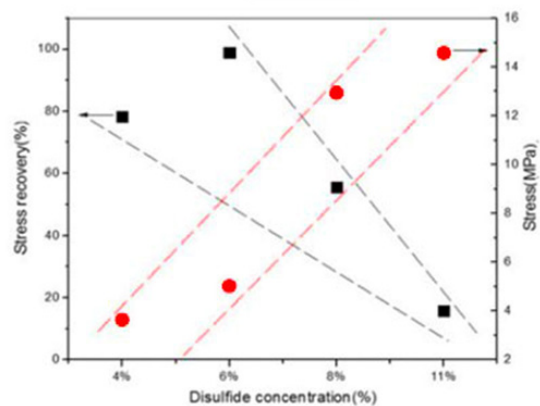


شکل ۹ سازوکار شکل‌گیری و از میان رفتن پیوند کوئوردیناسیونی بازگشت‌پذیر تحت اعمال تنش و حذف آن [۲۰].

پلی ال پلی دی متیل سیلوکسان خاتمه یافته با دی هیدروکسی اتیل پروپکسیل و عامل شبکه ای کننده IPDI استفاده کردند. نتایج نشان داد اثر هم افزایی سه سازوکار پیوند دی سولفیدی و پیوند هیدروژنی چندگانه و پیوندهای هیدروژنی یگانه تأثیر قابل توجهی بر افزایش خواص مکانیکی پلی یورتان مذکور داشت. مقایسه پلی یورتان های با مقادیر متفاوت از قطعه های مذکور نشان داد، پیوندهای هیدروژنی چندگانه حاصل از برهم کنش BNB-BNB بیشترین سهم را در کشش پذیری داشت. آنان بازده خودترمیم شونده حدود ۹۳٪ را در شرایط دمای محیط و ۲۴ ساعت گزارش کردند. نتایج نشان داد حضور هم زمان هردو نوع عامل گسترش دهنده زنجیر با نسبت مولی برابر برای مشاهده رفتار خودترمیم شونده در دمای محیط ضروری بود. این پلی یورتان با سازوکار هم افزایی در شرایط محیط آبی، اسیدی، بازی، دمای فریز (یخ زدگی) و محیط نمکی نیز بازده خودترمیم شونده بسیار بالاتری نسبت به سایر سازوکارهای مجزای پیشین نشان داد. کای و همکاران [۲۶] خودترمیم شونده پلی یورتان شبکه ای شده حاصل از واکنش پلی تترامتیلن اتر گلیکول (PTMG) و ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) را با عامل پخت (سه عاملی) ۲ و ۴-دی آمینو-۶-هیدروکسی پرمیدین (DAHP) بررسی کردند. سازوکار خودترمیم شونده در این پژوهش نیز تلفیق پیوند دی سولفیدی و پیوند هیدروژنی بود. این پلی یورتان از سه بخش قطعه های سخت منظم، قطعه سخت نامنظم و قطعه های نرم تشکیل شده است. قطعه های نامنظم سخت امکان آزادی و تحرک بیشتر قطعه های دارای پیوندهای دی سولفیدی را فراهم می کنند. عامل پخت ۲ و ۴-دی آمینو-۶-هیدروکسی پرمیدین (DAHP) منجر به ژل شدن بالای ۹۰٪ این ترکیب پلی یورتانی شد. نتایج نشان داد افزایش میزان عامل پخت DAHP از ۲/۵ میلی مول به ۷/۵ میلی مول منجر به افزایش استحکام کششی از ۱۵ مگاپاسکال به ۳۰ مگاپاسکال شده، با این حال علی رغم افزایش زمان ترمیم شونده از ۲۴ به ۴۸ ساعت به علت کاهش درجه آزادی و تحرک زنجیرها، فرایند خودترمیم شونده در دمای محیط صورت پذیرفت. میزان بازیابی این پلی یورتان شبکه ای شده با استحکام کششی بیش از ۳۰ مگاپاسکال در دمای محیط در طی ۴۸ ساعت تقریباً حدود ۱۰۰٪ بود. نتایج نشان داد با حذف قطعه های دی سولفیدی نیز بازده خودترمیم شونده بالا بوده ولی کمتر از پلی یورتان های دارای پیوند دی سولفیدی بود. پلی یورتان خودترمیم شونده بر پایه پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) با ترکیب شبکه فیزیکی پیوندهای هیدروژنی یگانه و پیوند دی سولفیدی حاصل از قطعه گسترش دهنده زنجیر آمینوفیل دی سولفید توسط خطیب

نشان داد خودترمیم شونده در ۶٪ وزنی از غلظت هیدروکسی اتیل دی سولفید دارای بالاترین مقدار بود. با افزایش این مقدار به ۱۱٪ وزنی، بازده خودترمیم شونده زیر ۲۰٪ بود. از طرف دیگر بالاترین استحکام کششی در ۱۱٪ وزنی از هیدروکسی اتیل دی سولفید مشاهده شد. با توجه به ماهیت گسترش دهنده زنجیر بودن هیدروکسی اتیل دی سولفید و افزایش جرم مولکولی در حضور آن، افزایش استحکام کششی توجیه پذیر بود، شکل ۱۱. آنان سهم حدود ۴۶٪ پیوند هیدروژنی را در فرایند خودترمیم شونده تخمین زدند.

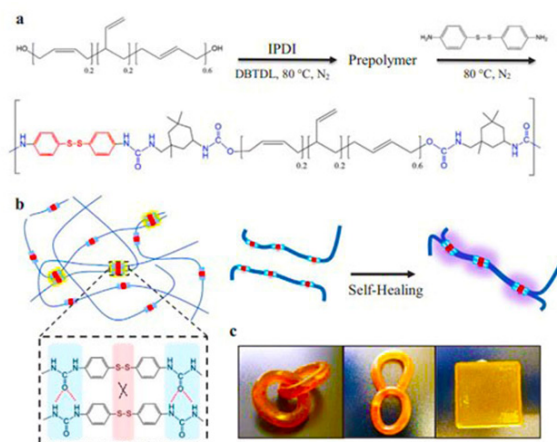
چن و همکاران [۲۴] از ترکیب پیوند دی سولفیدی (با استفاده از عامل گسترش دهنده زنجیر آلیفاتیک هیدروکسی اتیل دی سولفید) و پیوندهای هیدروژنی چندگانه (با استفاده از عوامل گسترش دهنده زنجیر (UPy) برای بهبود هم زمان خواص مکانیکی و بازده خودترمیمی در پلی یورتان بر پایه پلی ال پلی تترامتیلن اتر گلیکول و عامل پخت متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات استفاده کردند. نتایج نشان داد با افزایش نسبت مولی عامل گسترش دهنده زنجیر UPy به عامل گسترش دهنده زنجیر هیدروکسی اتیل دی سولفید از صفر به ۰/۳، استحکام کششی و چقرمگی به ترتیب ۴ و ۵ برابر شد. با این حال ازدیاد طول تا شکست نصف شد. بازده خودترمیمی پلی یورتان برش داده شده با نسبت مولی عامل گسترش دهنده زنجیر UPy به عامل گسترش دهنده زنجیر هیدروکسی اتیل دی سولفید برابر با ۰/۲، در دمای محیط و در طی ۴۸ ساعت حدود ۹۲/۷۶٪ بود. گو و همکاران [۲۵] نیز از ترکیب پیوند دی سولفیدی (با استفاده از عامل گسترش دهنده زنجیر آروماتیک آمینوفیل دی سولفید) و پیوندهای هیدروژنی چندگانه (با استفاده از عامل گسترش دهنده زنجیر بیس هیدروکسی متیل پیریدین (BNB) برای بهبود هم زمان خواص مکانیکی و خودترمیم شونده پلی یورتان بر پایه



شکل ۱۱ بازده خودترمیمی استحکام کششی و استحکام کششی پلی یورتان اولیه بر حسب مقدار هیدروکسی اتیل دی سولفید [۲۳]

بود. ترکیب پیوند هیدروژنی چندگانه (UPy) و پیوند دیلز-آلدر توسط ژلی و همکاران در تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده مورد بررسی قرار گرفت [۲۹]. پلی‌یورتان حاصل از پلی‌تترامیلن‌اترگلیکول (PTMG) با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول به‌عنوان پلی‌ال، ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI) به‌عنوان عامل پخت، ترکیب‌های فوران‌دی‌متانول (Fm) و بیس‌مالئیدوفنیل‌متان (BMI) به‌عنوان اجزای پیوند دیلز-آلدر و یوریدوپیریمیدینون به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر و عامل ایجاد پیوندهای هیدروژنی چندگانه توسط این گروه تهیه شد. نتایج نشان داد حضور همزمان با نسبت مولی برابر پیوندهای هیدروژنی چندگانه و پیوند دیلز-آلدر منجر به افزایش خواص مکانیکی به‌صورت هم‌افزایی شد. پیوندهای چندگانه هیدروژنی نقش اتلاف‌کننده انرژی عملی را ایفا کرده و مانع پارگی پلی‌یورتان در برابر اعمال تنش می‌شود. در واقع هنگام اعمال نیرو، پیوندهای چندگانه هیدروژنی بیش از شکست پیوندهای کوالانسی دیلز-آلدر دچار واگسیختگی شده و نقش فداشوندگی و اتلاف انرژی را ایفا می‌کنند. به‌عبارت‌دیگر، شبکه اتصالات فیزیکی پیوند هیدروژنی نقش فداشوندگی برای شبکه اتصالات پیوندکوالانسی خواهد داشت. از طرف دیگر، پیوندهای هیدروژنی چندگانه قابلیت تشکیل مجدد پس از اعمال کشش به‌عنوان پیوندهای هیدروژنی تضعیف‌شده ثانویه را نیز دارا هستند. این پدیده نیز در تثبیت استحکام پلی‌یورتان با شبکه دوگانه موثر است. بنابراین استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست و چقرمگی پلی‌یورتان با شبکه دوگانه (با نسبت مولی برابر قطعه‌ها) نیرومندتر از سایر نسبت‌ها بود. در نسبت برابر دو نوع پیوند، بازده نیز نسبت به سایر نسبت‌های مولی بیشینه و حدود ۹۹/۳٪ در شرایط خودترمیم‌شوندگی دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت یک ساعت (برای از میان بردن پیوندهای پویا) و سپس ۲۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد (برای تشکیل مجدد پیوندها) بود. نسبت مولی ابه ۳ عامل پیوند هیدروژنی به عامل ایجاد اتصالات عرضی نیز منجر به خودترمیم‌شوندگی ۶۸/۸٪ در شرایط مذکور شد. خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان دارای پیوندهای دیلز-آلدر بدون عامل ایجاد پیوند هیدروژنی حدود ۲۶٪ بود که نشان‌دهنده نقش تعیین‌کننده پیوندهای هیدروژنی چندگانه بود. افزایش زمان خودترمیم‌شوندگی تأثیری بر افزایش بازده نداشت. دای و همکاران [۳۰] نیز با ترکیب پیوندهای پویای ایمینی حاصل از واکنش تریس [(۴-فورمیل فنوکسی) متیل] اتان و پلی‌پروپیلن گلیکول دی‌آمین به‌عنوان شبکه شیمیایی و پیوندهای پویای هیدروژنی چندگانه UPy دارای گروه انتهایی ایزوسیاناتی

و همکاران تهیه شد، شکل ۱۲ [۲۷]. پلی‌یورتان مذکور با ۸/۳٪ وزنی از گسترش‌دهنده زنجیر آمینوفنیل‌دی‌سولفید، استحکام کششی ۶ مگاپاسکال و ازدیادطول تا شکست بالاتر از ۱۰۰۰٪ داشت. خودترمیم‌شوندگی این پلی‌یورتان منقطع در دمای اتاق و در مدت ۲۴ ساعت بیش از ۸۵٪ بود. این پلی‌یورتان در شرایط آب دریا و محیط اسیدی نیز بازده بالای ۸۰٪ نشان داد. درصد وزنی دی‌آمینودی‌سولفید حدود ۸٪ وزنی این پلی‌یورتان بود. پیرامون خودترمیمی پلی‌یورتان‌های برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته‌با هیدروکسیل در بخش دوم تمرکز خواهد شد. دونگ و همکاران پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده با پلی‌ال پلی‌تترامیلن‌اترگلیکول (PTMG) و عامل پخت هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات به‌همراه گسترش‌دهنده‌های زنجیر هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید (HEDS) و ۸۱- پارامنتان دی‌آمین تهیه کردند [۲۸]. از طرف دیگر با افزودن گسترش‌دهنده زنجیر ۸۱- پارامنتان دی‌آمین قابلیت بازگشت نوار تا ۸ برابر کشیده‌شده به طول اولیه در مدت ۳ ساعت در دمای محیط فراهم شد. نوار پلی‌یورتان دارای قطعه‌های دی‌سولفیدی (-PU-SS) این قابلیت را نشان نداد. بازده خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان دارای هر دو نوع گسترش‌دهنده هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید و ۸۱- پارامنتان دی‌آمین در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت حدود ۹۴٪ بود و این در حالی است که بازده خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان دارای گسترش‌دهنده هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید ۷۳٪ بود. بنابراین حدود ۲۵٪ از خودترمیم‌شوندگی مربوط به سازوکار پیوندهای هیدروژنی و ۷۵٪ مربوط به پیوندهای دی‌سولفیدی بود. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت نقش پیوندهای هیدروژنی در بازیابی و بازگشت به طول اولیه بارزتر از خودترمیم‌شوندگی



شکل ۱۲ مراحل واکنش و طرح‌واره قطعه، سازوکار خودترمیمی و منحنی تنش-کرنش در زمان‌های مختلف در دمای محیط [۲۷].

خودترمیمی این شبکه درهم تنیده در محیط‌های مختلف در بازه ۷۶ تا ۹۶٪ بود. ژیا و همکاران نیز با ترکیب پیوند کوئوردیناسیونی با یون فلزی بور و بورونیک استر، حساسیت پیوند بورونیک استر را به تغییرات pH محیط کاهش دادند [۳۴]. گروه‌های کاتیونی آمونیومی با جذب الکترون‌های پیوند بور-کتگول مانع آب‌کافت بوراستر در محیط‌های با pH کمتر شدند. این پلی‌یورتان در محیط آبی با pH ۷ تا ۹ در دمای محیط رفتار خودترمیم‌شوندگی داشت. ژانگ و همکاران [۳۵] از سه نوع پیوند پویای هیدروژنی، کوئوردیناسیونی و دی‌متیل‌گلوکسی‌مین‌یورتان (DOU) برای تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده استفاده کردند. نتایج نشان داد حضور اتم‌های مس منجر به افزایش قابل توجه دوبرابری خواص مکانیکی و صعود بازده خودترمیم‌شوندگی از ۶۳ به ۹۲٪ شد. تحت اعمال تنش، پیوندهای هیدروژنی و کوئوردیناسیونی به‌صورت برگشت‌پذیر جدا شده و منجر به رفتار خودترمیم‌شوندگی شدند.

#### ۴ اثر حافظه شکلی بر خودترمیم‌شوندگی

پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده با قابلیت حافظه‌شکلی برپایه پلی‌ال تری‌اتانول آمین و هگزااتیلن‌دی‌ایزوسیانات و مونومر دارای قطعه با قابلیت واکنش دیلز-آلدر به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر توسط یونسن و همکاران تهیه شد. مونومر با قابلیت واکنش دیلز-آلدر از واکنش هیدروکسی‌اتیل مالیمید (HEM) و فورفوریل الکل (FA) تهیه شد. نتایج نشان داد بازده خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان مذکور حدود ۸۵٪ بود. با اعمال دما در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه و سپس اعمال نیروی کششی یا پیچشی و سپس کاهش آن به دمای محیط، شکل ایجاد شده موقت در پلی‌یورتان مذکور تثبیت شد. با افزایش مجدد دما به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مجدداً به شکل اولیه تعادلی تبدیل شد [۳۶]. بنابراین این محصول قابلیت نزدیک کردن دو صفحه ترک با اعمال حرارت بدون اعمال نیروی خارجی را داراست. در پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی دو بخش تعویضی (Switching Segment) و بخش ثابت (Net Point) در کنار یکدیگر قرار دارند. بخش تعویضی مربوط به قطعه‌های نرم و بخش ثابت مربوط به قطعه‌های سخت است. شکل موقت در قطعه‌های نرم ایجاد می‌شود و این در حالی است که شکل دائمی در قطعه‌های سخت ذخیره می‌شود. در حالت کلی، بخش ثابت با دارا بودن نقاط اتصال (Junction Points) موجب ایجاد شبکه سه‌بعدی مقاوم در برابر سرخوردگی/جاری شدن زنجیرها شده و موجب ذخیره و حافظه‌شکلی دائمی می‌شوند. در واقع تغییر شکل موقت ناشی از تغییر صورت‌بندی و جابه‌جایی نقاط

به‌عنوان شبکه فیزیکی، پلی‌یورتان با قابلیت خودترمیم‌شوندگی تهیه کردند. نتایج نشان داد نسبت مولی سه به یک شبکه کووالانسی به فیزیکی منجر به خواص مکانیکی بهینه شد. استحکام کششی این پلی‌یورتان حدود ۲ مگاپاسکال بود. بازده خودترمیمی ۱۰۰٪ در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت برای این پلی‌یورتان با خواص مکانیکی بهینه مشاهده شد. وانگ و همکاران با ترکیب پیوندهای دی‌سولفیدی و کمپلکس فلزی با اتم فلزی  $\text{Cu}^{+2}$  موفق به تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده برپایه پلی‌تترامتیلن‌گلیکول و ایزوفورن دی‌ایزوسیانات شدند [۳۱]. نتایج نشان داد استحکام کششی پلی‌یورتان حاوی پیوندهای دی‌سولفیدی با حضور سازوکار کمپلکس فلزی افزایش ۶۶٪ نشان داد. حضور ۰/۳ مولی از مراکز کمپلکس فلزی منجر به افزایش ۵۵٪ بازده خودترمیمی در دمای محیط شد. با این حال بازده خودترمیم نسبت به غلظت تعداد مراکز فلزی دارای مقدار بهینه بوده و بیش از ۰/۳ مول از مراکز کمپلکس فلزی منجر به دشواری و تحرک قطعه‌های زنجیر شد. بازده خودترمیمی پلی‌یورتان مذکور در دمای محیط و در طی ۴۸ ساعت معادل ۸۳٪ بود. بررسی پلی‌یورتان دارای شبکه دوگانه کوئوردیناسیونی فلزی (یون فلزی  $\text{Fe}^{+3}$  به‌عنوان مرکز کمپلکس و پیریدین‌دی‌کربوکسیلیک‌اسید به‌عنوان لیگاند با عدد کوئوردیناسیونی ۶) و شبکه پیوندهای کووالانسی دیلز-آلدر (پلی‌یورتان دارای گروه فوران آویزان به‌همراه عامل پخت مالی‌ایمیدی) توسط لین و همکاران انجام شد [۳۲]. پلی‌یورتان دارای شبکه کوئوردیناسیونی فلزی در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت بازده خودترمیمی ۷۵٪ نشان داد و این در حالی است که با افزایش درصد شبکه پیوندهای دیلز-آلدر و ایجاد شبکه دوگانه خودترمیمی در دمای محیط، بازده خودترمیمی در این مدت به زیر ۶۰٪ رسید. پیوندهای دیلز-آلدر در دمای محیط پایدار بوده و مانع تحرک و آزادی قطعه‌های پلی‌یورتان شدند. ترکیب شبکه درهم‌تنیده پلی‌یورتان دارای قطعه‌های کوئوردیناسیونی فلزی (با اتم مرکزی  $\text{Fe}^{+3}$  و لیگاندهای کتگول) و شبکه رزین اپوکسی دارای پیوندهای ایمینی نیز توسط پنگ و همکاران بررسی شد [۳۳]. نتایج نشان داد استحکام کششی و افزایش طول تا شکست شبکه درهم‌تنیده به‌صورت قابل توجهی بالاتر از هریک از شبکه‌ها به تنهایی بود. این شبکه قابلیت خودترمیمی قابل توجهی در محیط‌های آبی خنثی، اسیدی و بازی از خود نشان داد. در شرایط بازی، شبکه کوئوردیناسیونی فلزی موجب خودترمیمی شده و در محیط خنثی شبکه پیوندهای ایمینی موجب خودترمیمی شدند. در شرایط اسیدی نیز پیوندهای هیدروژنی در خودترمیمی دخیل بودند. بازده



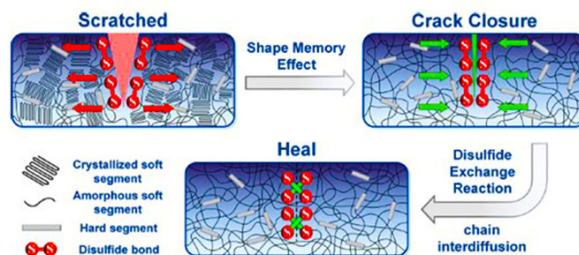
پلی‌کاپرولاکتون با افزایش جرم مولکولی نسبت داده شد. افزایش بلورینگی منجر به افزایش قابلیت حافظه شکلی فاز تعویض‌کننده خواهد شد. لینک و همکاران نیز با استفاده از پلی‌تترامیلن‌اتر گلیکول (با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول) و عامل پخت متیلن‌بیس‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات و بیس‌هیدروکسی‌فنیل‌دی‌سولفید به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر، پلی‌یورتان خطی خودترمیم‌شونده با قابلیت حافظه شکلی تهیه کردند. نتایج نشان داد با افزایش میزان دی‌سولفید از ۲۵ به ۳۳٪ مولی، بازده خودترمیم‌شوندگی در دمای ۱۰۰ درجه و مدت زمان ۱۰ دقیقه از ۷۴ به ۹۱٪ افزایش یافت. نتایج نشان داد پلی‌یورتان خطی مذکور قابلیت حافظه شکلی و بازیابی شکل اولیه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد داشت. در ابتدا نوار پلی‌یورتانی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس کشیده یا مچاله و دمای آن تا دمای محیط کاهش داده شد. حرارت‌دهی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه منجر به بازیابی شکل اولیه شد.

## ۵ نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد ترکیب قطعه‌های با قابلیت پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی بازگشت‌پذیر، امکان مهندسی خواص مکانیکی و دستیابی به بازده خودترمیمی مطلوب را به‌صورت هم‌زمان فراهم می‌کند. از طرف دیگر نتایج نشان داد استفاده از پلی‌ال‌های با قابلیت تعویض فاز همچون پلی‌تترامیلن‌اتر گلیکول منجر به رفتار خودترمیمی و ایجاد حافظه شکلی به‌صورت هم‌زمان خواهد شد. استفاده از قابلیت حافظه شکلی منجر به ترمیم‌یافتگی بدون نیاز به نیروی ایجادکننده سطح تماس در سطوح آسیب‌دیده خواهد شد. بررسی انواع سازوکارها نشان داد استفاده از ترکیبات دارای پیوندهای هیدروژنی (یگانه و چندگانه) و دی‌سولفیدی آروماتیک منجر به دستیابی به خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط یا دماهای نزدیک به آن می‌شود. عامل اصلی در تعیین شرایط خودترمیم‌شوندگی انرژی پیوند قطعه ایجادکننده رفتار خودترمیم‌شوندگی و درجه آزادی سایر قطعه‌های پلی‌یورتان است. نتایج نشان داد پلی‌یورتان‌های دارای فاز سخت حاصل عوامل پخت نامتقارن همچون ایزوفورن دی‌ایزوسیانات یا گسترش‌دهنده‌های زنجیر نامتقارن همچون ایزوفورن دی‌آمین دارای قابلیت خودترمیم‌شوندگی بالاتری نسبت به پلی‌یورتان‌های دارای فاز سخت با قابلیت بلورینگی هستند. استفاده از عوامل شبکه‌ای‌کننده چندعاملی نیز منجر به کاهش بازده خودترمیم‌شوندگی خواهد شد.

اتصال است. نقاط اتصال می‌توانند اتصال‌های عرضی شیمیایی، فازهای بلوری، شبکه‌های درهم‌تنیده و ... باشند. این در حالی است که بخش یا فاز تعویضی به‌عنوان بخش پذیرنده یا آزادکننده شکل موقت شامل برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر تغییردهنده تحرک زنجیری است. این برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر شامل استفاده از دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب/بلورینگی و ... است. در ابتدا با اعمال نیرو قطعه‌های فاز تعویض‌شونده از حالت پیچیده تصادفی به حالت کشیده‌شده جهت‌گیری کرده و نقاط اتصال فاز ثابت جابه‌جا می‌شوند. در صورت قطع اعمال نیرو، نوار به حالت اولیه برای بازیابی انرژی اولیه برمی‌گردد. در صورت کاهش دما به پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای فاز تعویض‌شونده، بازگشت به حالت اولیه متوقف شده و شکل موقت نوار حفظ می‌شود. در صورت افزایش مجدد دما به بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای فاز تعویض‌شونده، به شکل اولیه برمی‌گردد [۳۷]. پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده و دارای قابلیت حافظه شکلی برپایه پلی‌ال پلی‌کاپرولاکتون خاتمه‌یافته با هیدروکسیل، عامل پخت هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات و گسترش‌دهنده زنجیر هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید توسط ژو و همکاران تهیه شد. نتایج نشان داد فرایند ترمیم خودبه‌خودی نتیجه ترکیب هم‌زمان اثر حافظه شکلی ناشی از بلورینگی بخشی از فاز نرم به‌عنوان فاز تعویض‌کننده و واکنش‌های تعویض دی‌سولفیدی است، شکل ۱۳. در واقع ساختار پلی‌یورتان حاصل دارای ۴ بخش (۱) فاز سخت، (۲) فاز نرم آمورف، (۳) فاز نرم بلورینه و (۴) پیوندهای دی‌سولفیدی است. فاز نرم بلورینه نقش فاز تعویض‌کننده برای مشاهده اثر حافظه شکلی را برعهده دارد.

نتایج نشان داد بازده خودترمیمی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد وابسته به جرم مولکولی پلی‌کاپرولاکتون خاتمه‌یافته با هیدروکسیل به‌عنوان قطعه نرم بوده و با افزایش آن از ۲۰۰۰ به ۳۰۰۰ گرم برمول از ۲۰ به ۱۰۰٪ در طی یک ساعت افزایش یافت. این مسئله به افزایش قابلیت بلورینگی قطعه‌های



شکل ۱۳ طرح‌واره ترکیب اثرات حافظه‌شکلی و تعویض دی‌سولفیدی در بهبود ترک [۳۸]



## مراجع

- Akindoyo J., Beg, M., Ghazali, S., Islam, M., Jeyaratnam, N., and Yuvaraj, A., Polyurethane Types, Synthesis and Applications—A Review. *Rsc Adv* 6: 114453–114482, **2016**.
- Jiang R., Zheng, X., Zhu, S., Li, W., Zhang, H., Liu, Z., and Zhou, X., Recent Advances in Functional Polyurethane Chemistry: From Structural Design to Applications. *ChemistrySelect*, 8, e202204132, **2023**.
- Ke R., Lin, Z., Zhang, H., and Zhou, S. Research Progress in Intrinsic Self-Healing Polyurethane Materials Based on Dynamic Reversible Non-Covalent Bonds. in *Journal of Physics: Conference Series*. **2022**. IOP Publishing.
- Willocq B., Odent, J., Dubois, P., and Raquez, J.-M., Advances in Intrinsic Self-Healing Polyurethanes and Related Composites. *RSC Adv*, 10, 13766-13782, **2020**.
- Dhas A. M., Ghosh, K., and Banerjee, S., Self-Healing of Htpb Based Polyurethane Binder Via Ring Opening Metathesis Polymerization. Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 47, e202100383, **2022**.
- Li Y., Jin, Y., Fan, W., and Zhou, R., A Review on Room-Temperature Self-Healing Polyurethane: Synthesis, Self-Healing Mechanism and Application. *Journal of Leather Science and Engineering*, 4, 24, **2022**.
- Otsuka H. J. P. j., Reorganization of Polymer Structures Based on Dynamic Covalent Chemistry: Polymer Reactions by Dynamic Covalent Exchanges of Alkoxyamine Units. *Polymer Journal*, 45, 879-891, **2013**.
- Kim S. M., Jeon, H., Shin, S. H., Park, S. A., Jegal, J., Hwang, S. Y., Oh, D. X., and Park, J., Superior Toughness and Fast Self-Healing at Room Temperature Engineered by Transparent Elastomers. *Advanced Materials*, 30, 1705145, **2018**.
- Ciaccia M. and Di Stefano, S., Mechanisms of Imine Exchange Reactions in Organic Solvents. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13, 646-654, **2015**.
- Fan W., Jin, Y., Shi, L., Zhou, R., and Du, W., Developing Visible-Light-Induced Dynamic Aromatic Schiff Base Bonds for Room-Temperature Self-Healable and Reprocessable Waterborne Polyurethanes with High Mechanical Properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 6757-6767, **2020**.
- Li X., Zhang, Y., Shi, Z., Wang, D., Yang, H., Zhang, Y., Qin, H., Lu, W., Chen, J., and Li, Y. J. N. C., Water-Stable Boroxine Structure with Dynamic Covalent Bonds. *Nat Commun* 15, 1207, **2024**.
- Guo Z., Bao, C., Wang, X., Lu, X., Sun, H., Li, X., Li, J., and Sun, J., Room-Temperature Healable, Recyclable and Mechanically Super-Strong Poly (Urea-Urethane) S Cross-Linked with Nitrogen-Coordinated Boroxines. *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 11025-11032, **2021**.
- Xie Z., Hu, B.-L., Li, R.-W., and Zhang, Q., Hydrogen Bonding in Self-Healing Elastomers. *ACS Omega*, 6, 9319-9333, **2021**.
- Yanagisawa Y., Nan, Y., Okuro, K., and Aida, T., Mechanically Robust, Readily Repairable Polymers Via Tailored Non-covalent Cross-Linking. *Science*, 359, 72-76, **2018**.
- Wang D., Xu, J., Chen, J., Hu, P., Wang, Y., Jiang, W., and Fu, J., Transparent, Mechanically Strong, Extremely Tough, Self-Recoverable, Healable Supramolecular Elastomers Facilely Fabricated Via Dynamic Hard Domains Design for Multifunctional Applications. *Advanced Functional Materials*, 30, 1907109, **2020**.
- Yan X., Liu, Z., Zhang, Q., Lopez, J., Wang, H., Wu, H.-C., Niu, S., Yan, H., Wang, S., and Lei, T., Quadruple H-Bonding Cross-Linked Supramolecular Polymeric Materials as Substrates for Stretchable, Antitearing, and Self-Healable Thin Film Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 140, 5280-5289, **2018**.
- Pan Y., Hu, J., Yang, Z., and Tan, L., From Fragile Plastic to Room-Temperature Self-Healing Elastomer: Tuning Quadruple Hydrogen Bonding Interaction through One-Pot Synthesis. *ACS Applied Polymer Materials*, 1, 425-436, **2019**.
- Daemi H., Rajabi-Zeleti, S., Sardon, H., Barikani, M., Khademhosseini, A., and Baharvand, H., A Robust Super-Tough Biodegradable Elastomer Engineered by Supramolecular Ionic Interactions. *Biomaterials*, 84, 54-63, **2016**.
- Jing T., Heng, X., Guifeng, X., Ling, C., Pingyun, L., and Xiaode, G., Highly Stretchable, High Efficiency Room Temperature Self-Healing Polyurethane Adhesive Based on Hydrogen Bonds—Applicable to Solid Rocket Propellants. *Polymer Chemistry*, 12, 4532-4545, **2021**.
- Gai G., Liu, L., Li, C. H., Bose, R. K., Li, D., Guo, N., and Kong, B., A Tough Metal-Coordinated Elastomer: A Fatigue-Resistant, Notch-Insensitive Material with an Excellent Self-Healing Capacity. *ChemPlusChem*, 84, 432-440, **2019**.
- Jing T., Heng, X., Guifeng, X., Li, L., Li, P., and Guo, X., Rapid Self-Healing and Tough Polyurethane Based on the Synergy of Multi-Level Hydrogen and Disulfide Bonds for Healing Propellant Microcracks. *Materials Chemistry Frontiers*, 6,

- 1161-1171, **2022**.
22. Jing T., Heng, X., Jingqing, T., Haozhe, L., Li, L., Pingyun, L., and Xiaode, G., Construction of a Strong, Fast Self-Healing Adhesive for Propellants Based on the Synergy of Weak Hydrogen Bond Array Reorganization and Disulfide Exchange Reactions. *Polymer*, 265, 125590, **2023**.
23. Jian X., Hu, Y., Zhou, W., and Xiao, L., Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bond and Hydrogen Bond. *Polymers for Advanced Technologies*, 29, 463-469, **2018**.
24. Chen J., Gao, Y., Shi, L., Yu, W., Sun, Z., Zhou, Y., Liu, S., Mao, H., Zhang, D., and Lu, T., Phase-Locked Constructing Dynamic Supramolecular Ionic Conductive Elastomers with Superior Toughness, Autonomous Self-Healing and Recyclability. *Nature Communications*, 13, 4868, **2022**.
25. Guo H., Han, Y., Zhao, W., Yang, J., and Zhang, L., Universally Autonomous Self-Healing Elastomer with High Stretchability. *Nature Communications*, 11, 2037, **2020**.
26. Cai Y., Yan, L., Wang, Y., Ge, Y., Liang, M., Chen, Y., Zou, H., and Zhou, S., A Room Temperature Self-Healing and Thermally Reprocessable Cross-Linked Elastomer with Unprecedented Mechanical Properties for Ablation-Resistant Applications. *Chemical Engineering Journal*, 436, 135156, **2022**.
27. Khatib M., Zohar, O., Saliba, W., Srebnik, S., and Haick, H., Highly Efficient and Water-Insensitive Self-Healing Elastomer for Wet and Underwater Electronics. *Advanced Functional Materials*, 30, 1910196, **2020**.
28. Dong F., Yang, X., Guo, L., Wang, Y., Shaghaleh, H., Huang, Z., Xu, X., Wang, S., and Liu, H., Self-Healing Polyurethane with High Strength and Toughness Based on a Dynamic Chemical Strategy. *Journal of Materials Chemistry A*, 10, 10139-10149, **2022**.
29. Xie H., Liu, X., Sheng, D., Wu, H., Zhou, Y., Tian, X., Sun, Y., Shi, B., and Yang, Y., Novel Titin-Inspired High-Performance Polyurethanes with Self-Healing and Recyclable Capacities Based on Dual Dynamic Network. *Polymer*, 230, 124096, **2021**.
30. Dai X., Huang, L. B., Du, Y., Han, J., Zheng, Q., Kong, J., and Hao, J., Self-Healing, Flexible, and Tailorable Triboelectric Nanogenerators for Self-Powered Sensors Based on Thermal Effect of Infrared Radiation. *Advanced Functional Materials*, 30, 1910723, **2020**.
31. Wang M., Zhou, J., Jiang, X., Sheng, Y., Xu, M., and Lu, X., Preparation of Mechanically Robust and Autonomous Self-Healable Elastomer Based on Multiple Dynamic Interactions. *European Polymer Journal*, 146, 110257, **2021**.
32. Lin C., Sheng, D., Liu, X., Xu, S., Ji, F., Dong, L., Zhou, Y., and Yang, Y., Coordination Bonds and Diels-Alder Bonds Dual Crosslinked Polymer Networks of Self-Healing Polyurethane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 57, 2228-2234, **2019**.
33. Peng W. L., Zhang, Z. P., Rong, M. Z., and Zhang, M. Q., Reversibly Interlocked Macromolecule Networks with Enhanced Mechanical Properties and Wide Ph Range of Underwater Self-Healability. *ACS Applied materials & interfaces*, 12, 27614-27624, **2020**.
34. Xia N. N., Rong, M. Z., and Zhang, M. Q., Stabilization of Catechol-Boronic Ester Bonds for Underwater Self-Healing and Recycling of Lipophilic Bulk Polymer in Wider Ph Range. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 14122-14131, **2016**.
35. Zhang L., Liu, Z., Wu, X., Guan, Q., Chen, S., Sun, L., Guo, Y., Wang, S., Song, J., and Jeffries, E. M., A Highly Efficient Self-Healing Elastomer with Unprecedented Mechanical Properties. *Advanced Materials*, 31, 1901402, **2019**.
36. Heo Y. and Sodano, H. A. J. A. F. M., Self-Healing Polyurethanes with Shape Recovery. *Advanced Functional Materials*, 24, 5261-5268, **2014**.
37. Hornat C. C., Yang, Y., and Urban, M. W. J. A. M., Quantitative Predictions of Shape-Memory Effects in Polymers. *Adv Mater* 29, 1603334, **2017**.
38. Xu Y. and Chen, D., Shape Memory-Assisted Self-Healing Polyurethane Inspired by a Suture Technique. *Journal of Materials Science*, 53, 10582-10592, **2018**.

