



# مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال پنجم، شماره ۱  
شماره پیاپی ۱۷، بهار ۱۳۹۹، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال  
Iran Polymer Technology; Research and Development



## شناسنامه |

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

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

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

## فهرست مطالب |

... سخن نخست « ..... ۳

### ... مقالات علمی «

- منشأ و کاربرد پلیمرهای زیست کاندسوزکننده ..... ۵  
مهروش توکلی، علی قاسمیان
- مروری بر کاربرد پلیمرها در پزشکی بازساختی ..... ۱۹  
الهام سبزی دیزجیکان، مرتضی نصیری، فرهنگ عباسی
- مروری بر حسگرهای ساخته شده از پلیمرهای ..... ۳۳  
سید محمدرضا میلانی حسینی، پریراد محمدنژاد، الهه جباری
- مروری بر مطالعه و بررسی کاربرد چارچوب‌های آلی-فلزی ..... ۴۱  
یوسفعلی قربانی، سید مهدی قریشی، میلاد غنی
- مروری بر مواد ضدچسبندگی و کاهنده اصطکاک ..... ۵۷  
زهره طاهرخانی، امید شجاعی
- مروری بر انواع روش‌های دارورسانی هدفمند ..... ۷۱  
آیدا چنگائی، سید محمدرضا میلانی حسینی، نصیبه سعیدزاده امیری

### ... معرفی انجمن‌ها «

آموزش پلیمر در کره ..... ۸۳

هوری میوه‌چی

### ... تبلیغات «

..... ۸۹

## اعضای هیئت تحریریه

### شروین احمدی

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

### فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Afshar@aut.ac.ir

### محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mhkish@aut.ac.ir

### رامین خسروخاور

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

### اعظم رحیمی

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

### مهدی رزاقی کاشانی

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

### فاطمه رفیع منزلت

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

### احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Ramazani@sharif.edu

### اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Akbar.shojaei@sharif.edu

### محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Nfamili@modares.ac.ir

### فرهنگ عباسی

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

### مجید غیاث

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

### مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Mehrir@modares.ac.ir

### نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس  
Ebrahimn@modares.ac.ir

### فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Goharpey@aut.ac.ir

### محمد رضا مقبلی

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

### حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mirzadeh@aut.ac.ir

### مهدی نکومنش حقیقی

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

### ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Evf@modares.ac.ir

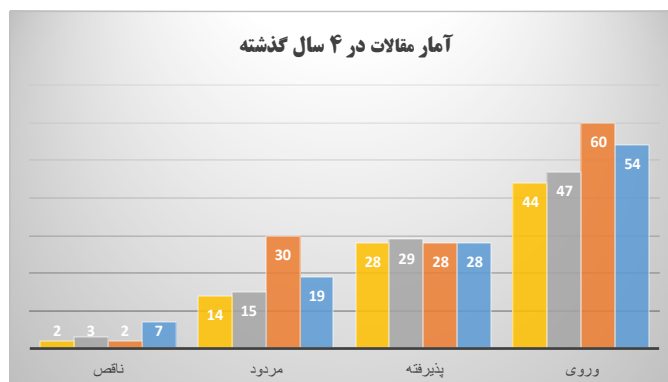


عنوان و چکیده مقاله های این نشریه در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC) درج می شود.

## سخن نخست ...

در آغاز سال پنجم از انتشار فصل‌نامه علمی "پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران"، ضمن قدردانی از مشارکت فعال شما اساتید معظم، دانشجویان و پژوهشگران عزیز و سخت‌کوش در دانشگاه‌ها و مراکز پژوهشی سراسر کشور، در نمودار ذیل، آماری مقایسه‌ای از مقالات ورودی، پذیرفته شده، رد شده و مرجوعی (برای بازنگری اساسی) به تفکیک سال، طی چهار سال گذشته، ارائه شده است. از تعداد ۲۲۱ مقاله دریافت شده، ۱۲۰ مقاله یعنی ۵۴/۲ درصد پذیرفته شده است که در ۱۶ شماره پی در پی به چاپ رسیده است. ۸۹ مقاله یعنی ۴۱/۲ درصد مقالات به کلی مردود اعلام شده است و ۱۲ مقاله یعنی ۵/۵ درصد آن‌ها به مولفان برای تجدید نظر اساسی ارجاع شده است. مقالات ورودی تقریباً روند ثابت بطور متوسط ۵۰ مقاله در سال را دنبال می‌کند و دقت در محتوای آن‌ها نشان می‌دهد مقالاتی که مخاطبان را با زمینه‌های روز پژوهشی دنیا آشنا می‌کنند یا در زمینه‌های تحقیقاتی فعال، به بیان آخرین دستاوردها و چالش‌ها می‌پردازند، بیشتر مورد عنایت و پذیرش فصلنامه قرار دارند. در این میان مقالاتی که صبغه علمی پژوهشی داشته و با مأموریت اصلی فصلنامه که ترویجی است، هم‌خوانی نداشته‌اند، همین‌طور مقالات ترویجی که پیام جدیدی برای مخاطبان نداشته‌اند، اکیدا مردود اعلام شده‌اند. ارزیابی‌ها در کمترین زمان ممکن صورت گرفته و نتیجه آن بطور متوسط در کمتر از ده روز به نویسندگان اعلام شده است.

سال به تفکیک رنگ



۱۳۹۵: آبی  
۱۳۹۶: نارنجی  
۱۳۹۷: طوسی  
۱۳۹۸: زرد

فصلنامه اعلام می‌کند کماکان بر مأموریت خود استوار است و بر آن پای می‌فشارد و با ارزیابی دقیق مقالات، صبغه علمی- ترویجی فصلنامه را حفظ می‌کند و پذیرای مقالات کیفی اساتید، دانشجویان و پژوهشگران کشور با موضوعات روز پلیمری دنیا و متمرکز بر آخرین دست آوردها و چالش‌ها است. لازم می‌داند از همه دست اندرکاران فصل‌نامه که تلاش می‌کنند تا نشریه به موقع و با کیفیت مناسب عرضه شود، سپاسگزاری کند. مشارکت و برخورد فعال شما عزیزان متضمن شکوفایی و بالندگی فصلنامه در راستای مأموریت خویش است.

با آرزوی توفیق الهی  
مهرداد کویکی



## واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای  
زیست‌کندسوز کننده  
زیست‌توده  
لایه‌ی زغالی  
لیگنین  
صنایع سلولزی

# منشأ و کاربرد پلیمرهای زیست‌کندسوز کننده در صنایع سلولزی

مهرنوش توکلی<sup>۱\*</sup>، علی قاسمیان<sup>۲</sup>

۱ دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم

کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

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

## چکیده ...

امروزه، صنایع پلیمری به‌منظور کاهش اثرات زیست‌محیطی، اقدام به تولید مواد جدیدی با منشأ طبیعی کرده‌اند. در این راستا، دو نوع زیست‌پلیمر، توسعه یافته است. اولین گروه زیست‌پلیمرها، براساس ساختارهای درشت‌مولکولی موجود در طبیعت همچون سلولز، لیگنین، نشاسته، آلزینات و ... بوده که اغلب آن‌ها مشتقات حاصل از صنایع پایدار سلولزی هستند. این ساختارهای سرشار از اکسیژن، اگرچه، پایداری حرارتی کمی دارند، گرمای نسبتاً کمی در طول احتراق آزاد کرده، اغلب توانایی تشکیل لایه‌ی زغالی را دارند. سایر زیست‌پلیمرها بر پایه‌ی مولکول‌های سنتزی حاصل از منابع طبیعی هستند. نه تنها پلیمرها بلکه تمام مواد افزودنی مورد استفاده نیز باید برای اصلاح ویژگی‌ها و به‌منظور تحقق توسعه‌ی پایدار، دارای منشأ زیستی باشند. تحقیقات بی‌شماری به توسعه‌ی پلیمرهای زیست‌کندسوزکننده‌ی حاصل از منابع اولیه‌ی مختلف، اختصاص یافته است. این پلیمرهای زیست‌کندسوزکننده را می‌توان به‌تنهایی یا به‌عنوان جزئی از سامانه پیچیده‌تر استفاده کرد. این امر به‌ویژه برای مولکول‌های سرشار از فسفر نظیر DNA یا فیتیک‌اسید و مولکول‌های دارای لایه‌ی زغالی مانند لیگنین صدق می‌کند. تمامی تحقیقات بررسی شده در این مقاله، نشان‌دهنده‌ی هدف اصلی در دستیابی و توسعه‌ی %۱۰۰ مواد زیستی مناسب در کاربردهایی است که به سطح زیادی از کندسوزکنندگی نیاز دارند. زیست‌مولکول‌های مختلف حاصل از صنایع سلولزی نیز مورد توجه ویژه در کندسوزکنندگی هستند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

tavakolimehrnoosh@yahoo.com

## ۱ مقدمه

مجبور به بازنگری فعالیت‌های خود کرده، سبب مطرح شدن مفهوم شیمی سبز از اوایل دهه‌ی نود میلادی با هدف کاهش خطرات مواد شیمیایی شده است. شیمی سبز بر پایه‌ی دوازده اصل استوار است که توسط آناستاز و وارنر تعیین شده است. یکی از این اصول، استفاده از مواد اولیه‌ی تجدیدپذیر است. این مد روز در حال گسترش، به دلایل مختلفی مورد توجه قرار گرفته است. در وهله‌ی اول، سبب به وجود آمدن جایگزین‌هایی برای منابع فسیلی به ویژه نفت می‌شود، زیرا انتظار بر این است که این ذخایر به تدریج خشک شده، کنترل رسوبات نفتی به منشأ تقابل‌های بین‌المللی تبدیل شود. در وهله‌ی دوم، مشکلات زیست‌محیطی مربوط به تولید و استفاده از مواد پلیمری نیز باید حل شود. عوامل پیش‌رو از یک سو به محدودیت اثرات زیست‌محیطی تولید مواد نفتی مربوط است و از سوی دیگر به مدیریت بهتر در زمینه‌ی عمر مفید محصولات، کمپوست‌سازی و واکنش‌های احتمالی حاصل از تجزیه‌ی زیستی مرتبط است. بنابراین گرایش و تمایل به استفاده از زیست‌مواد در زمینه‌ی تحقیق و توسعه، افزایش یافته است. زیست‌پلیمرها، تقویت‌کننده‌ها (مانند الیاف) برای کامپوزیت‌ها و مواد افزودنی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. همچنین محققان به مطالعه‌ی رفتار حرارتی این پلیمرها یا کامپوزیت‌های جدید پرداخته، زیست‌کندسوزکننده‌ها را مطرح کردند [۱، ۲، ۳، ۴، ۵].

## ۲ آزمون‌های متداول کندسوزکنندگی

آزمون‌های متعددی برای ارزیابی سهم هر ماده در ایجاد خطر آتش‌سوزی وجود دارد. در حقیقت، هر دستورالعملی روش آزمون‌ی خاص یا چندین روش آزمون‌ی را برای این ارزیابی به کار می‌برد. افزون بر این، هیچ ارتباط خاصی بین این آزمون‌ها وجود ندارد. برخی از مواد یک آزمون را با موفقیت سپری می‌کنند در حالی که در آزمون دیگر هیچ امتیازی کسب نمی‌کنند. در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی معمولاً از ۴ آزمون اصلی برای ارزیابی ویژگی حرارتی مواد مختلف استفاده می‌کنند آزمون شاخص اکسیژن محدود (Limited Oxygen Index)، آزمون‌ی ساده برای اندازه‌گیری حداقل مقدار اکسیژن موجود در هوا است. نمونه به صورت عمودی قرار گرفته و از بالا مشتعل می‌شود. مواد دارای شاخص اکسیژن محدود کمتر از ۲۱٪ (مانند اکسیژن موجود در هوا) حتی بدون وجود

کندسوزکنندگی در بسیاری از مصارف و زمینه‌ها هم چون صنایع سلولزی، نساجی، حمل و نقل، تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، صنعت ساختمان و ... ویژگی مطلوبی است. پلیمرهای مورد استفاده‌ی در زندگی روزمره سبب افزایش خطر آتش‌سوزی می‌شوند. بسیاری از این پلیمرها، به ویژه پرکاربردترین آن‌ها به آسانی و به شدت آتش گرفته، مقدار زیادی گرما و حرارت آزاد می‌کند و سبب افزایش انتشار و گسترده‌ی آتش می‌شوند. هر ساله آتش‌سوزی سبب افزایش خطر مرگ و میر و مشکلات اقتصادی می‌شود که میزان آن از کشوری به کشور دیگر دارای تفاوت‌های قابل ملاحظه و چشم‌گیر است. این تفاوت‌ها به دلیل مقررات وضع شده مربوط به آتش‌سوزی در کشورهای مختلف است که شدت آن در برخی کشورها کمتر و در برخی دیگر بیشتر است. اما به طور کلی شدت و دقت این مقررات در کشورهای توسعه یافته به طور فزاینده‌ای بیشتر شده است. این کشورها برای پیشگیری از خطر آتش‌سوزی از دو راهکار اساسی استفاده می‌کنند. اولین راهکار، استفاده از وسایل محافظ در برابر آتش هم چون آب‌پاش‌ها و شناساگرهای دود است، راهکار دوم استفاده از موادی است که خطر ایجاد آتش را به کمترین حد ممکن می‌رسانند. این راهکار با استفاده از کندسوزکننده‌هاست که در قالب مواد افزودنی به پلیمر اضافه شده، از یک یا چندین لحاظ سبب کاهش خطر آتش‌سوزی می‌شود. برای ارزیابی خطر آتش‌سوزی از مولفه‌هایی هم چون اشتعال‌پذیری، انتشار گرما، انتشار و گسترده‌ی حرارت، تیرگی دود، سمیت و ... استفاده می‌شود. از این نظر، کندسوزکننده‌ها اولین طبقه از مواد افزوده شده به پلیمرها هستند. کندسوزکننده‌ها از نظر ماهیت شیمیایی، نحوه‌ی عملکرد و مقدار مورد استفاده تفاوت دارند. کندسوزکننده‌های هالوژن دار عمدتاً در فاز گازی و از طریق جلوگیری از ایجاد آتش عمل می‌کنند. استفاده از آن‌ها در مقادیر کم بسیار موثر بوده اما سبب تشکیل گازهای سمی و مقدار زیادی دود می‌شود. تحقیقات در مورد آن‌ها در ۱۰ سال اخیر بسیار محدود شده و کندسوزکننده‌های دیگر به تدریج جایگزین آن‌ها شده‌اند. بنابراین گزارش‌های کمی در مورد استفاده از آن‌ها به عنوان زیست‌مواد وجود دارد. بازتابی که نسبت به توسعه‌ی پایدار از اوایل دهه‌ی هشتاد میلادی صورت گرفت، شیمی صنعتی را

ثابت (1 K/s) تا دمای ۷۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود (پیرولیز). گازهای حاصل از تجزیه‌ی گرمایی (حاصل از پیرولیز) به محفظه‌ی احتراق فرستاده می‌شوند. در حضور اکسیژن و در دمای بسیار زیاد، در حدود ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، گازها به صورت کامل اکسید شده و مقدار آزادسازی گرما براساس رابطه‌ی Huggett محاسبه می‌شود. داده‌های اصلی حاصل از این روش، شدت (وات به‌ازای هر گرم نمونه) و دمای حاصل از حداکثر سرعت آزادسازی گرما و مقدار کل گرمای آزاد شده است [۲].

### ۳ مسائل، مشکلات، اهداف

بخش زیادی از کندسوزکننده‌های تجاری موجود، حاصل از ترکیبات آلی نفتی (مانند ترکیبات آلی هالوژن‌دار، ترکیبات آلی فسفردار و ترکیبات آلی حاوی نیتروژن) هستند. آن‌ها به‌عنوان مشتقات نفتی با مشکلاتی مانند کمبود فزاینده‌ی مواد نفتی، مشکلات ژئوپلیتیکی و اثرات مخرب آن‌ها بر پدیده‌ی گرم شدن جهانی، سر و کار دارند. علاوه‌براین، بعضی از این ترکیبات (مانند ترکیبات هالوژن‌دار) سبب ایجاد خطرات زیست‌محیطی و سلامتی می‌شوند. در چشم‌انداز استفاده از مواد دوست‌دار محیط زیست، ضروری است که از اصول شیمی سبز که توسط آناستاز و وارنر [۵] تعریف شده، استفاده شود تا سبب توسعه‌ی مواد افزودنی زیستی برای پلیمرها شود [۹]. ممنوعیت استفاده از بعضی از ترکیبات هالوژن‌دار و یافتن جایگزین برای آن‌ها، نیروی محرکه‌ی اصلی در توسعه‌ی مواد افزودنی زیستی جدید است.

### ۴ رفتار حرارتی ماده‌ی حاصل از زیست‌توده

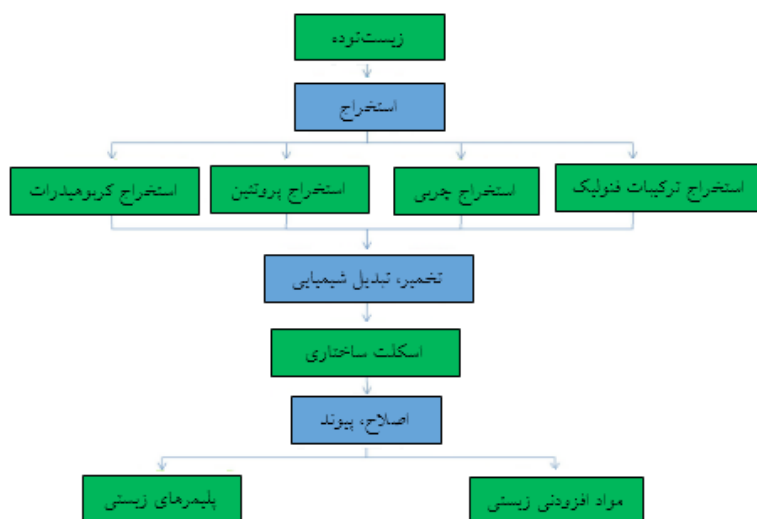
ترکیبات زیستی معمولاً به ترکیباتی اطلاق می‌شوند که از مشتقات زیست‌توده بوده، به‌عنوان ماده‌ی زیستی موجود در زمین که شامل گیاهان، حیوانات و ریزاندام‌واره‌ها است، تعریف می‌شود. به‌غیر از باکتری‌ها، کل زیست‌توده‌ی موجود در زمین تقریباً ۵۶۰ میلیارد تن کربن دارد. واسیلو و همکاران ترکیبات شیمیایی زیست‌توده را بررسی کردند [۱۰]. تحلیل آن‌ها براساس طبقه‌بندی کلی زیست‌توده در قالب گروه‌ها، زیرگروه‌ها، وارپته‌ها و گونه‌ها است. حتی اگر ترکیبی بسته به گروه خود، بسیار متغیر باشد، آن‌ها قادر به شناسایی فراوان‌ترین عناصر هستند که به ترتیب فراوانی

گرمای اضافی به‌آسانی شعله‌ور می‌شوند. هر چه شاخص اکسیژن محدود بیشتر باشد، ویژگی کندسوزکنندگی آن بهتر است. آزمون ۹۴ UL (Vertical Flammability) آزمون متداول به‌کار رفته برای آتش با وسعت و گستردگی زیاد است. نمونه به‌صورت عمودی قرار گرفته، حرارت در سطح پایینی نمونه به مدت  $2 \times 10$  ثانیه وارد می‌شود. در این آزمون علاوه بر مدت زمان شعله‌ور شدن، نحوه‌ی گسترش و انتشار شعله نیز ثبت می‌شود. امتیاز ۰-۷ مربوط به زمانی است که ماده به‌راحتی شعله‌ور شده، به‌همان سرعت خاموش می‌شود. این بهترین رتبه و امتیاز است. ۱-۷ و ۲-۷ مربوط به زمانی است که ماده نیاز به زمان بیشتری برای گسترش شعله دارد. اگر ماده شعله‌ور نشود، هیچ امتیازی به آن تعلق نمی‌گیرد [۶،۷،۸]. آزمون گرماسنج مخروطی (Cone Calorimeter) آزمون مفید است زیرا اطلاعات زیادی در مورد رفتار حرارتی ماده ارائه می‌دهد. معمولاً ورقه‌هایی با ضخامت ۴ میلی‌متر در معرض شار حرارتی کنترل‌شده در حضور جرقه‌ی آتش قرار می‌گیرند. اغلب، ورقه‌ها به صورت افقی قرار می‌گیرند، شار حرارتی در سطح بالای آن ثابت بوده، در محدوده‌ی ۱۰ تا  $100 \text{ kW/m}^2$  (معمولاً شار حرارتی ۳۵ یا  $50 \text{ kW/m}^2$  انتخاب می‌شود). تهویه‌ی هوا در این آزمون مناسب است (جریان هوا  $24 \text{ L/s}$  است). در طول آزمایش غلظت اکسیژن موجود در هوا به‌طور مداوم ثبت می‌شود. فرایند احتراق، اکسیژن مصرف می‌کند و سپس با اندازه‌گیری غلظت اکسیژن، میزان شدت احتراق مشخص می‌شود. در واقع، روابط تجربی Huggett بیان می‌کند که مصرف ۱ کیلوگرم اکسیژن برابر با  $13/1$  مگا ژول گرمای آزاد شده برای هر ماده است. حداکثر سرعت آزادسازی گرما ( $\text{W/m}^2$ ) به‌عنوان مولفه اصلی برای ارزیابی میزان خطر آتش‌سوزی در نظر گرفته می‌شود. در این آزمون، مقدار اتلاف و هدررفت جرم، تولید مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن و همچنین تیرگی دود اندازه‌گیری می‌شود. آزمون گرماسنج جریان احتراقی - پیرولیز (PCFC- Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter) که گرماسنج بر مقیاس میکرو هم نامیده می‌شود، اطلاعاتی کلی در مورد رفتار ماده در مقابل حرارت را نشان نمی‌دهد، با این وجود می‌تواند داده‌های مفیدی به‌ویژه هنگامی که مقدار کمتری نمونه در مراحل اولیه‌ی توسعه‌ی مواد وجود دارد، ارائه دهد. چند میلی‌گرم از نمونه در حضور نیتروژن با سرعت گرمایی

#### ۱-۴ کربوهیدرات‌ها

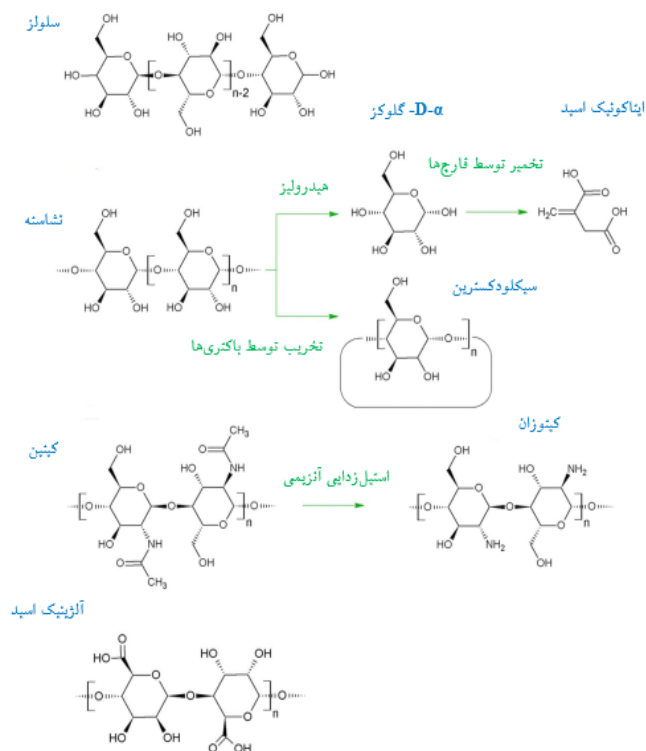
کربوهیدرات‌ها که در بیوشیمی به عنوان ساکاریدها نیز شناخته می‌شوند، مولکول‌های زیستی حاوی اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن هستند. آن‌ها شامل ترکیباتی با وزن مولکولی کم مانند قندها (گلوکز، لاکتوز) و ترکیبات پیچیده تری همچون الیگو و پلی ساکاریدها هستند. ترکیباتی مانند پلی ساکاریدها و به ویژه سلولز، نشاسته و کیتوسان اغلب به عنوان کندسوزکننده به کار می‌روند. سلولز، ماده‌ی اصلی در ساختار دیواره‌ی سلولی گیاهان است. به دلیل این‌که برآورد شده که گیاهان سالانه ۵۰ تا ۱۰۰ میلیارد تن سلولز تولید می‌کنند، سلولز فراوان‌ترین منبع ماده‌ی آلی موجود در زمین است. سلولز، هموپلیمری خطی است که از واحدهای D-گلوکز با اتصالات  $\beta$ -۱-۴- گلیکوزیدی تشکیل شده است [۱۲] (شکل ۲). درجه‌ی پلیمری شدن سلولز خالص بسته به منبع آن از ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰ متغیر است. زنجیره‌های پلی ساکاریدی جداگانه و منفرد توسط پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شده و ساختار لیفی به نام میکروفیبریل‌ها را تشکیل می‌دهند که قطر آن در حدود ۲۵ نانومتر است. بخش‌هایی از میکروفیبریل‌ها که میسل نامیده می‌شوند، به صورت منظم چیده شده‌اند و سبب ایجاد ویژگی‌های کریستالی

(از زیاد به کم) شامل کربن، هیدروژن، نیتروژن، کلسیم، پتاسیم، سیلیسیم، منیزیم، آلومینیوم، گوگرد، آهن، پتاسیم، کلر، سدیم، منگنز و تیتانیم است. شایان گفتن است که برخی از این عناصر، اثر کندسوزکنندگی دارند. زیست‌توده برای این‌که به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی سوخت‌ها، گرما، برق یا مواد شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد، باید توسط فرایندهای مختلف تبدیل شود. مجموعه‌ی این فرایندها که اصطلاحاً زیست-پالایشگاه نامیده می‌شود، مفهومی است که به واسطه‌ی مقایسه و در تقابل با صنعت نفت، ایجاد شده است [۱۱]. هدف زیست‌پالایشگاه استخراج، جداسازی و اصلاح ترکیبات بیوشیمیایی مختلف حاصل از زیست‌توده و تبدیل این فرآورده‌ها و ترکیبات واسطه‌ای آن‌ها به محصولات با ارزش افزوده، است. بنابراین روش بهتر برای چگونگی استفاده از زیست‌توده به عنوان کندسوزکننده، بررسی ترکیب بیوشیمیایی آن است. چهار خانواده‌ی اصلی از این ترکیبات: کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، لیپیدها و ترکیبات فنلیک است (شکل ۱). از این مولکول‌های زیستی می‌توان به همین صورت استفاده کرد یا آن‌ها را از طریق تیمارهای شیمیایی یا زیستی به مشتقاتشان تبدیل کرد. بنابراین ساختارهای زیستی ایجاد شده و اصلاحات بیشتر سبب ایجاد ویژگی‌های کندسوزکنندگی می‌شود.



شکل ۱ مواد افزودنی زیستی حاصل از زیست‌توده در پلیمرها [۲].



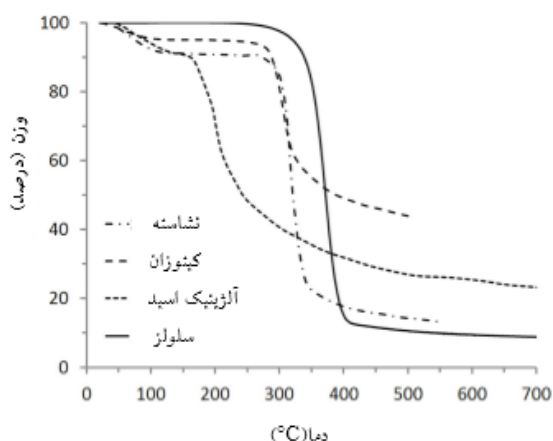


شکل ۲ نمونه‌هایی از کربوهیدرات‌های مورد استفاده در سامانه‌های کندسوز کننده [۲].

سلولز می‌شوند. میکروفیبریل‌ها به صورت رشته‌های مارپیچی به یکدیگر متصل شده و ماکروفیبریل‌ها را تشکیل می‌دهند. در مقیاس بزرگ‌تر، ترتیب و قرار گرفتن ماکروفیبریل‌ها کنار یکدیگر سبب تشکیل ایفای سلولزی می‌شود که به عنوان تقویت کننده دیواره‌ی سلول‌های گیاهی عمل می‌کند. تخریب و تجزیه‌ی حرارتی سلولز در دمای بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در یک مرحله، صورت می‌گیرد، بیشترین مقدار کاهش وزن در دمای حدود ۳۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده می‌شود (شکل ۳). سلولز در دمای کمتر از ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در معرض واکنش‌های آب‌زدایی قرار می‌گیرد که سبب از دست دادن مقدار ناچیزی از وزن آن می‌شود. واکنش‌های آب‌زدایی ممکن است بین مولکولی یا درون مولکولی باشند و سبب تشکیل اتصالات عرضی و پیوندهای دوگانه می‌شوند. این امر سبب تشکیل ترکیب واسطه‌ای سلولز فعال یا انیدروسلولز می‌شود. در دمای بیشتر از ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، تخریب اصلی

مربوط به دی‌پلمری شدن است که از طریق شکستن پیوندهای گلیکوزیدی انجام می‌شود. تخریب سلولز سبب تشکیل انواع مختلفی از انیدرو-ساکاریدها می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها لووگلوکوزان (۱،۶-انیدرو-D-β-گلوکو پیرانوز) است که نشان‌دهنده‌ی بازده مواد فرار تا ۶۰٪ است. در طول این مرحله، مقدار حلقه‌های بنزن و فوران در فاز چگال به تدریج افزایش می‌یابد در حالی که گروه‌های آلیفاتیک از بین می‌روند. در درجه حرارت زیاد (۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) لایه‌ی زغالی پایدار و متشکل از ۱۵٪ وزن اولیه، مشاهده می‌شود. ماده‌ی باقیمانده‌ی حاصل دارای ساختاری مشابه لایه‌ی زغالی لیگنین است. افزون‌براین، مسیر تخریب و تجزیه‌ی سلولز بسته به شرایط گرمایی و وجود سایر ترکیبات در محیط اطراف، تغییر می‌کند. بنابراین در مقدار گرمای اندک، واکنش‌های آب‌زدایی مطلوب بوده، بازده تشکیل لایه‌ی زغالی افزایش می‌یابد [۱۳]. دورز و همکاران نشان دادند که وجود مقدار کمی از لیگنین در ایفای

پدیده‌ی چگالش بین گروه‌های هیدروکسیل مشاهده می‌شود که سبب تشکیل پیوندهای اتری می‌شود. چگالش ممکن است در درون حلقه‌ی گلوکزی نیز رخ دهد و سبب شکستن آن شود. پیوندهای کربن-کربن و همچنین گروه‌های آلدهیدی تشکیل می‌شوند. پدیده‌ی کربن‌سازی در دمای بیشتر از ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌وقوع می‌پیوندد که سبب افزایش کربن‌های آروماتیک نسبت به کربن‌های آلیفاتیک می‌شود. تخریب حرارتی نشاسته در دمای زیاد سبب تشکیل ۱۵ تا ۲۰٪ مواد باقی‌مانده می‌شود. صنایع نشاسته‌نه تنها شامل استخراج و پالایش نشاسته است بلکه سبب تولید مشتقات نشاسته نیز می‌شود. نشاسته را می‌توان توسط اسیدها یا آنزیم‌ها به کربوهیدرات‌های ساده‌تر آب‌کافت کرد که دکسترین نامیده می‌شود. برای مثال، سیکلودکسترین از طریق تخریب نشاسته توسط باکتری باسیلوس آمیلوباکتر تشکیل می‌شود (شکل ۲). سیکلودکسترین مولکولی است که می‌تواند توسط سایر ترکیبات، ریزپوشانی شود و به همین دلیل بسیار مورد توجه صنایع غذایی و دارویی است. از سایر پلی‌ال‌ها مانند سوربیتول و ایزوسورباید نیز می‌توان در ساختار کندسوزکننده‌ها استفاده کرد. تخمیر، فرایند دیگری است که نشاسته را به مشتقاتش تبدیل می‌کند. برای مثال استفاده از قارچ‌هایی مانند اسپرژیلوس ایتاکونیک یا اسپرژیلوس ترئوس امکان تبدیل گلوکز یا ملاس را به ایتاکونیک اسید فراهم می‌کنند (شکل ۲). تخمیر انگور برای تهیه‌ی شراب، تارتاریک اسید تولید می‌کند. از دو اسید آلی ذکر شده به‌عنوان ماده‌ی اولیه در تولید کندسوزکننده استفاده می‌شود. فیتیک اسید، سیکلیک اسید اشباع شده است و مولکول اصلی ذخیره‌سازی فسفر یافت شده در دانه‌های گیاهان است. این ماده، مهم‌ترین مهارکننده‌ی جذب آهن است که به کمبود آهن کمک می‌کند. سنتز زیستی فیتیک اسید از D-گلوکز-۶-فسفات آغاز می‌شود. با استفاده از آنزیم‌های مختلف، گروه‌های فسفردار به تدریج جایگزین گروه‌های هیدروکسیل گلوکز می‌شوند. کیتوسان کوپلیمری تصادفی متشکل از D-گلوکوزامین و N-استیل-D-گلوکوزامین است که توسط پیوند  $\beta$ -۱-۴ به یکدیگر متصل شده‌اند [۱۷]. این ماده از طریق استیل‌زدایی شیمیایی یا آنزیمی کیتین که ماده‌ی اصلی در پوسته‌ی میگو (یا سایر سخت‌پوستان) است، به‌دست می‌آید (شکل ۲). در محصولات تجاری موجود، درجه‌ی استیل‌دار کردن از



شکل ۳ منحنی‌های گرم‌وزن‌سنجی مربوط به برخی از کربوهیدرات‌ها [۲].

کتان به دلیل آزادسازی و انتشار ترکیبات اسیدی است که سبب افزایش آب‌زدایی و به‌دنبال آن افزایش تشکیل لایه‌ی زغالی در اثر دی‌پلمری شدن می‌شوند و مسیر تخریب و تجزیه‌ی سلولز را تغییر می‌دهد [۱۴]. نشاسته، پلیمری است که به‌عنوان منبع ذخیره‌ی انرژی توسط گیاهان تولید می‌شود [۱۵]. نشاسته به‌شکل گرانول‌هایی با قطر بین ۱ تا ۲۰۰ میکرومتر است. فرمول شیمیایی نشاسته بسیار شبیه سلولز بوده، مانند آن از واحدهای D-گلوکز تشکیل شده است. در واقع نشاسته شامل دو نوع ماکرومولکول است: آمیلوز که پلیمری خطی است که واحدهای گلوکز از طریق پیوند  $\alpha$  ۱-۴ به یکدیگر متصل شده‌اند و آمیلوپکتین که پلیمری شاخه‌ای است که در آن انشعابات از طریق پیوند  $\alpha$  ۱-۶ به یکدیگر متصل شده‌اند. ۱۵ تا ۲۵٪ نشاسته حاوی آمیلوز با وزن مولکولی ۰/۲ تا  $2 \times 10^6$  g/mol و ۷۵ تا ۸۵٪ نشاسته حاوی آمیلوپکتین با وزن مولکولی بیشتر، ۱۰۰ تا  $10^6$  g/mol است. تقریباً ۷۰ میلیون تن نشاسته سالیانه در سراسر جهان تولید می‌شود. منحنی گرم‌وزن‌سنجی نشاسته در جو خنثی، دو کاهش وزن عمده را نشان می‌دهد (شکل ۳). اولین کاهش وزن در دمای کم تا ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ناشی از پدیده‌ی تبخیر و آب‌زدایی فیزیکی است. در واقع نشاسته، ماده‌ای بسیار آب‌دوست است [۱۶]. دومین کاهش وزن ناشی از آب‌زدایی شیمیایی و تخریب حرارتی نشاسته بوده و از دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد شروع می‌شود. در این محدوده‌ی دمایی،

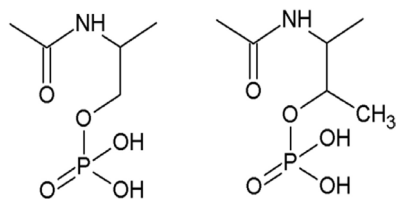
#### ۴-۲ پروتئین‌ها

پروتئین‌ها، پلیمرهای زیستی خطی هستند که در سلول‌های زنده یافت می‌شوند [۲۴]. آن‌ها از توالی آمینواسیدها با اتصالات پپتیدی ساخته می‌شوند (شکل ۴). تنها ۲۰ آمینواسید طبیعی وجود دارد که براساس قطبیت و بار زنجیره‌ی جانبی، طبقه‌بندی می‌شوند. پروتئین‌ها ساختار بسیار پیچیده‌ای دارند که در ۴ سطح ساختاری تعریف می‌شوند. ساختار اولیه مربوط به توالی آمینواسیدهای موجود در درشت‌مولکول است. ساختار ثانویه مربوط به ساختمان موضعی زنجیره‌ی پروتئین است که توسط پیوندهای هیدروژنی تثبیت شده است. پیوندهای هیدروژنی مرتبط با گروه‌های کربونیل و آمینی هستند و سبب تشکیل ساختارهای مارپیچی  $\alpha$  و صفحه‌ای  $\beta$  می‌شوند. سومین ساختار براساس تا خوردن و پیچیدن پروتئین واحد تعریف می‌شود که شکل کلی آن از طریق برهم‌کنش‌های مختلف، تثبیت می‌شود. پروتئین‌های گلوبولار، لیفی و غشایی دارای ساختار سوم هستند. و در نهایت ساختار چهارم به ساختار تشکیل شده توسط چندین پروتئین اطلاق می‌شود. پروتئین‌ها، نقش‌های متنوعی را در سلول‌های زنده ایفا می‌کنند. آنزیم‌ها که خانواده‌ی بزرگی از پروتئین‌ها هستند در واکنش‌های بیوشیمیایی به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند. سایر پروتئین‌ها در سامانه‌های ارتباطی به عنوان حسگر عمل کرده، فعالیت‌های سلول را کنترل می‌کنند. آن‌ها همچنین برای انتقال مولکول‌های کوچک تر نیز به کار می‌روند. در نهایت، پلی‌پپتیدهایی مانند پروتئین‌های لیفی، نقش ساختاری دارند و سبب ایجاد سفتی اجزا و ترکیبات سلولی می‌شوند.

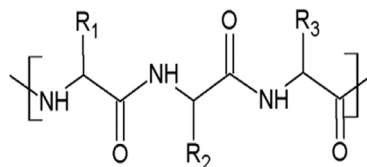
باید خاطر نشان کرد که بعضی از پروتئین‌های به‌کاررفته در انتقال‌علایم و اطلاعات ممکن است در معرض اصلاحات فسفریلاسیون و فسفرزدایی قرار گیرند. کازئین (پروتئین شیر) و فسویتین (پروتئین تخم مرغ) نمونه‌های شناخته شده‌ای از فسفوپروتئین‌ها هستند. باقیمانده‌های آمینواسید که توسط گروه‌های فسفات اصلاح می‌شوند، معمولاً سرین، ترئونین یا تیروزین هستند (شکل ۵).

ثبات حرارتی و محصولات حاصل از گرماکافت پروتئین‌ها کاملاً به ترکیبات آمینواسیدی آن‌ها بستگی دارد [۲۵]. برای مثال، موکانو و همکاران تخریب حرارتی کازئین را بررسی کردند [۲۶]. آن‌ها دریافتند که کازئین در

۶۰٪ تا ۱۰۰٪ متغیر است. تولید جهانی کیتوسان سالیانه در حدود  $2 \times 10^3$  تن بوده و بازار رو به رشدی به‌ویژه در آسیا دارد. در جو خنثی، تخریب حرارتی کیتوسان در ۳ مرحله انجام می‌شود (شکل ۳). اولین کاهش وزن در دمای کمتر از ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به‌علت از دست دادن آب سست پیوندی، صورت می‌گیرد [۱۸]. دومین و اصلی‌ترین مرحله‌ی تخریب در دمای بین ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بوده و ناشی از آب‌زدایی بیشتر، استیل‌زدایی و دی‌پلمری شدن کیتوسان است. کاهش وزن ناچیزی در دمای بیشتر از ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌علت واکنش تجزیه‌ی مواد باقی‌مانده، مشاهده می‌شود. مقدار زغال تشکیل شده در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۴۰٪ است. موسوت و همکاران نشان دادند که این مقدار زغال زمانی که تخریب تحت فشار هوا باشد، بسیار کمتر (تقریباً ۲۰٪) است [۱۹]. این محققان با مقایسه‌ی میان کیتین و کیتوسان، نشان دادند که درجه‌ی استیل‌زدایی سبب تغییر در ویژگی هیگروسکوپیک و ثبات حرارتی کربوهیدرات می‌شود. آلزینات‌ها به مشتقات آلزینیک اسید و خود آلزینیک اسید اطلاق می‌شود [۲۰]. این کربوهیدرات‌ها در دیواره‌ی سلولی جلبک قهوه‌ای به‌عنوان نمک‌های کلسیم، منیزیم و سدیم آلزینیک اسید، موجود هستند. آلزینیک اسید کوپلمری متشکل از مانوریک اسید و گلورونیک اسید و دارای واحدهای تکرار شونده با اتصال  $\beta$ -۱-۴ است (شکل ۲). نسبت و توزیع کومونومرها تعیین‌کننده‌ی مولفه‌هایی برای چگونگی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پلیمر است. بنابراین، آلزینات‌ها را می‌توان به‌عنوان پلی‌ساکارید آنیونی در نظر گرفت. سوارز و همکاران رفتار حرارتی آلزینیک اسید و آلزینات سدیم را بررسی کردند [۲۱]. در فشار نیتروژن، دو مرحله‌ی اصلی تخریب صورت می‌گیرد (شکل ۳). آلزینات‌ها در دمای کم در معرض فرایند آب‌زدایی قرار می‌گیرند. مقدار رطوبت در آلزینات سدیم (۱۵٪) نسبت به آلزینیک اسید (۱۰٪) بیشتر است. مرحله‌ی اصلی تخریب در دمای بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام می‌شود. در آلزینیک اسید باقی‌مانده‌های کربنی تشکیل می‌شود که مقدار آن در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بسته به نظر محققین مختلف، بین ۲۱٪ تا ۲۶٪ است [۲۲، ۲۳]. سوارز و همکاران برای آلزینات سدیم مقدار مواد باقی‌مانده‌ی ۲۲٪، عمدتاً کربنات سدیم، به‌دست آوردند.



شکل ۵ نمونه‌هایی از باقی مانده‌های فسفو پروتئین ( فسفوسرین و فسفو ترئونین) [۲].



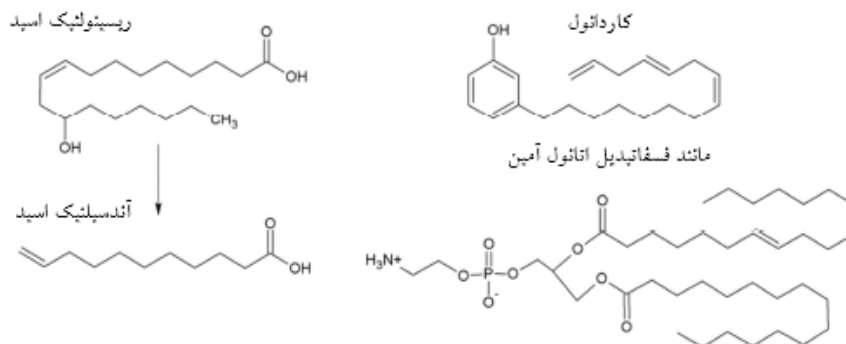
شکل ۴ ساختار شیمیایی پروتئین‌ها [۲۴].

اسید)، گلیسرول لیپیدها، گلیسرول فسفولیپیدها (مانند فسفاتیدیل اتانول آمین)، اسفنگو لیپیدها، استرول لیپیدها، پرنول لیپیدها، ساکارو لیپیدها و پلی کنیدها [۲۹]. به این لیپیدهای واقعی، می‌توان ترکیبات دیگری با ویژگی لیپیدی افزود: لیپیدهای فنلیک (مانند کاردانول)، ترپن‌ها (ساپونین) و استروئیدها. برخی از لیپیدهای اشاره شده در بالا در شکل ۶ نشان داده شده است. ثبات حرارتی و سازوکارهای تجزیه‌ی لیپیدها کاملاً به ماهیت آن‌ها بستگی دارد. بنابراین نمی‌توان طرح کلی آن را ترسیم کرد. اگرچه تجزیه و تحلیل حرارتی برخی از روغن‌های گیاهی (آفتاب‌گردان، سویا، کرچک، جوجوبا) نشان می‌دهد که تجزیه در محدوده‌ی دمایی ۳۰۰-۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد صورت می‌گیرد و در درجه حرارت زیاد، هیچ‌گونه ماده‌ی باقی مانده‌ای به جا نمی‌ماند [۳۰-۳۲]. احتراق لیپیدها به دلیل دارا بودن زنجیره‌های هیدروکربنی در ساختار آن‌ها، بسیار گرمازا است. بنابراین به نظر می‌رسد لیپیدها گزینه‌ی مناسبی برای زیست‌کندسوزکنندگی نیستند. با این وجود سال‌های متعددی است که از روغن‌های گیاهی و مشتقات آن‌ها به‌عنوان پایه‌های اصلی در شیمی پلیمر و با هدف اطمینان از تولید پایدارتر مواد درشت‌مولکولی، استفاده می‌شود [۳۳]. با توجه به دارا بودن گروه‌های عاملی مختلف (هیدروکسیل‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، پیوندهای دوگانه)، شمار زیادی از واکنش‌ها ممکن است به‌وقوع بپیوندد. بنابراین از بعضی از مشتقات لیپیدی مانند آندسیلینیک اسید یا کاردانول در تهیه‌ی مونومر حاوی فسفر استفاده می‌شود که به‌عنوان کندسوزکننده‌ی واکنشی به‌ویژه در پلیمرهای گرماسخت به‌کار می‌روند. علاوه‌براین در بین لیپیدهای معرفی شده، برخی از آن‌ها به دلیل ترکیب شیمیایی خاص خود می‌توانند در کارهای آتی مورد

دمای کمتر از ۱۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌علت آزادسازی آب فیزیکی باقی مانده در پروتئین، کاهش وزن ناچیزی دارد. در فشار نیتروژن، مرحله‌ی اصلی تخریب در دمای بین ۲۵۰ تا ۳۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و با انتشار دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن، آب، آمونیاک و ایزوسیانیک اسید صورت می‌گیرد. تخریب و تجزیه سبب ثبات حرارتی مواد باقی مانده شده، مقدار آن‌ها در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۲۵٪ است. ساختار اولیه‌ی پروتئین‌ها یعنی توالی آمینواسیدها از طریق اطلاعات ژنتیکی حاصل از دی‌اکسی‌ریبونوکلیک اسید (DNA-Deoxyribonucleic Acid) به دست می‌آید. بنابراین می‌توان گفت که پروتئین‌ها و DNA در سنتز زیستی ارتباط نزدیکی با یکدیگر دارند. DNA ساختار پیچیده‌ای متشکل از فسفات-دی‌اکسی‌ریبوز با پایه‌ی (آدنین، سیتوزین، گوانین و یا تیمین) متصل به حلقه‌ی قندی دارد [۲۷]. این مولکول به دلیل داشتن هم‌زمان نیتروژن و فسفر، در زمینه‌ی کندسوزکنندگی بسیار مورد توجه است.

### ۴-۳ لیپیدها

لیپیدها گروهی از مولکول‌های طبیعی هستند که اصلی‌ترین وظایف زیستی آن‌ها، ذخیره‌ی انرژی، انتقال‌علایم و مواد ساختاری در دیواره‌های سلولی است. آن‌ها معمولاً به‌عنوان مولکول‌های آب‌گریز یا دو خصلتی شناخته می‌شوند که حداقل یک قسمت از آن‌ها غیرقطبی است [۲۸]. هیچ طبقه‌بندی کلی از لیپیدها با توجه به تنوع ساختار شیمیایی آن‌ها وجود ندارد. فاهی و همکاران در سال ۲۰۰۵ مطابق با قوانین IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) طبقه‌بندی جامعی از لیپیدها ارائه دادند که متشکل از ۸ طبقه است: اسیدهای چرب (مانند ریسینولئیک



شکل ۶ مثال‌هایی از لیپیدهای مورد استفاده در سنتز و تولید زیست‌کندسوزکننده [۲۶].

اولین پلیمر آروماتیک است. لیگنین به‌طور عمده در گیاهان مرتفع و در برخی از جلبک‌ها یافت می‌شود. لیگنین با ایجاد استحکام و محافظت در برابر تجزیه با ویژگی ضد-آب خود، نقش مهمی را در ویژگی‌های مکانیکی دیواره‌های سلولی ایفا می‌کند. از نظر شیمیایی، لیگنین پلیمری متشکل از مونولیگنول‌ها است. لیگنین از ۳ مونومر اصلی تشکیل شده است: کوماریل اسید، کانفریل اسید و سیناپیل اسید. مقدار هر مونومر بسته به نوع گیاه، گونه، اندام و بافت مورد نظر متغیر است. بربو و واسیل به بررسی تجزیه‌ی حرارتی لیگنین پرداختند [۳۵]. در مقایسه با سایر اجزای زیست‌توده، لیگنین دارای دامنه‌ی تخریب وسیعی در محدوده‌ی دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است (شکل ۸). باتوجه به منحنی گرماوزن-سنجی، اولین کاهش وزن در محدوده‌ی دمایی ۱۰۰ تا ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به‌علت آزادسازی آب فیزیکی پیوندی موجود در ماده‌ی اولیه صورت می‌گیرد. به‌طور دقیق‌تر، تجزیه از دمای تقریباً ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد آغاز می‌شود. در مرحله‌ی اول (۲۶۰-۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) فرآورده‌هایی با وزن مولکولی کم که حاصل از شکستن زنجیره‌ی جانبی پروپانوئیدی است، آزاد می‌شوند. سپس مرحله‌ی اصلی تخریب (۴۵۰-۲۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) به‌دلیل شکست زنجیره‌ی اصلی، شکستن پیوند کربن-کربن،  $\beta$  گسستگی و شکستن پیوندهای آریل اتری اتفاق می‌افتد. در این مرحله مقدار زیادی متان تشکیل می‌شود. در دمای بیشتر از ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، نوآرایی مجدد

استفاده قرار گیرند. فسفولیپیدها و اسفنگولیپیدها دو دسته از لیپیدها هستند که در ساختار خود اتم‌های فسفر و نیتروژن دارند. با توجه به تأثیر این اتم‌ها بر رفتار حرارتی پلیمرها، این لیپیدها، ماده‌ی اولیه‌ی بالقوه‌ای برای زیست‌کندسوزکننده‌های جدید محسوب می‌شوند.

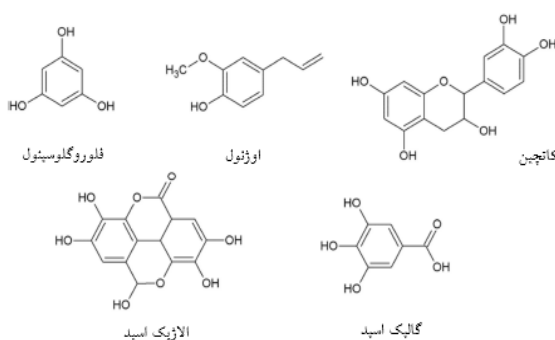
#### ۴-۴ ترکیبات فنلیک

پلی‌فنل‌های طبیعی گروهی از مولکول‌های آلی یافت شده در گیاهان هستند که به‌دلیل دارا بودن واحدهای فنلیک دارای یک یا چند گروه هیدروکسیل، ساختار پیچیده با وزن مولکولی زیادی دارند. آن‌ها حاصل از سوخت و ساز ثانویه‌ی گیاهان بوده، از طریق مسیر شیکیمات به دست می‌آیند [۳۴]. آن‌ها از مولکول‌های ساده مانند هیدروکینون گرفته تا ساختارهای بسیار پلیمری مانند تانن‌ها، متغیر هستند. پلی‌فنل‌ها را می‌توان براساس توالی موجود در ساختار کربنی آن‌ها، طبقه‌بندی کرد. بنابراین پلی‌فنل‌های ساده دارای توالی  $C_6$  (مانند فلوروگلوکوسینول)، فنلیک اسیدها دارای توالی  $C_6-C_1$ ، فلاونوئیدها دارای توالی  $C_6-C_3$  (مانند کاتچین)، لیگنین‌ها دارای توالی  $(C_6-C_3)_n$  و تانن‌های متراکم دارای توالی  $(C_6-C_3-C_6)_n$  هستند. مولکول‌هایی که به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای کندسوزکنندگی، بسیار مورد توجه محققان هستند عمدتاً متعلق به فنل‌های ساده مانند فلوروگلوکوسینول و یا اوژنول و ساختارهای پلیمری (تانن‌ها و لیگنین‌ها) هستند (شکل ۷). لیگنین دومین پلیمر طبیعی فراوان پس از سلولز و

اسید، آمین، پیوندهای دو گانه) که توانایی ایجاد اصلاحات شیمیایی را داشته باشند.  
- وجود عناصر شناخته شده دارای فعالیت کندسوز کنندگی (فسفر، نیتروژن، سیلیکون و ...)

## ۵ راهکارهایی برای ایجاد کندسوز کنندگی توسط ترکیبات زیستی

راهکارهای اصلی برای دستیابی به کندسوز کنندگی پلیمرها در تحقیقات مختلفی، بررسی شدند [۳۷،۳۸]. نحوه عملکرد کندسوزکننده‌ها براساس ماهیت سازوکارهای موجود (فیزیکی و یا شیمیایی) و محل انجام سازوکارها (فاز گازی و یا فاز تغلیظ شده) است. در تمام سامانه‌های زیست کندسوزکننده، بهبود رفتار حرارتی پلیمرها توسط روش برتری که اصطلاحاً «عامل لایه‌ی زغالی» نامیده می‌شود، به دست می‌آید. این بدان معناست که عامل مورد نظر بر روی سطح نمونه و در طول احتراق، لایه‌ی زغالی ایجاد می‌کند. لایه‌ی زغالی تأثیر مثبت دو گانه‌ای دارد: (i) از یک سو، بخشی از اتم‌های کربن تشکیل دهنده‌ی ساختار پلیمر و موجود در مواد باقیمانده، ثابت می‌ماند و سبب کاهش میزان سوخت فرار و در نتیجه کاهش گرمای آزاد شده‌ی حاصل از واکنش احتراق، می‌شوند. (ii) از سوی دیگر، لایه‌ی زغالی مانند پوششی محافظ عمل می‌کند که سبب کاهش انتقال گرما به پلیمر زیرین و اصلاح سینتیک پراکنش سوخت شعله می‌شود. اگر لایه‌ی



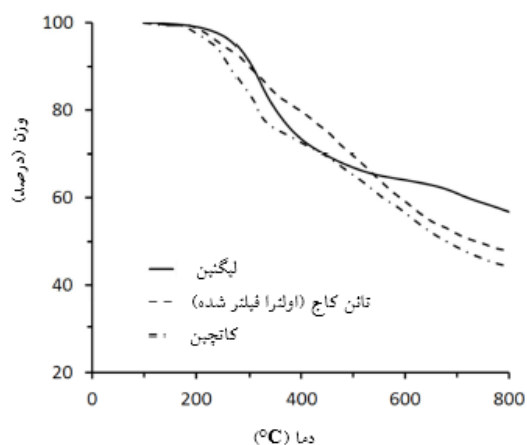
شکل ۷ ترکیبات فنلیک [۳۳].

و تراکم ساختار آروماتیک صورت می‌گیرد که سبب شکل‌گیری بازده لایه‌ی زغالی معنی‌دار (۵۷٪ در ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) و آزادسازی دی‌هیدروژن در فاز گازی می‌شود. تانن‌ها زیست مولکول‌های فنلی هستند که در قسمت‌های مختلف گیاهان (پوست، برگ، ریشه، میوه) یافت می‌شوند. آن‌ها نقش عمده‌ای در دفاع در برابر آفات دارند. دو نوع از تانن‌ها، قابل تشخیص هستند: تانن‌های قابل آب‌کافت که بر پایه‌ی گالیک اسید یا الازیریک اسید هستند. تانن‌های متراکم که بر پایه‌ی کاتچین یا فلاونول هستند (شکل ۷). گوگلر و همکاران، تخریب حرارتی تانن‌های استخراج شده از پوست کاج را بررسی کردند [۳۶]. آن‌ها دریافتند که تجزیه در محدوده‌ی دمایی گسترده‌ای (۸۰۰-۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) صورت گرفته و بستگی به نحوه‌ی استخراج و مقدار خالص‌سازی دارد. صرف نظر از نوع فرایند، در دمای بیشتر، مقدار زیادی از لایه‌ی زغالی (بیشتر از ۳۰٪) تشکیل شد. بیشترین مقدار باقی مانده‌ی زغالی (۴۸٪) پس از فراصافش (Ultrafiltration) تانن‌ها به دست آمد و بسیار شبیه به کاتچین خالص بود (شکل ۸). در نتیجه، پیش‌بینی این‌که کدام یک از زیست مولکول‌های اشاره شده با توجه به ترکیب و رفتار حرارتی خود برای کندسوز کنندگی مناسب است، کار دشواری است. اگر چه معیارهای اساسی وجود دارند که شاخص‌های مناسبی در این زمینه هستند؛ از جمله:

- ثبات حرارتی مناسب و سازگار با فرآوری پلیمر

- توانایی تشکیل لایه‌ی زغالی مناسب

- وجود گروه‌های عاملی (هیدروکسیل، کربوکسیلیک



شکل ۸ منحنی‌های گرماوزن‌سنجی مربوط به لیگنین، تانن‌های کاج و

کاتچین [۱۴،۳۶]

را تصور کرد. همان‌طور که پیش از این شرح داده شد، راهکار اساسی به‌کار رفته در صورت استفاده از ترکیبات زیستی، اصطلاحاً عامل ممانعتی نامیده می‌شود که از طریق افزایش تشکیل لایه‌ی زغالی و تقویت آن، به‌دست می‌آید. بنابراین، عنصر کلیدی و اصلی برای مقایسه، بازده تشکیل زغال است. بازده تشکیل زغال نه تنها به مقدار مواد افزودنی بلکه به وجود عنصر فعالی مانند فسفر در ساختار نیز بستگی دارد [۲].

## ۲-۶ معیارها و ضوابط زیست‌محیطی و سلامتی

در ۱۰ سال اخیر، مصرف برخی از متداول‌ترین زیست‌کندسوزکننده‌ها به دلیل ایجاد مشکلات سلامتی و زیست‌محیطی به تدریج متوقف شده است. برخی از این ترکیبات به اصطلاح هالوژن دار دارای تجمع زیستی هستند، بعضی از آن‌ها مخل غدد ترشحی، مخل سامانه عصبی و سرطان‌زا هستند. ایجاد و توسعه‌ی زیست-کندسوزکننده‌های جدید برای جلوگیری از بروز چنین مشکلاتی است. هدف از تنظیم قوانین ثبت، ارزیابی، صدور مجوز و محدودیت مواد شیمیایی (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals-REACH) و نقش آژانس مواد شیمیایی اروپا (European Chemical Agency- ECHA)، ترویج محافظت از سلامت و محیط زیست بشر است. طبیعی بودن محصولات لزوماً به معنای بی‌خطر بودن آن‌ها نیست. بسیاری از ترکیبات زیستی ذکر شده در این مقاله، بی‌ضرر هستند. هرچند بی‌خطر بودن آن‌ها باید همیشه مورد بررسی قرار گیرد. به عنوان مثال، برخی از زیست‌فنل‌های طبیعی یافت شده مانند کاتچول یا هیدروکینون، مقداری سمیت نشان دادند [۳۹]. در کنار تمام ویژگی‌های ذاتی سلامتی و زیست‌محیطی محصولات، تمام اصول شیمی سبز در تولید زیست‌کندسوزکننده‌های جدید باید مد نظر قرار گیرد و ارزیابی چرخه‌ی زندگی برای تعیین عوامل موثر این محصولات، مورد استفاده قرار گیرد [۲].

## ۲-۳ معیارها و ضوابط اقتصادی

نکته‌ی آخر و مهم این‌که، کلید موفقیت کلی، استفاده از ماده‌ی اولیه‌ی مقرون‌به‌صرفه و فرایندهای کم‌هزینه است. از بین مواد اولیه‌ی ذکر شده، مشتقات حاصل از صنایع پایدار، مناسب‌ترین آن‌ها است. به عنوان مثال، صنایع سلولزی نظیر صنایع چوب زیست‌مولکول‌های

منبسط شده تشکیل شود، عامل لایه‌ی زغالی بیشتر می‌شود. این پدیده اصطلاحاً پدیده‌ی خودتورمی نامیده می‌شود. در این حالت، ضروری است که گازی به عنوان عامل دمشی عمل کند و هم‌زمان با فرایند تشکیل زغال، آزاد شود. تحقیقات مشابه، براساس روش‌هایی صورت گرفته است که در آن‌ها از منابع تجدیدپذیر به عنوان سامانه‌های کندسوزکننده استفاده می‌شود. به عبارت دیگر، (i) به عنوان ترکیب ویژه و منحصر به فرد برای کندسوزکنندگی، (ii) در ترکیب با کندسوزکننده‌های سنتی و متداول حاوی فسفر و نیتروژن، (iii) پس از اصلاح شیمیایی، (iv) پس از اصلاح شیمیایی و پیوستن به زنجیره‌ی پلیمری است [۲].

## ۶ فرصت‌های پیش‌روی افزایش استفاده از زیست‌کندسوزکننده‌ها در مقیاس صنعتی

بسیاری از زیست‌مولکول‌ها و فرایندهای سبز مورد استفاده دارای راهکارهای مناسب برای بازدارندگی در برابر آتش هستند. بدیهی است که تمام راهکارهای ارائه شده در تحقیقات مختلف در مقیاس صنعتی تولید و ارزیابی نمی‌شوند. بنابراین در بین پیشنهادات ارائه شده، پیش‌بینی این‌که کدام محصول در سال‌های آتی با موفقیت مورد استفاده قرار می‌گیرد، کار دشواری است. اما به نظر می‌رسد ۳ ملاک اصلی را باید مدنظر قرار داد: کارایی فنی، اثرات سلامتی و زیست‌محیطی و بازده اقتصادی [۲].

## ۶-۱ معیارها و ضوابط کاربردی و عملکردی آتش

اولین معیار مورد بررسی، ویژگی حرارتی و مربوط به آتش است. آیا زیست‌کندسوزکننده‌های جدید قادر به برآوردن ویژگی‌های مربوط به تنظیم آتش و حرارت هستند؟ در بیشتر تحقیقات علمی که پیش از این بیان شد، از چهار آزمون اصلی برای ارزیابی ویژگی‌های اشتعال‌پذیری استفاده شد: شاخص اکسیژن محدود، UL-۹۴، گرماسنج مخروطی و میکروگرماسنج احتراقی. مولفه‌های اصلی حاصل از این آزمون‌ها، اشتعال‌پذیری، سرعت سوختن، بازده تشکیل زغال و خوداطفائی است. مقایسه‌ی سامانه‌های کندسوزکننده‌ی مختلف کار پیچیده‌ای است؛ زیرا آن‌ها اغلب در پلیمرهای مختلف و فرایندهای مختلفی به کار می‌روند و توسط آزمون‌های متفاوتی ارزیابی می‌شوند. اگرچه می‌توان طرح کلی آن

جایگزین پلیمرهای کاملاً فسیلی شده‌اند. این امر عمدتاً برای مصارف با طول عمر کوتاه نظیر بسته‌بندی به کار می‌رود. برای مصارف و کاربردهای با دوام بیشتر براساس دستورالعمل‌های متداول در حوزه‌ی صنایع سلولزی، ساخت و ساز، حمل و نقل، محصولات الکتریکی و الکترونیکی و نساجی، موارد خاصی نظیر مقاومت در برابر کهنه شدن یا کندسوزکنندگی باید مدنظر قرار گیرند. متعاقباً از سال ۲۰۰۵ بسیاری از تحقیقات علمی از کندسوزکننده‌های حاصل از پلیمرهای فسیلی به کندسوزکننده‌های به دست آمده از پلیمرهای زیستی تغییر جهت دادند. طراحی مواد افزودنی برای پلیمرها از جمله کندسوزکننده‌ها که بر پایه‌ی منابع تجدیدپذیر باشند، برای دستیابی به رویکرد شیمی سبز سازگار، لازم و ضروری است. اگرچه استفاده از مواد پلیمری کاملاً زیستی هدف مطلوبی است، در این راستا دو نکته را باید مدنظر قرار داد. نکته‌ی اول این‌که، حتی اگر در ابتدا از زیست‌منابع استفاده شود، اغلب آن‌ها باید برای به دست آوردن ماده‌ی مناسب اصلاح شوند. در برخی موارد، پلیمر سنتزی نهایی یا کندسوزکننده نسبت به این‌که منبع زیستی داشته باشد، بیشتر منبع نفتی دارد. نکته‌ی دوم این‌که، زیست‌پایه بودن لزوماً به معنای سبز بودن نیست.

مختلفی مانند سلولز، لیگنین، لیگنوسولفونات و وانیلین تولید می‌کنند که مورد توجه ویژه برای کندسوزکنندگی هستند. لیگنین از سایر گیاهان مختلف و به ویژه، به عنوان محصول جانبی نیز استخراج می‌شود. برآورد شده است که تولید سالانه‌ی جهانی لیگنین بیشتر از ۵۰ میلیون تن است. کیتوسان زیست‌مولکول دیگری است که چشم‌انداز مثبتی دارد. روند رو به رشدی در استفاده از کیتین مشتق شده از پوسته‌ی سخت پوستان و کیتوسان در زیست‌پزشکی، تغذیه و فرآوری مواد غذایی وجود دارد. بازار جهانی کیتوسان در سال ۲۰۱۵، ۲۱/۴ هزار تن برآورد شده است. مشکل اصلی استفاده از کیتوسان، هزینه‌ی تولید زیاد آن است. با این وجود، در کندسوزکنندگی از این بازار رو به رشد استفاده کرده، کاربرد جدیدی از کیتوسان را ارائه می‌دهد [۲].

## ۷ نتیجه‌گیری

در حقیقت، گرایش و تمایل جهانی برای جایگزینی بخش قابل توجهی از پلیمرهای نفتی توسط پلیمرهای زیستی به منظور بهبود اثرات زیست‌محیطی محصولات نهایی وجود دارد. در بسیاری از مصارف و کاربردهای صنعتی پلیمرهای کاملاً زیستی یا تا اندازه‌ای زیستی



## مراجع

1. توکلی م، قاسمیان ع، بررسی اثر عوامل مختلف شیمیایی بر قابلیت کندسوزی کاغذ و محصولات لیگنوسولوزی، فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون بسته‌بندی، ۳۵، ۳۷-۲۸، ۱۳۹۷.
2. Sonnier R., Taguet A., Ferry L., Lopez-Cuesta J.M., Towards Bio-Based Flame Retardant Polymers, Springer Briefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2018.
3. Mngomezulu M.E., John M.J., Jacobs V., Luyt, A.S., Review on Flammability of Biofibres and Biocomposites, *Carbohydrate Polymers*. 111, 149–182, 2014.
4. Nguyen, T.M., Chang S.C., Condon, B., The Comparison of Differences in Flammability and Thermal Degradation Between Cotton Fabrics Treated with Phosphoramidate Derivatives, *Polymers for Advanced Technologies*. 25, 665–672, 2014.
5. Anastas P.T., Warner J.C., Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford: Oxford University Press. 1998.
6. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., Dubois P., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites, *Materials Science & Engineering R-Reports*. 63, 100-125, 2009.
7. Hornsby P.R., Chapter 7: Fire-Retardant Fillers, In Fire Retardancy of Polymeric Materials., Wilkie, C. A. & Morgan, A. B., Eds., CRC Press., USA, 163-182, 2010.
8. Wang N., Liu Y., Xu C.H., Liu Yu., Wang Q., Acid-Base Synergistic Flame Retardant Wood Pulp Paper with High Thermal Stability, *Journal of Carbohydrate Polymer*. 178, 123–130, 2017.
9. Biron M., Biobased Additives and Their Future, <http://polymeradditives.specialchem.com/tech-library/article/bio-based-additives-their-future>. 2011.
10. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., An Overview of the Chemical Composition of Biomass, *Fuel*. 89, 913-933, 2010.
11. Dubois J.L., Refinery of the Future: Feedstock, Processes, Products, in Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels, Berlin: De Gruyter. 19-47, 2012.
12. Richmond P.A., Occurrence and Functions of Native Cellulose, in Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose, New-York: Marcel Dekker, Inc. 5-23, 1991.
13. Shen D.K., Gu S., The Mechanism for Thermal Decomposition of Cellulose and Its Main Products, *Bioresour. Technol.* 100, 6496-6504, 2009.
14. Dorez G., Ferry L., Sonnier R., Taguet A., Lopez-Cuesta J.M., Effect of Cellulose, Hemicellulose and Lignin Contents on Pyrolysis and Combustion of Natural Fibers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 107, 323-331, 2014.
15. Zobel H.F., Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review, *Starch/Stärke*. 40, 44-50, 1988.
16. Liu X., Wang Y., Yu L., Tong Z., Chen L., Liu H., Li X., Thermal Degradation and Stability of Starch Under Different Processing Conditions, *Starch/Stärke*. 65, 48-60, 2013.
17. Logithkumar R., Keshavnarayan A., Dhivya S., Chawla A., Saravanan S., Selvamurugan N., A Review of Chitosan and Its Derivatives in Bone Tissue Engineering, *Carbohydr. Polym.* 151, 172-188, 2016.
18. Britto D.de., Campana-Filho S.P., Kinetics of the Thermal Degradation of Chitosan, *Thermochimica. Acta*. 465, 73-82, 2007.
19. Moussout H., Ahlafi H., Aazza M., Bourakhouadar M., Kinetics and Mechanism of the Thermal Degradation of Biopolymers Chitin and Chitosan Using Thermogravimetric Analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 130, 1-9, 2016.
20. McHugh D J., A Guide to the Seaweed Industry. 441, 2003.
21. Soares J.P., Santos J.E., Chierice G.O., Cavalheiro E.T.G., Thermal Behavior of Alginic Acid and Its Sodium Salt, *Eclat. Quim.* 29, 57-63, 2004.
22. Kim J.S., Pathak T.S., Yun J.H., Kim K.P., Park T.J., Kim Y., Paeng K.J., Thermal Degradation and Kinetics of Alginate Polyurethane Hybrid Material Prepared from Alginic Acid as a Polyol, *J. Polym. Environ.* 21, 224-232, 2013.
23. Anastasakis K., Ross A.B., Jones J.M., Pyrolysis Behaviour of The Main Carbohydrates of Brown Macro-Algae, *Fuel*. 90, 598-607, 2011.
24. Whiteford D., Proteins: Structure and Functions, John Wiley & Sons, Ltd. USA, 2005.
25. Structure P., Acids A., Chapter 12. Analytical Pyrolysis of Proteins, *Tech. Instrum. Anal. Chem.* 20, 373-397, 1998.
26. Mocanu A.M., Moldoveanu C., Odochian L., Paius C.M., Apostolescu N., Neculau R., Study on the Thermal Behavior of Casein Under Nitrogen and Air Atmosphere By Means of the TG-FTIR Technique, *Thermochim. Acta*. 546, 120-126, 2012.
27. Bates A.D., Maxwell A., DNA Topology, Oxford University Press, England, 2005.
28. Christie W.W., Han X., Lipid Analysis: Isolation, Separation, Identification and Lipidomic Analysis, Cambridge:

- Woodhead Publishing Ltd., **2012**.
29. Fahy E., Subramaniam S., Brown H.A., Glass C.K., Merrill A.H., Murphy R.C., Raetz C.R.H., Russell D.W., Seyama Y., Shaw W., Shimizu T., Spener F., VanMeer G., VanNieuwenhze M.S., White S.H., Witztum J.L., Dennis E.A., A Comprehensive Classification System for Lipids, *J. Lipid Res.* 46- 839-861, **2005**.
30. Bedier A.H., Hussein M.F., Ismail E.A., El-etary M.M., Jojoba and Castor Oils as Fluids for the Preparation of Bio Greases: A Comparative Study, *International Journal of Scientific & Engineering Research.* 5, 755-762, **2014**.
31. By P., "World's Largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher The Oil Palm Wastes in Malaysia." **2013**.
32. Gouveia De Souza A., Oliveira Santos J.C., Conceição M.M., Dantas Silva M.C., Prasad S., A Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower Oil, *Brazilian J. Chem. Eng.* 21, 265-273, **2004**.
33. Montero De Espinosa L., Meier M.A.R., Plant Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science?!, *Eur. Polym. J.* 47, 837-852, **2011**.
34. Romani A., Lattanzio V., Quideau S., Recent Advances in Polyphenol Research, Volume 4. oxford: Wiley Blackwell. **2014**.
35. Brebu M., Vasile C., Thermal Degradation of Lignin- A Review, *Cellul. Chem. Technol.* 44, 353-363, **2010**.
36. Gaugler M., Grigsby W J., Thermal Degradation of Condensed Tannins from Radiata Pine Bark, *J. Wood Chem. Technol.* 29, 305-321, **2009**.
37. Camino G., Costa L., Luda di Cortemiglia M.P., Overview of Fire Retardant Mechanisms, *Polym. Degrad. Stab.* 33, 131-154, **1991**.
38. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., Dubois P., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 63, 100-125, **2009**.
39. Michałowicz J., Duda W., Phenols- Sources and Toxicity, *Polish J. Environ. Stud.* 16, 347-362, **2007**.

## واژه‌های کلیدی:

پزشکی بازساختی  
پلیمرهای هوشمند  
فناوری ورقه سلولی  
اصلاح سطح

## مروری بر کاربرد پلیمرها در پزشکی بازساختی

الهام سبزی دیزجیکان<sup>۱</sup>، مرتضی نصیری<sup>۱\*</sup>، فرهنگ عباسی<sup>۲</sup>

۱ تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، پژوهشکده مواد پلیمری

۲ تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

## چکیده ...

در مقاله حاضر به بررسی کاربرد پلیمرهای مختلف در زمینه پزشکی بازساختی (Regenerative Medicine) پرداخته می‌شود. پزشکی بازساختی شاخه‌ای از علم نوین پزشکی با هدف ترمیم و احیای بافت، ارگان یا اندام آسیب‌دیده و حتی در مواردی از دست رفته است. استفاده از سلول‌های بنیادی (Stem Cells) برای درمان بیماری‌های مختلف یکی از موضوعات جالب توجه در پزشکی بازساختی است. با توجه به حساسیت بالای چگونگی استفاده و نیز انتقال این سلول‌ها روش‌های مختلفی برای این منظور پیشنهاد شده که شامل روش‌های قدیمی‌تر مانند سلول درمانی (Cell Therapy) و روش‌های نوین مبتنی بر استفاده از داربست‌ها و سطوح هوشمند است. برای ساخت داربست‌ها بازه‌ی وسیعی از پلیمرهای طبیعی و سنتزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای ساخت سطوح هوشمند، روش‌های اصلاح سطح مورد توجه قرار گرفته‌اند که برای این منظور از پلیمرهای پاسخگو به محرک‌های مختلف به شکل برس‌های پلیمری بر سطح استفاده می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m\_nasiri@sut.ac.ir

## ۱ مقدمه

بدن انسان توانایی محدودی برای بازسازی بافت‌های آسیب‌دیده یا ازدست‌رفته خود دارد. روش‌های درمانی برای جایگزینی بافت‌های آسیب‌دیده مبتنی بر استفاده از بافت‌های جایگزین خود شخص یا فرد دیگر است. مهم‌ترین مشکل این روش، کمبود اهداکننده و نیز عوارضی است که ممکن است در هنگام استفاده از بافت فرد دیگر برای فرد پیوندشده به وجود بیاید [۱]. مطالعات انجام شده در مورد کشت سلولی و رشد اندام‌های موجود در بدن پایه و اساس توسعه پزشکی بازساختی را فراهم آورده است. در پزشکی بازساختی سلول‌ها، بافت‌ها یا اندام‌های انسانی جایگزین یا بازسازی می‌شود و در نتیجه عملکرد بافت طبیعی احیا می‌شود. چندین شاخه علمی در پزشکی بازساختی نقش دارند؛ از جمله علم مواد پیشرفته، علم سلول‌های بنیادی، فیزیک، زیست‌شناسی تکاملی و اعمال بالینی. دو مبحث مهم در زمینه پزشکی بازساختی وجود دارد؛ استفاده از سلول‌های بنیادی و مهندسی بافت (Tissue Engineering). سلول‌های بنیادی سلول‌های اولیه‌ای هستند که توانایی تمایز به انواع سلول‌ها را دارند. چگونگی حمل و استفاده از این سلول‌ها جزو چالش‌های این روش است. روش‌های مختلفی برای این منظور مورد بررسی قرار گرفته است. سلول درمانی یکی از قدیمی‌ترین روش‌های مورد استفاده است. مهندسی بافت حیطة‌ای چندرشته‌ای از اصول و کاربرد روش‌های مهندسی و علوم زیستی به منظور شناخت رابطه‌ای بنیادی بین ساختار و عملکرد در بافت‌های طبیعی و بیمار است. این حیطة، ترکیبی از سلول‌ها، مهندسی مواد و عوامل فیزیکی و شیمیایی مناسب است، که هدف آن حفظ حالت پایدار بافت یا بهبود عملکرد بافت هدف یا جایگزین کردن عملکرد زیستی بافت است. استفاده از مهندسی بافت برای ترمیم غضروف آسیب‌دیده با توجه به شیوع فزاینده بیماری‌های دژنراتیو (Degenerative) مفاصل، شروع و موفقیت‌های نسبی زیادی هم در این زمینه کسب شده است. به دلیل نیاز بالینی بیماران مبتلا به نارسایی حاد و مزمن کبد، مهندسی بافت کبد ایجاد شده است. در حال حاضر پیوند کبد مناسب‌ترین گزینه برای درمان نارسایی‌های کبدی است که در چند سال گذشته شیوع بالایی پیدا کرده‌اند. باید در نظر داشت که علاوه بر مشکل

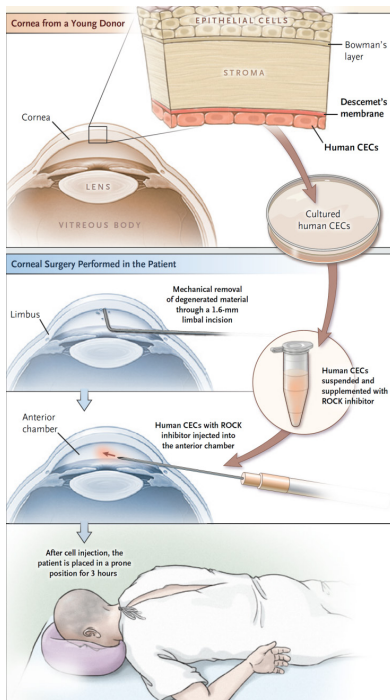
کمبود مورد برای پیوند، بسیاری از بیماران، فاقد شرایط پیوند هستند. برای درمان این نارسایی مهندسی بافت دو گزینه را به‌عنوان روش‌های جایگزین مهندسی بافت مطرح کرده است، دستگاه‌های کبد مصنوعی خارج از بدن که فاصله ایجاد شده مابین نارسایی و پیوند کبد را پر می‌کند و کبد زیست‌مصنوعی قابل پیوند که براساس زمینه کبد سلول‌زدایی شده (Decellularized) و با ترکیب سلول‌های اتولوگ و آلوژنیک کشت داده شده است. مهندسی بافت با توجه به بازه گسترده و متنوع آن کاربردهای بیشتر و روزآمدتری را در پزشکی بازساختی دارد. استفاده از داربست‌ها و نانوالیاف برای بارگذاری و حمل سلول از روش‌های معمول و نسبتاً آسان در مهندسی بافت برای این منظور است. جدیدترین کاربرد مهندسی بافت استفاده از ورقه‌های سلولی (Cell Sheet) است. مهندسی ورقه سلولی در سال‌های اخیر به سرعت در حال پیشرفت است و روش‌های جدیدی برای درمان بیماری‌ها را معرفی کرده است. امروزه استفاده از سطوح هوشمند برای این منظور به‌عنوان روشی کارآمد با بازدهی بالا برای درمان بیماری‌ها مورد توجه قرار گرفته است. ظروف کشت که انواع پلیمرهای پاسخگو بر سطح آن‌ها پیوند می‌شوند، توانایی کنترل پیوستگی و جدا شدن سلول‌ها را ایجاد می‌کنند. از میان آن‌ها، پلیمرهای پاسخگو به دما، به دلیل کنترل آسان دما، یکی از پرکاربردترین پلیمرهای هوشمند در پزشکی بازساختی است [۲،۳]. این مقاله به بررسی و مرور انواع روش‌های حمل سلول‌ها و پلیمرهای مورد استفاده در مهندسی بافت می‌پردازد.

## ۲ سلول درمانی

سلول درمانی یکی از روش‌های پر کاربرد ترمیم بافت آسیب‌دیده یا ازبین‌رفته است. بیماری‌ها و نقایص بسیاری مورد هدف سلول درمانی هستند، مواردی چون اختلال عملکرد هورمونی مانند دیابت و کمبود هورمون رشد، بیماری‌های عصبی مانند پارکینسون، آلزایمر و هانتینگتون (Huntington). ضایعات قلبی و عروقی مانند انفارکتوس میوکارد، ایسکمی عروقی محیطی، ضایعات در قرنیه، عضله اسکلتی، پوست، مفاصل و استخوان‌ها. هدف از سلول درمانی، بازگرداندن عملکرد از دست‌رفته بافت به جای تولید اندام جدید است که می‌تواند باعث اثرات نامطلوب شود. در این روش که اولین

### ۳ مهندسی بافت

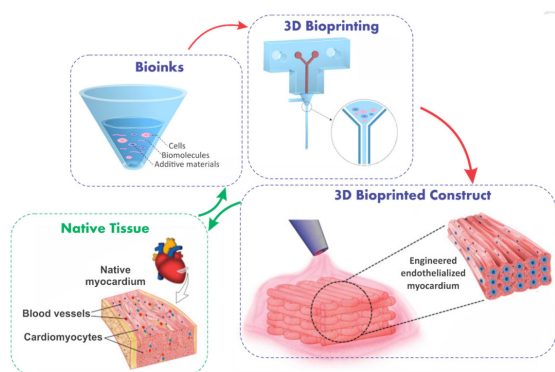
مهندسی بافت، زمینه مهم پزشکی بازساختی برای ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده از بیماری یا تصادفات است. مهندسی بافت با کنترل مولفه‌های زیستی، بیوفیزیکی یا بیوشیمیایی در محیط آزمایشگاه بر توسعه بافت و اعضای بدن متمرکز شده است. مهندسی بافت توانایی کار در حوزه گسترده‌ای از سلول‌ها و بافت‌ها مانند استخوان، قلب، غضروف، لوزالمعده و عروق دارد. یکی از اولین الگوهای مهندسی بافت، استفاده از زمینه‌های



شکل ۱ طرح‌واره مرحله تزریق سلول. سلول‌های اندوتلیال قرنیه انسانی (CEC) کشت شده به داخل اتاق قدامی تزریق می‌شوند. پس از برداشتن CES های انسانی از غشای Descemet اهداکننده؛ CES های انسانی جدا شده که عاری از هرگونه آلودگی باشند، کشت داده می‌شوند. چند ساعت قبل از تزریق سلول، سلول‌ها بازیابی شدند. برای به دست آوردن تعداد و چگالی مناسب، به حالت تعلیق درآمده، انجام این مراحل با مهارکننده ROCK تکمیل شد. پس از برداشتن مکانیکی زمینه خارج سلولی (ECM) غیرطبیعی بر روی غشای Descemet بیمار یا CEC های تخریب شده (یا هر دو)، CEC های انسانی کشت شده با مهارکننده ROCK به اتاق قدامی یکی از چشم‌های بیمار تزریق شدند [۷].

روش حمل سلول‌ها است، تعلیقی سلول‌ها مستقیماً به بافت آسیب دیده تزریق می‌شود. این روش برای درمان بیماری‌هایی که علت اصلی آن‌ها از دست دادن بخشی از عملکرد بافت است، استفاده می‌شود. در این روش ابتدا منبع سلولی برای برداشت سلول، مشخص شده، سپس نمونه‌ای از بافت مورد نظر تهیه شده، سلول‌های درمان‌کننده از بافت جدا شده و در نهایت سلول‌ها به داخل بافت یا غضروف هدف تزریق می‌شود تا موجب ترمیم و افزایش عملکرد بافت آسیب‌دیده بشود. برای این منظور به طور عمده از سلول‌های بنیادی استفاده می‌شود. پیوند سلول‌های خون‌ساز در نارسایی‌های خونی از دهه ۸۰ میلادی آغاز شد. در سال ۱۹۹۰ محققان به این نتیجه رسیدند که نوع خاصی از سلول‌ها در مغز استخوان انسان وجود دارد که می‌تواند به بافت‌های بدن تبدیل شود که امروزه اصطلاحاً به آن‌ها سلول‌های بنیادی جنینی گفته می‌شود. از منابع مختلف سلولی برای ترمیم بافت آسیب‌دیده می‌توان استفاده کرد که شامل سلول‌های بنیادی بزرگسالان، سلول‌های بنیادی جنینی و سلول‌های بنیادی مولد چندانگانه است [۴]. استفاده از سلول درمانی برای درمان بیماری‌های قلبی عروقی یکی از متداول‌ترین روش‌های درمان برای اختلالات قلبی است. پس از بروز سکته قلبی یا نارسایی قلبی، قلب دیگر قدرت انقباضی مناسبی نخواهد داشت. برای رفع این مشکل آخرین روش توصیه شده ترمیم سلولی عضله قلب است. در این روش، سلول‌های بنیادی به داخل عضله قلب انتقال پیدا کرده، با فراهم آوردن شرایط لازم برای رشد سلول‌های قلبی و نیز تولید رگ‌ها، ناحیه آسیب‌دیده ترمیم می‌شود [۵].

عناصر اصلی سلول درمانی برای ترمیم میوکاردیوم (التهاب عضله قلب) منبع سلول‌های استفاده شده و نیز سازوکارهایی است که توسط آن‌ها سلول‌ها باعث بهبود عملکرد قلبی می‌شود. در این روش با استفاده از ابزار بسیار ابتدایی، سلول‌ها در فاصله کم از محل تزریق آن‌ها حمل می‌شوند. هرچند موفقیت‌های نسبی از تزریق مستقیم سلول‌ها مشاهده شده است، اغلب در این روش، کنترل شکل، اندازه و محل سلول‌های پیوندشده پس از تزریق دشوار است. این روش برای درمان ناهنجاری‌ها و همچنین درمان نقایص پس از جراحی مناسب نیست [۶]. شکل ۱ طرح‌واره عمل تزریق مستقیم سلول‌ها را در داخل بافت نشان می‌دهد.



شکل ۲ تصویری از طراحی و ساخت ساختارهای بافت قلب با استفاده از جوهر زیستی. برای اندامی مانند قلب که پیچیدگی بالایی دارد، ساختارهای کوچک تر مانند دریچه‌های قلب، موضوع اصلی چالش استفاده از چاپ سه بعدی است [۹].

مصنوعی انجام می‌شود که بسیاری از فاکتورهای زیستی را در نظر نمی‌گیرد.

### ۳-۲ نانوالیاف مورد استفاده در مهندسی بافت

محیط‌های لیفی شکل در ابعاد نانو و میکرو در ساخت و ایجاد محیط‌های سه بعدی مناسب هستند. نانوالیاف، بین اندازه‌های نانو و میکرو، ارتباط ایجاد می‌کنند [۱۰]. شکل ظاهری الیاف به صورت بلند، نازک و با



شکل ۳ فن چاپ زیستی سه بعدی برای چاپ بافت‌ها و اندام‌های مختلف بدن. به منظور تولید بافت زیستی سه بعدی از چاپگرهای جوهرافشان استفاده می‌شود که منبع جوهر آن‌ها، تعلیقی سلول‌های زنده است. ژل هوشمند و سلول‌های زنده بر روی بستر موردنظر با استفاده از نازل، پیاده‌سازی می‌شوند. پس از تکمیل فرایند، ژل‌ها شسته شده و سلول‌ها باقی می‌مانند [۸].

حمایتی است که با فراهم آوردن بستر مناسب، امکان اتصال، تمایز و رشد سلول‌ها را فراهم می‌آورند. اولین اساس مهندسی بافت برای کاربرد در پزشکی بازساختی استفاده از محیط‌های سه بعدی و با بازدهی بالا برای حمل سلول‌ها است. این محیط سه بعدی باید دارای دو فاکتور مهم باشد؛ اول محیط مناسب که شامل فاکتور لازم برای تحریک مطلوب سلول‌ها باشد که امکان تمایز سلول‌ها را فراهم بیاورد؛ دوم محیط مناسب که دمای مناسب و pH مناسب و نرخ مناسب گاز (به عنوان مثال راکتور زیستی) و محیط سه بعدی را برای تکثیر سلولی، رشد و تمایز سلول‌ها فراهم آورد (مانند داربست). محیط‌های مناسب برای حمل سلول‌ها در مهندسی بافت به چهار دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: چاپ سه بعدی سلول‌ها (Cell Printing)، الیاف و نانوالیاف مورد استفاده در مهندسی بافت، داربست‌ها (Scaffolds) و ورقه‌های سلولی.

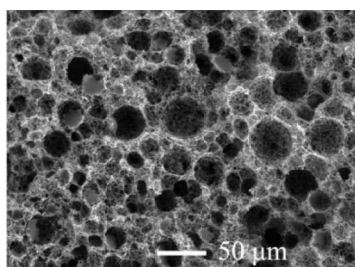
### ۳-۱ چاپ سه بعدی سلول‌ها

چاپ سه بعدی سلول‌ها، توانایی فوق‌العاده‌ای برای تهیه ساختارهای بسیار پیچیده با کنترل دقیق ابعاد، مکانیک و مواد زیستی (شامل سلول‌ها و اجزای زمینه خارج سلولی) ارائه می‌دهد. چاپ سه بعدی، روش تولید با استفاده از جوهر زیستی (Bio-ink) است که اندام‌ها، ارگان‌ها و داربست‌ها را به صورت لایه به لایه می‌سازد. این روش امکان پشتیبانی از سلول‌ها را در ساختار بافت داربست یا بدون آن فراهم می‌کند (شکل ۲) [۸]. در این روش با استفاده از فن چاپ سه بعدی سلول‌ها، اندام‌های مختلف بدن به شکل مصنوعی ساخته می‌شوند. ساختار اندامی خاص به صورت لایه به لایه ساخته شده، سلول‌ها به داخل این ساختار وارد می‌شوند (شکل ۳)، البته فرایند جدیدی که در روش چاپ سه بعدی سلول‌ها استفاده می‌شود، ادغام سلول‌ها در داخل ماده چاپی است. این ساختار سه بعدی، ساختاری داخلی دارد که کاملاً شبیه به بافت طبیعی بدن است. با استفاده از این روش، می‌توان بافت‌های سه بعدی پیچیده که شامل چندین نوع سلول مختلف است را تهیه کرد. علاوه بر هزینه‌بر بودن این روش، در بسیاری از موارد تجهیزات مورد نیاز برای این کار در دسترس نیست. بنابراین از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. علاوه بر این، در بسیاری از موارد، تقسیم سلولی در محیطی

سلول‌ها کمک می‌کند (شکل ۵). در ساختن داربست‌ها، مهم‌ترین نکته طراحی، داربست است که در این طراحی اندازه حفره‌ها، میزان تخلخل و میزان تخریب پذیری تعیین می‌شود. به‌طور کلی هدف استفاده از داربست‌ها، بازسازی مجدد بافت‌های بدن است، با توجه به این‌که هر بافت ویژگی‌های زیستی و فیزیکی خاص خود را دارد، باید هر داربست توانایی وارد کردن آثار زیستی و فیزیکی خاص را برای بهبود عملکرد بافت مورد نظر داشته باشد، به‌همین منظور هر داربست با توجه به خواص بافت هدف، طراحی و ساخته می‌شود.

داربست علاوه بر این‌که باید امکان اتصال سلول‌ها به خود را فراهم کند، بلکه باید امکان مهاجرت سلول‌ها، نقل و انتقال فاکتورهای بیوشیمیایی، انتشار مواد غذایی و مواد زاید تولیدی توسط سلول‌ها را فراهم کند. داربست برای ایجاد امکان انتقال سلول‌ها، رشد و زنده ماندن آن‌ها نیاز به خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی دارد، این خواص روی حیات سلول، مسیرهای سیگنال‌دهی، رشد، تکثیر و سازمان‌دهی آن‌ها تأثیر دارد. این خواص عبارتند از میزان تخلخل، اندازه تخلخل، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری و خواص مکانیکی داربست ساخته شده (شکل ۶). با وجود تمام مزیت‌ها و پیشرفت‌هایی که در زمینه ساخت داربست‌ها حاصل شده است، استفاده از آن‌ها در مهندسی بافت و پزشکی بازساختی با چالش‌هایی مواجه است.

مهم‌ترین مشکلات استفاده از داربست‌ها، امکان حمل مقدار کم سلول‌ها در آن‌ها است، علاوه بر این مواد که برای ساخت داربست‌ها استفاده می‌شوند، باید



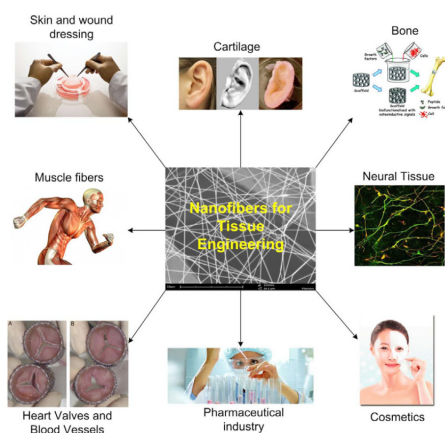
شکل ۵ تصویر SEM از زمینه ساخته شده با اندازه تخلخل‌های میکرومتری. این تخلخل‌ها درون داربست‌ها برای بارگذاری سلول‌ها و الیاف با اندازه نانو برای گذرسانی و دفع مواد زاید سلول‌ها لازم است [۱۴].

انعطاف‌پذیری بالا است. فرایند ضروری برای ایجاد الیاف سلولی، ایجاد نانوالیاف از پروتئین‌های زمینه خارج سلولی طبیعی حاوی سلول‌ها است. این نانوالیاف محیط مناسبی را برای شبیه‌سازی رفتار سلول‌ها در محیط داخل بدن فراهم می‌کنند (شکل ۴).

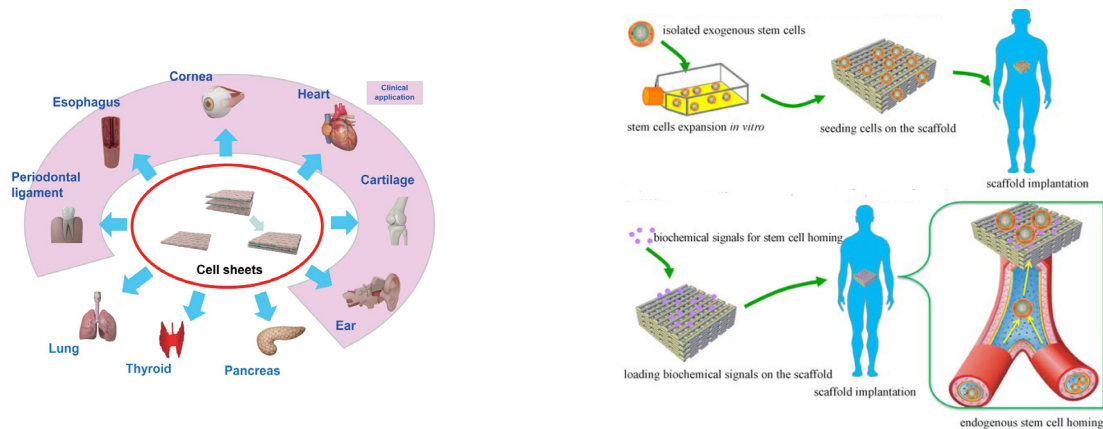
سه فن مهم برای ساخت نانوالیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد که عبارتند از الکتروریسی، خودآرایی و جدایش فازی، که از میان آن‌ها به‌طور معمول الکتروریسی فرایندی است که برای ساخت الیاف پلیمری در محدوده قطر نانومتری مناسب است [۱۲]. مهم‌ترین مشخصه این نانوالیاف سطح بالا، تخلخل، استحکام کششی و قابلیت انعطاف‌پذیری بالای آن است. ساختار نانوالیاف ایجاد شده بسیار شبیه به زمینه خارج سلولی است، این ویژگی منحصر به فرد، آن‌ها را برای کاربردهای مهندسی بافت مطلوب کرده است. محدوده وسیعی از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی مانند پلی‌اکریلونیتریل، پلی‌استایرن، پلی‌کربنات، پلی‌اتیلن-ترفتالات، ژلاتین و کیتوسان، برای ساخت نانوالیاف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳].

### ۳-۳ داربست‌ها

ساختار داربست به شکل زمینه متخلخل سه‌بعدی است که این تخلخل به چسبندگی و جای‌گیری بهتر



شکل ۴ کاربردهای مهندسی بافت در زمینه‌های مختلف از جمله پانسمان پوست و زخم، غضروف، استخوان، بافت عصبی، دریچه قلب، الیاف ماهیچه‌ای، تصاویر SEM از نانوالیاف، الیاف نانو همچنین در صنعت آرایشی-بهداشتی و دارویی برای کاربردهای موضعی در زمینه داروهای مصرفی استفاده می‌شود [۱۱].



شکل ۷ فناوری ساخت ورقه سلولی به صورت دوبعدی و سه بعدی و کاربرد آن برای ترمیم بافت‌ها و اندام‌های مختلف بدن شامل لوزالمعده، تیروئید، ریه، رباط پریدونتال، مری، قرنیه، قلب، غضروف، گوش [۱۷].

می‌آورند، از جمله این‌که آنزیم‌ها غشای سلولی پروتئین‌ها و زمینه خارج سلولی را از بین می‌برند که این امر باعث کاهش طول عمر و فعالیت سلول‌ها می‌شود، از طرفی آنزیم‌ها اتصالات بین سلول‌ها را از بین می‌برند و در نتیجه به جای ایجاد ورقه سلولی منسجم، سلول‌هایی با ظاهر گرد به دست می‌آیند.

### ۳-۴-۲ اصلاح سطح برای ایجاد سطح هوشمند

اصلاح سطح، روشی برای تغییر خواص سطحی از طریق ایجاد فیلم نازک بر روی سطح است. برای این منظور به طور معمول از برس‌های پلیمری استفاده می‌شود که بر روی طراحی آن‌ها کنترل بالایی وجود دارد. برس‌های پلیمری به صورت پوشش بسیار نازکی هستند که به صورت زنجیره‌ای از یک طرف به سطح که معمولاً جامد است، متصل شده‌اند. سطوح پاسخگو که اصطلاحاً به آن‌ها سطوح هوشمند نیز گفته می‌شود، سطوحی هستند که در مقابل محرک‌های خارجی به شکل قابل کنترل و برگشت‌پذیری، پاسخگو هستند. به طور معمول این محرک‌ها عبارتند از دما، pH، حلال، نور و میدان مغناطیسی [۳]. پاسخ سطوح هوشمند در برابر این محرک‌ها به صورت تغییر در صورت‌بندی، انرژی سطحی و میزان بار الکتریکی برس‌های پلیمری ایجاد شده بر روی سطح است. مهم‌ترین مشخصه برس‌های پلیمری داشتن شکل‌بندی کشیده، بدون نیاز به عامل خارجی و به صورت تعادلی است. کاربرد

شکل ۶ طراحی و سازوکار داربست‌ها. سلول‌ها در محیط آزمایشگاهی کشت داده شده و سپس درون تخلخل‌های داربست بارگذاری می‌شود. سپس داربست که از مواد زیست‌سازگار ساخته شده و دارای خواص زیست‌تخریب‌پذیری است، در محل مورد نظر قرار داده می‌شود [۱۵].

دارای خواص زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری باشند و این امر موادی که بتوان با آن‌ها داربست را ساخت محدود کرده است.

### ۳-۴-۳ فناوری ورقه سلولی

با توجه به تمام موارد و مشکلاتی که استفاده از روش‌های قبلی در پزشکی بازساختی دارد، استفاده از فناوری ورقه سلولی مورد توجه قرار گرفته است. اساس این روش کاشت سلول‌ها بر روی یک سطح، کشت و رشد دادن آن‌ها و در نهایت جدا کردن آن‌ها از سطح است. این ورقه‌ها به تنهایی یا در ترکیب با ورقه‌های متشکل از سایر سلول‌ها برای پیوند استفاده می‌شوند (شکل ۷). جداسازی ورقه‌های سلولی از روی سطح به دو صورت انجام می‌شود، جداسازی به روش آنزیمی و جداسازی با استفاده از سطوح هوشمند [۱۶].

### ۳-۴-۱ جداسازی ورقه‌های سلولی با آنزیم

در روش مرسوم برای جداسازی ورقه‌های سلولی، سلول‌ها در ظرفی که مشخصاً آب‌گریز هستند، کشت داده می‌شوند و پس از رشد کردن و رسیدن به مرحله مطلوب به صورت ورقه‌هایی با استفاده از آنزیم‌های پروتئولیتیک از سطح جدا می‌شوند (شکل ۸). استفاده از آنزیم‌ها برای جداسازی ورقه‌ها مشکلاتی را به وجود



به طور خلاصه معرفی خواهند شد.

#### ۴-۱ پلیمرهای پاسخگو به pH

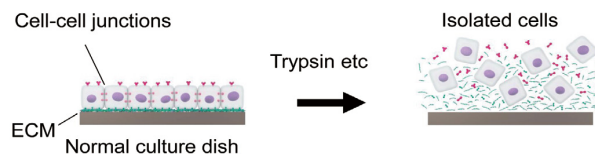
اساس استفاده از پلیمرهای پاسخگو به pH متفاوت بودن pH در بافت‌ها و اندام‌های مختلف بدن است. به عنوان مثال pH بعضی از بافت‌ها و اندام‌های مختلف بدن عبارتند از خون ۷/۳۵-۷/۴۵، شکم ۱-۳، لوزالمعده ۸/۲-۸/۴، روده بزرگ ۷-۷/۵، تومور ۶/۵-۷/۲ و لیزوزیم ۴/۵-۵ [۱۸]. با تغییر pH در اندام‌های مختلف، پلیمر مورد نظر به تغییر pH واکنش نشان داده، رفتار متفاوتی را در هر دو محیط نشان می‌دهد. بنابراین مهم‌ترین کاربرد پلیمرهای پاسخگو به pH در مهندسی بافت، استفاده از آن‌ها در رهایش دارو است (شکل ۹) [۱۹]. پلیمرهای پاسخگو به pH به دو دسته پلی‌اسید و پلی‌باز تقسیم می‌شوند. در گروه پلی‌اسید به سبب افزوده شدن باز، بار درون لایه‌ها القا می‌شود و در نتیجه زنجیر پلیمری متورم شده، ضخامت برس افزایش می‌یابد و در گروه پلی‌باز عکس این عمل اتفاق می‌افتد و با افزایش pH با از دست دادن پروتون، ضخامت برس پلیمری کاهش می‌یابد [۲۰]. در جدول ۱ مهم‌ترین پلیمرهای استفاده شده در رهایش دارو و نیز داروی حمل شده توسط این پلیمرها بیان شده است.

#### ۴-۲ پلیمرهای پاسخگو به نور

نور یکی از محرک‌های با قابلیت کنترل بالا است. دو دسته مهم از پلیمرهای پاسخگو به نور آزو بنزن‌ها و اسپرو پیران‌ها هستند. در آزو بنزن‌ها، تابش نور با طول موج مشخص باعث می‌شود آزو بنزن از حالت ترانس به حالت سیس و برعکس تبدیل شود. در اسپرو پیران‌ها تابش نور با طول موج ۳۶۵ نانومتر، موجب شکست برگشت پذیر در پیوند C-O شده، حلقه اسپرو پیران باز و به ایزومر مروسیانین تبدیل می‌شود. بنابراین در نتیجه تابش UV، سطح آب دوست می‌شود و با تابش نور مرئی، پیوند دوباره تشکیل شده، سطح آب گریز می‌شود [۲۱، ۲۲].

#### ۴-۳ پلیمرهای پاسخگو به حلال

این پلیمرها بسته به قرار گرفتن در حلال خوب یا ضعیف مرتبط با هر پلیمر، پیکربندی خود را تغییر می‌دهند. در حلال خوب برای افزایش تماس و



شکل ۸ جداسازی سلول‌ها از سطح کشت داده شده با استفاده از آنزیم‌ها. به علت تخریب زمینه خارج سلولی توسط آنزیم، به دست آوردن ورقه سلولی در این روش بسیار دشوار است [۶].

سطوح هوشمند در مهندسی بافت شامل ساخت ارگان‌ها و اندام‌های مختلف بدن و تولید ورقه‌های سلولی است. برای اصلاح سطح از سه روش استفاده می‌شود که شامل ایجاد اتصالات فیزیکی، اتصالات شیمیایی و اصلاح الکتروستاتیکی سطح است.

#### ۴-۲-۱ اصلاح فیزیکی سطح

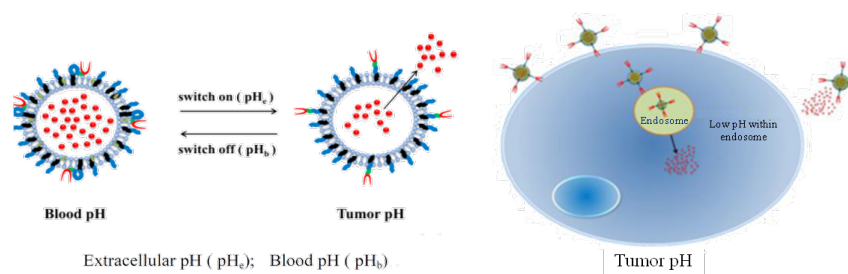
اتصالات فیزیکی از طریق اتصال کوپلیمر قطعه‌ای بر روی سطح ایجاد می‌شود. در این حالت برهم‌کنش بین پلیمر و زیرلایه به واسطه نیروهای واندروالسی یا پیوندهای هیدروژنی است. برس‌های ایجاد شده با این روش دارای مقاومت پایینی هستند. به طور معمول از دو روش برای ایجاد اتصالات فیزیکی برس‌های پلیمری استفاده می‌شود که شامل پوشش‌دهی چرخشی (Spin Coating) و پوشش‌دهی قطره‌ای (Drop Casting) است.

#### ۴-۲-۲ اصلاح شیمیایی سطح

یکی دیگر از روش‌های ایجاد برس‌های پلیمری بر روی سطح زیرلایه، ایجاد اتصالات کووالانسی بر روی سطح است. به طور معمول اتصالات کووالانسی از پایداری بالایی نسبت به اتصالات فیزیکی برخوردار هستند. انجام اصلاح شیمیایی سطح به سه صورت انجام می‌شود که شامل ایجاد اتصالات از طریق تابش، پیوندزنی به (Grafting to) و پیوندزنی از (Grafting From) است.

#### ۴ انواع پلیمرهای پاسخگو

همان‌طور که اشاره شد، دسته وسیعی از پلیمرهای پاسخگو وجود دارند که در برابر محرک‌های خارجی به صورت هوشمند عمل می‌کنند که در این قسمت



شکل ۹ طرح‌واره‌ای از لیپوزوم‌های حساس به pH اصلاح شده حاوی DOX. الیگوهایستیدین از طریق پروتئین‌دهی/گیری، خواص آمفوتریک وابسته به pH نشان می‌دهد. در طول گردش در عروق بافت طبیعی (pH ۷/۴) الیگوآرژنین نفوذکننده به سلول به لیپوزیم‌ها متصل می‌شود. در عروق تومور (pH ۶/۸) به دلیل یونش در معرض لیپوزوم‌های حساس به pH در خارج قرار دارد. در ادامه لیپوزوم‌های حساس به pH به داخل سلول‌های تومور و سپس به محیط اسیدی پاسخ داده و در نتیجه DOX کپسول شده در داخل سلول‌های تومور آزاد می‌شود [۲۰].

جدول ۱ پلیمرهای پاسخگو به pH و کاربرد آن‌ها در رهایش دارو [۱۹].

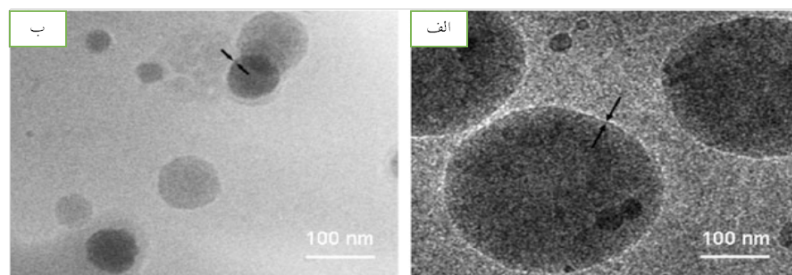
پلیمر	دارو
کیتوسان- پلی اتیلن اکسید (PEO)	آموکسی سیلین، مترونیدازول
پلی اکریلیک اسید- پلی اتیلن اکسید (PEO)	سالیسیلامید، نیکوتامید، پردنیزولون
ژلاتین- پلی اتیلن اکسید (PEO)	ریبوفلاوین
هیدروکسی اتیل متاکریلات	سالیسیک اسید
کوپلیمر پلی(اکریل آمید)- مالئیک اسید	ترینافین

به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند؛ دسته اول پلیمرهایی هستند که رفتار UCST (Upper Critical Solution Temperature) از خود نشان می‌دهند. به این معنی که در دمای بالاتر از دمای بحرانی رفتار تک فاز از خود نشان می‌دهند و در دمای پایین‌تر از دمای بحرانی، پلیمر و حلال، جدایی فازی از خود نشان می‌دهند و رفتار دو فازی مشاهده می‌شود. دسته دوم پلیمرهایی هستند که رفتار LCST (Lower Critical Solution Temperature) از خود نشان می‌دهند، این پلیمرها در دمای پایین‌تر از دمای بحرانی رفتار تک فاز و در دمای بالاتر از دمای بحرانی جدایش فازی از خود نشان می‌دهند. مهم‌ترین پلیمرهای پاسخگو که رفتار UCST و LCST دارند به همراه دمای بحرانی مربوط برای هر پلیمر در جدول ۲ نشان داده شده است [۲۵، ۲۴].

برهم‌کنش با حلال، پلیمر متورم می‌شود (شکل ۱۰)؛ در حالی که برای حلال ضعیف عکس این عمل اتفاق می‌افتد و برس پلیمری برای کاهش برهم‌کنش خود با حلال، منقبض می‌شوند. بنابراین به دلیل جدایش فازی که در برس اتفاق می‌افتد، تغییر برگشت‌پذیر از حالت آب‌دوست به آب‌گریز و برعکس اتفاق می‌افتد.

#### ۴-۴ پلیمرهای پاسخگو به دما

به دلیل کنترل و کاربرد آسان در محیط‌های آزمایشگاهی و نیز در بدن، دما یکی از پرکاربردترین محرک‌ها در سامانه‌های پاسخگو است. نکته مهم در پلیمرهای پاسخگو به دما وابستگی انحلال‌پذیری آن‌ها به دما است که به این دما، دمای بحرانی انحلال گفته می‌شود و از دیدگاه نحوه تغییر حلالیت با تغییر دما



شکل ۱۰ تصویر TEM نانوکپسول پلیمری، الف) در حلال خوب، ب) در حلال ضعیف. در تصویر رفتار جمع شدگی - متورم شدن نانوکپسول مشخص است [۲۳].

به عبارت دیگر زنجیره‌های PNIPAAm در دمای بالاتر از دمای بحرانی آب زدایی شده و در خود جمع می‌شوند؛ در حالی که در دمای پایین‌تر زنجیره‌ها آب‌دار شده، حالت گسترده پیدا می‌کنند و در واقع انتقال از حالت کلاف به گلوبولی در دمای بحرانی اتفاق می‌افتد (شکل ۱۲) [۲۷].

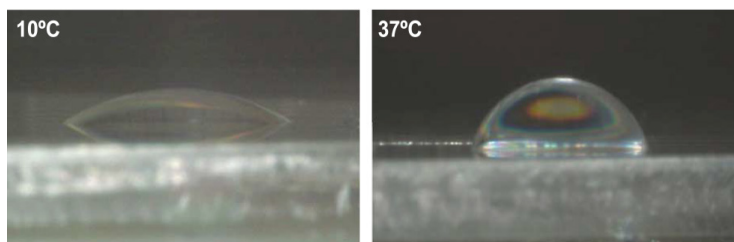
#### ۴-۴-۱ کاربرد پلیمرهای پاسخگو در ظروف کشت

چسبندگی و رشد سلول‌ها در حدود دمای  $37^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد، بنابراین با توجه به دمای LCST

یکی از پرکاربردترین پلیمرهای پاسخگو به دما، پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) (PNIPAAm) با دمای بحرانی LCST نزدیک به  $32^{\circ}\text{C}$  است. سطح پوشش داده شده با برس‌های PNIPAAm در دمای بالاتر از دمای بحرانی به دلیل غالب بودن پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین گروه‌های  $\text{C}=\text{O}$  و  $\text{N}-\text{H}$  موجود در زنجیر، حالت آب‌گریز پیدا می‌کند؛ ولی در دمای پایین‌تر از دمای بحرانی، غالب بودن پیوند هیدروژنی بین زنجیره‌های PNIPAAm و مولکول‌های آب، موجب آب‌دوست شدن سطح می‌شود (شکل ۱۱).

جدول ۲ انواع پلیمرهای پاسخگو به دما و دمای بحرانی مربوط به آن [۱۹].

پلیمرها با رفتار LCST	
پلیمر	دمای انتقال فازی در محلول آبی ( $^{\circ}\text{C}$ )
PNIPAM	۳۰-۳۴
Poly (N,N- diethyl acrylamide)	۳۲-۳۴
Poly (methyl vinyl ether)	۳۷
Poly (N- vinylcaprolactom)	۳۰-۵۰
PEO- b- PPO	۲۰-۸۵
Poly (GVGVP)	۲۸-۳۰
پلیمر با رفتار UCST	
پلیمر	دمای انتقال فازی در محلول آبی ( $^{\circ}\text{C}$ )
PAAm/ PAAc IPN	۲۵

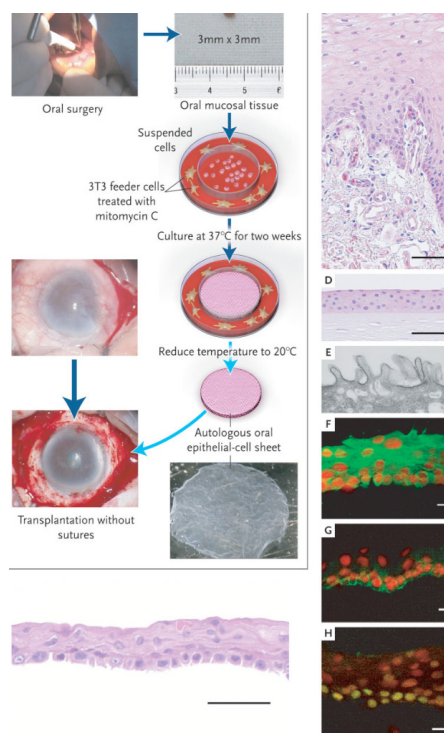


شکل ۱۱ رفتار آب‌گریزی و آب‌دوستی سطح اصلاح‌شده با PNIPAAm در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  و  $10^{\circ}\text{C}$  [۲۶].

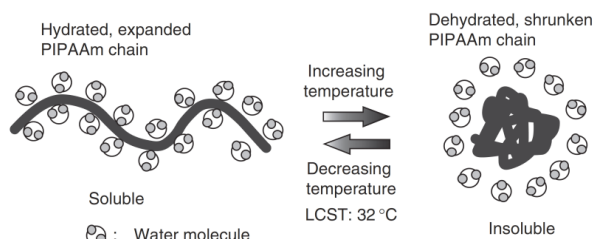
برای PNIPAAm، سلول‌ها بر روی سطح اصلاح‌شده با PNIPAAm می‌چسبند و امکان رشد و تکثیر پیدا می‌کنند. با کاهش دما به زیر دمای LCST سلول‌ها به صورت ورقه سلولی از سطح جدا می‌شوند که این اتفاق در دمای حدود  $20^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد (شکل ۱۳).

### ۵ سامانه‌های پاسخگو به چند محرک

با ترکیب چند پلیمر پاسخگو به محرک‌های مختلف در برس، می‌توان سطحی با قابلیت پاسخگویی به چندین محرک ایجاد کرد. این برس‌ها به صورت پاسخگوی هم‌زمان به دو محرک و یا چند محرک ساخته می‌شوند که مهم‌ترین آن‌ها پلیمرهای پاسخگو به دما و pH، به عنوان مثال ترکیب PNIPAAm و پلی-آکرلیک اسید (PAAc)، پاسخگو به دما و نور و پاسخگو به دما، نور و pH (ترکیب گروه آزوبنزن و PDMAEMA) است [۱۹،۲۹،۳۰].



شکل ۱۳ برداشت بافت مخاط دهان از لب بیمار. سلول‌های اپیتلیال منفردشده بر روی ظرف‌های کشت سلولی پاسخگو به دما کشت داده می‌شوند. پس از دو هفته در دمای  $37^{\circ}\text{C}$ ، این سلول‌ها به شکل ورق‌های چندلایه سلول‌های اپیتلیال رشد می‌کنند. ورقه سلولی زنده در حالی که اتصالات سلول به سلول و ماتریس خارج سلول را به همراه دارد. با کاهش دما به  $20^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه جدا می‌شود. سپس ورقه سلولی بدون بخیه مستقیماً به چشم بیمار منتقل می‌شود [۲۸].



شکل ۱۲ طرح‌واره تغییر رفتار آب‌دار شدن و آب‌زدایی شدن مولکول PNIPAAm در محیط آبی. مولکول PNIPAAm در محیط آبی در دمای پایین‌تر از LCST آب‌دار و حل می‌شود. در دمای بالاتر از LCST آب‌زدایی شده و نامحلول است [۲۷].

## ۶ نتیجه گیری

استفاده از ظروف کشت هوشمند برای کاربردهای پزشکی بازساختی با توجه به گستره بالای مزایای آن به سرعت در حال گسترش است. از سطوح هوشمند می‌توان برای پاسخگویی به محرکی مشخص یا چندین

محرک به طور هم‌زمان استفاده کرد. بنابراین علاوه بر کاربرد در پزشکی بازساختی در مواردی چون حسگرهای زیستی، فرایندهای جداسازی و رهایش کنترل شده دارو نیز کاربرد دارند.

## مراجع

1. Tang X., Daneshmandi L., Awale G., Nair L.S., Laurencin C.T., Skeletal Muscle Regenerative Engineering, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 5, 233-251, **2019**.
2. Alghuwainem A., Alshareeda A.T., Alsowayan B., Scaffold-Free 3-D Cell Sheet Technique Bridges the Gap between 2-D Cell Culture and Animal Models, *International Journal of Molecular Sciences*, 20, 4926, **2019**.
3. Wei M., Gao Y., Li X., Serpe M.J., Stimuli-Responsive Polymers and Their Applications, *Polymer Chemistry*, 8, 127-143, **2017**.
4. Sánchez A., Schimmang T., García-Sancho J., Cell and Tissue Therapy in Regenerative Medicine, Springer, New York, **2012**.
5. Katarzyna R., Adult Stem Cell Therapy for Cardiac Repair in Patients after Acute Myocardial Infarction Leading to Ischemic Heart Failure: An Overview of Evidence from the Recent Clinical Trials, *Current Cardiology Reviews*, 13, 223-231, **2017**.
6. Shimizu T., Cell Sheet-Based Tissue Engineering for Fabricating 3-Dimensional Heart Tissues, *Circulation Journal*, CJ-14-0973, **2014**.
7. Kinoshita S., Koizumi N., Ueno M., Okumura N., Imai K., Tanaka H., Yamamoto Y., Nakamura T., Inatomi T., Bush J., Injection of Cultured Cells with a ROCK Inhibitor for Bullous Keratopathy, *New England Journal of Medicine*, 378, 995-1003, **2018**.
8. Ji S., Guvendiren M., Recent Advances in Bioink Design for 3D Bioprinting of Tissues and Organs, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 5, 23, **2017**.
9. Ashammakhi N., Ahadian S., Xu C., Montazerian H., Ko H., Nasiri R., Barros N., Khademhosseini A., Bioinks and Bioprinting Technologies to Make Heterogeneous and Biomimetic Tissue Constructs, *Materials Today Bio*, 1, 100008, **2019**.
10. Ashammakhi N., Ndreu A., Yang Y., Ylikauppila H., Nikola L., Nanofiber-Based Scaffolds for Tissue Engineering, *European Journal of Plastic Surgery*, 35, 135-149, **2012**.
11. Hiremath N., Bhat G., Melt Blown Polymeric Nanofibers for Medical Applications-An Overview, *Nanosci Technol*, 2, 1-9, **2015**.
12. Kumar V., Naqvi S., Gopinath P., Applications of Nanomaterials Advances and Key Technologies, Elsevier Science, First Edition, United Kingdom, **2018**.
13. Pathak C., Vaidya F.U., Pandey S.M., Mechanism for Development of Nanobased Drug Delivery System, First Edition, Elsevier Science, United Kingdom, **2019**.
14. Wang W., Nie W., Zhou X., Feng W., Chen L., Zhang Q., You Z., Shi Q., Peng C., He C., Fabrication of Heterogeneous Porous Bilayered Nanofibrous Vascular Grafts by Two-Step Phase Separation Technique, *Acta Biomaterialia*, 79, 168-181, **2018**.
15. Yu Y., Sun B., Yi C., Mo X., Stem Cell Homing-Based Tissue Engineering Using Bioactive Materials, *Frontiers of Materials Science*, 11, 93-105, **2017**.
16. Hasan A., Tissue Engineering for Artificial Organs: Regenerative Medicine, Smart Diagnostics and Personalized Medicine, First Edition, John Wiley & Sons, USA, **2017**.
17. Kobayashi J., Kikuchi A., Aoyagi T., Okano T., Cell Sheet Tissue Engineering: Cell Sheet Preparation, Harvesting/Manipulation, and Transplantation, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 107, 955-967, **2019**.
18. Zhu Y.J., Chen F., pH Responsive Drug Delivery Systems, *Chemistry—An Asian Journal*, 10, 284-305, **2015**.
19. Schmaljohann D., Thermo- and pH-Responsive Polymers in Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58, 1655-1670, **2006**.
20. Zhao Y., Ren W., Zhong T., Zhang S., Huang D., Guo Y., Yao X., Wang C., Zhang W.-Q., Zhang X., Tumor-Specific pH-Responsive Peptide-Modified pH-Sensitive Liposomes Containing Doxorubicin for Enhancing Glioma Targeting and Anti-Tumor Activity, *Journal of Controlled Release*, 222, 56-66, **2016**.
21. Hao Y., Cui H., Meng J., Wang S., Photo-Responsive Smart Surfaces with Controllable Cell Adhesion, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 355, 202-211, **2018**.
22. Wang D., Jiao P., Wang J., Zhang Q., Feng L., Yang Z., Fast Photo Switched Wettability and Color of Surfaces Coated with Polymer Brushes Containing Spiropyran, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 870-875, **2012**.
23. Kim E., Lee J., Kim D., Lee K.E., Han S.S., Lim N., Kang J., Park C.G., Kim K., Solvent-Responsive Polymer Nanocapsules with Controlled Permeability: Encapsulation and Release of A Fluorescent Dye by Swelling and Deswelling, *Chemical Communications*, 1472-1474, **2009**.
24. Nagase K., Yamato M., Kanazawa H., Okano T., Poly (N-isopropylacrylamide)-Based Thermoresponsive Surfaces Provide New Types of Biomedical Applications, *Biomaterials*, 153, 27-48, **2018**.
25. Sudo Y., Kawai R., Sakai H., Kikuchi R., Nabae Y., Ha-

- yakawa T., Kakimoto M.-a., Star-Shaped Thermoresponsive Polymers with Various Functional Groups for Cell Sheet Engineering, *Langmuir*, 34, 653-662, **2018**.
26. Kikuchi A., Okano T., Nanostructured Designs of Biomedical Materials: Applications of Cell Sheet Engineering to Functional Regenerative Tissues and Organs, *Journal of Controlled Release*, 101, 69-84, **2005**.
27. Kobayashi J., Akiyama Y., Yamato M., Okano T., Biomaterials: Temperature-Responsive Polymer, Elsevier Science, 3rd Edition, United Kingdom, **2011**.
28. Nishida K., Yamato M., Hayashida Y., Watanabe K., Yamamoto K., Adachi E., Nagai S., Kikuchi A., Maeda N., Watanabe H., Corneal Reconstruction with Tissue-Engineered Cell Sheets Composed of Autologous Oral Mucosal Epithelium, *New England Journal of Medicine*, 351, 1187-1196, **2004**.
29. Jones C.D., Lyon L.A., Synthesis and Characterization of Multiresponsive Core-Shell Microgels, *Macromolecules*, 33, 8301-8306, **2000**.
30. Chen T., Ferris R., Zhang J., Ducker R., Zauscher S., Stimulus-Responsive Polymer Brushes on Surfaces: Transduction Mechanisms and Applications, *Progress in Polymer Science*, 35, 94-112, **2010**.





## واژه‌های کلیدی:

نقاط کوانتومی گرافن  
پلیمرهای قالب مولکولی  
حسگر

# مروری بر حسگرهای ساخته‌شده از پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن

سید محمدرضا میلانی حسینی\*<sup>۱</sup>، پریراد محمدنژاد<sup>۲</sup>، الهه جباری<sup>۳</sup>

۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشیار شیمی تجزیه.

۲ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، کارشناسی ارشد نانوشیمی.

۳ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، کارشناسی ارشد شیمی تجزیه.

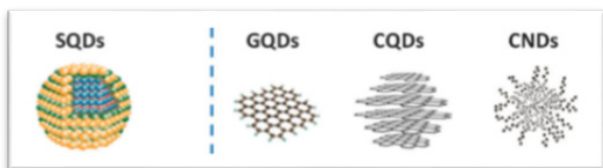
## چکیده ...

بخش مهم فرایندها در شناسایی علائم مولکولی با روش‌های آزمایشگاهی پیچیده انجام می‌شود. بهره‌برداری از دستاوردها و ترکیب آن‌ها، نیازمند پیشرفت فناوری‌های ۱-۱۰۰ نانومتر است تا بتواند در تجسم و تشخیص برهم‌کنش‌های بین گیرنده‌ها و اجزای خاص کمک کند. نقاط کوانتومی گرافن با سهولت تولید و زیست‌سازگاری و سمیت کم در همه زمینه‌ها قابل استفاده است. این نوع نقاط کوانتومی، حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید در سطح خود هستند که قابلیت تعویض با گروه‌های عاملی دیگر را داشته، موجب حلالیت بسیار بالای آن‌ها در آب شده است. همچنین آن‌ها را برای عامل‌دار کردن با مواد آلی مختلف مثل پلیمرها، مناسب کرده است. قالب‌گیری مولکولی روشی سریع و دقیق برای تشخیص مولکول‌ها و یکی از مهم‌ترین روش‌های تشخیص و تعیین کمی آن‌ها است. استفاده از حسگر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن به علت گزینش‌پذیری و حساسیت بالا و همچنین قابلیت انحلال در محیط‌های آبی، موجب عملکرد بالای آن‌ها و استفاده در اکثر زمینه‌های تشخیص و اندازه‌گیری شده است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

drmilani@iust.ac.ir

## امقدمه



شکل ۱ دسته بندی نقاط کوانتومی از نظر نوع اتم های سازنده [۹].

خواص منحصر به فرد و ویژگی های به دست آمده از گرافن و کربن تعریف شده است که می تواند به عنوان قطعه ای فوق العاده کوچک از گرافن با عملکرد بسیار عالی تر از آن در نظر گرفته شود. با تبدیل گرافن دوبعدی به نقاط کوانتومی گرافن صفر بعدی، پدیده های جدید با توجه به اثرات لبه و حبس کوانتومی در نقاط کوانتومی گرافن پدید می آید. در مقایسه با رنگ های آلی و دیگر نقاط کوانتومی نیمه هادی، نقاط کوانتومی گرافن دارای خواص عالی از جمله پایدار نوری شدن بالا، فتوبلانچینگ (خاموشی نوری) و چشمک زدن، زیست سازگاری و سمیت پایین هستند. به همین دلیل نقاط کوانتومی گرافن توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱۰ و ۱۱].

### ۲-۱ خواص و ویژگی های نقاط کوانتومی گرافن

نقاط کوانتومی دارای طیف پهن برانگیختگی در مقایسه با رنگ های آلی هستند که به آن ها اجازه می دهد در بازه وسیعی از طول موج ها برانگیخته شوند [۱۲]. از مشکلات رنگ های آلی، می توان به باریک بودن پهنای طیف برانگیختگی و پهن بودن طیف نشری آن ها اشاره کرد. همچنین با کنترل اندازه ی ذرات می توان طول موج های نشر را تعیین کرد، به طوری که نقاط کوانتومی بزرگ، نور قرمز از خود ساطع می کنند و نقاط کوانتومی کوچک نور آبی را منتشر می کنند. تصاویر در شکل (۲) نشان داده شده است [۱۳].

### ۲-۲ روش های سنتز نقاط کوانتومی گرافن

روش های آماده سازی نقاط کوانتومی گرافن به دو دسته شامل روش «بالا به پایین» و «پایین به بالا» تقسیم می شوند [۱۴]. روش بالا به پایین برش مواد گرافنی به اندازه های کوچک تر در حد نقاط کوانتومی گرافن است که شامل هیدروترمال [۱۵]، احیای الکتروشیمیایی

روش های زیادی برای تشخیص و اندازه گیری مواد زیستی وجود دارند. این روش ها شامل جداسازی [۱]، پیش تغلیظ [۲] استخراج مایع-مایع [۳] استخراج فاز جامد [۴] سوانگاری [۵]، روش های تجزیه ای (پلاروگرافی، طیف نگاری، رزنانس اسپین الکترون و غیره) هستند. اما این روش ها زمان بر و پرهزینه هستند و در بعضی مواقع به صورت انتخابی و با حساسیت بالا عمل نمی کنند.

بنابراین استفاده از روشی که دارای حساسیت بالا همراه با گزینش پذیری عالی و زمان کم باشد دارای اهمیت فوق العاده ای است. یکی از موادی که برای تشخیص مواد زیستی در روش طیف نگاری استفاده شده، نقاط کوانتومی، به خصوص نقاط کوانتومی گرافن است. مشکلی که در استفاده از گرافن وجود دارد، پایداری کم و باقی ماندن گرافن در سلول های زیستی است. همچنین گرافن قادر به اندازه گیری برخی از علایم ها برای مثال فتولومینسانس در تصویربرداری نوری سلول های زیستی نیست [۶]. از نقاط کوانتومی گرافن که دارای خواص نوری عالی، پایداری بالا و سمیت کم تر نسبت به سایر نقاط کوانتومی نیمه هادی است، استفاده کرده اند [۷]. برای افزایش انتخاب پذیری و بالا بردن حساسیت نقاط کوانتومی گرافن نسبت به مولکول ها و مواد زیستی از پلیمرهای قالب مولکولی با گزینش پذیری بسیار بالا استفاده می شود.

پلیمرهای قالب مولکولی که در واقع ضد بادی های مصنوعی هستند برای شناسایی، استخراج و حتی اندازه گیری مولکول های هدف مورد استفاده قرار می گیرند. حفرات سطحی پلیمر از لحاظ شکل، اندازه، موقعیت و گروه های عاملی مشابه مولکول هدف هستند. بنابراین قادر به شناسایی گزینشی مولکول هدف مورد نظر هستند [۸]. پلیمرهای قالب مولکولی در حدود بیش از نیم قرن است که توجه زیادی را به خود جلب کرده اند و منجر به شناخت مواد زیستی مقلد شده اند.

### ۲ نقاط کوانتومی گرافن

نانو نقاط فلورسانسی به دو دسته تقسیم می شوند، نانو نقاط بر پایه نیمه رساناها و نانو نقاط بر پایه کربن (شکل ۱) [۹].

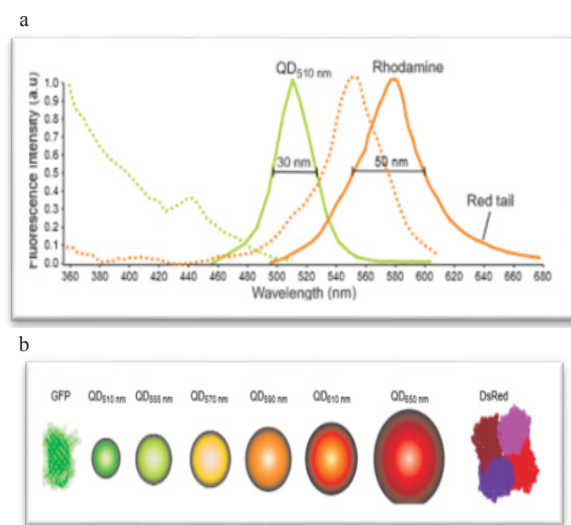
نقاط کوانتومی گرافن به عنوان ماده صفر بعدی با

عناصر شناسایی زیستی مانند آنزیم یا ضدبادی به طور گسترده‌ای برای توسعه حسگرهای زیستی استفاده می‌شدند. با این حال، آن‌ها با اهداف طبیعی خود یعنی گیرنده‌های بیولوژیکی، اتصالات بی‌ثبات داشتند و برای کاربرد دقیق و خاص، مشکل تنظیم می‌شدند. در این زمینه، محققان موفق به ایجاد گیرنده سفارشی ساخته شده از الیاف مصنوعی شدند که قادر به شناخت انتخابی و اتصال مولکول هدف با میل ترکیبی بالا، در همان زمان با ثبات تر، تهیه راحت تر، در دسترس، هزینه‌های پایین و فرایندهای ساخت آسان است. یکی از راهبردهای ساده برای ایجاد چنین گیرنده مصنوعی مقبوس مولکولی استفاده از پلیمرهای مصنوعی است. این روش که بر پایه پلیمر شدن مونومر عاملی و مونومر اتصال‌دهنده عرضی در حضور مولکول هدف است قالب مولکولی نامیده می‌شود [۲۳].

در واقع ساخت پلیمرهای قالب مولکولی شفاف و تولید حسگرهای نوری بر پایه آن‌ها روش‌های امیدوارکننده و خوبی برای حذف بسیاری از مراحل استخراج شده و در نهایت موجب رفع خطاها و امکان شناسایی و اندازه‌گیری دقیق نمونه‌ها را فراهم کرده است. یکی از موفق‌ترین حسگرهای نوری قالب مولکولی دیده شده آن‌هایی بودند که در تشخیص افلاتوکسین (Aflatoxins) و اکراتوکسین (Ackratoxins) در محصولات غذایی با استفاده از فن فلوروسانس استفاده شدند [۲۴].

#### ۴ پلیمرهای قالب مولکولی

عناصر شناسایی طبیعی از جمله آنتی‌بادی‌ها، آنزیم‌ها، اسیدهای نوکلئیک و غیره با برهم‌کنش غیرکوالانسی برای اتصال به اهداف خود همبستگی فوق‌العاده قوی برقرار می‌کنند. با توجه به این مهارت بی‌نظیر، دانشمندان از مدت‌ها به دنبال تقلید مسیر شناخت طبیعی بودند. یکی از این روش‌ها تهیه و استفاده از پلیمر قالب مولکولی ((MIP Molecular Imprinted Polymer)) است، که به طور کامل سامانه‌های مصنوعی از طریق اتصال عرضی از پلیمرهای آلی در حضور مولکول الگو تشکیل می‌شود. تشخیص مولکولی متکی بر کمپلکس (اتصال) بین گیرنده و بستر است، که بیش از یک قرن پیش امیل فیشر اولین بار به عنوان «مدل قفل و کلید» توصیف کرد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است؛ این

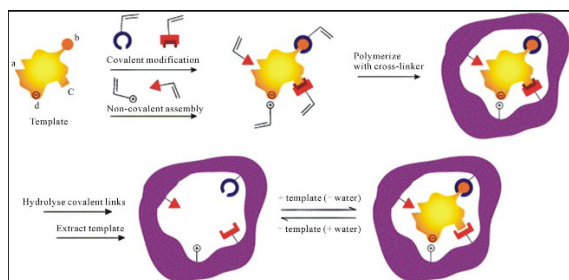


شکل ۲ طیف برانگیختگی پهن فلوروفورهای آلی و طیف برانگیختگی باریک نقاط کوانتومی (a) نقاط کوانتومی بزرگ، نور قرمز از خود ساطع می‌کند و (b) نقاط کوانتومی کوچک، نور آبی را منتشر می‌کند [۱۳].

[۱۶]، لیتوگرافی، سونوشیمیایی [۱۷]، میکروویو [۱۸] و روش هامر بهبود یافته [۱۹] است. در مقایسه با آن روش پایین به بالا مسیرهای سنتز پیچیده را ندارد و از پیش ماده‌های کربنی آلی مثل گلوکز، اسیدسیتریک [۲۰] برای تهیه نقاط کوانتومی گرافن استفاده می‌شود. همچنین دسته بندی نقاط کوانتومی را از نظر ساختار هسته-پوسته به دو دسته هسته سولفید کادمیوم/ سلنید با پوسته سولفیدروی و نقاط کوانتومی با پوسته‌های پلیمری تقسیم می‌کنند [۲۱].

#### ۳ حسگرها

حسگر توسط دو جزء اصلی مشخص می‌شود: عنصر تشخیصی یا سنسجش، که به طور خاص با نمونه هدف برهم‌کنش دارد و عنصر انتقال‌دهنده (Transducing)، که علایم را به اثر قابل سنسجش تبدیل می‌کند. ویژگی حسگر مناسب، توانایی تشخیص مولکول هدف در کمترین غلظت است. این مستلزم آن است که عنصر تشخیصی به طور انتخابی به نمونه با میل ترکیبی و انتخاب پذیری بالا متصل شود. توانایی ایجاد حسگرهای شیمیایی با قدرت انتخابی بالا با داشتن استحکام در محیط‌های مهاجم، مانند دمای بالا یا حلال‌های آلی، هدف دراز مدت در تحقیقات حسگر است [۲۲].



شکل ۳ طرح‌واره فرایند تهیه پلیمرهای قالب مولکولی و اجزای آن [۲۵].

### ۱-۲-۴ روش سل-ژل

سل-ژل از آب کافت و تراکم ترکیبات آلی-فلزی از جمله الکوکسیدهای سیلیکون مانند تترامتیل سیلان و تتراتیل ارتو سیلیکات تهیه می‌شود. ماتریس متخلخل سل-ژل حاوی خلل و فرج (یا به اصطلاح حفره) سه بعدی است که عموماً دارای اندازه ۱/۵ تا ۱۰ نانومتر هستند. معمولاً عوامل خارجی بزرگ در این حفره‌ها به دام می‌افتند، اما مولکول‌های کوچک می‌توانند به آسانی به داخل و خارج منافذ نفوذ کنند. به‌طور معمول پیش‌ماده با آب و حلال همراه (معمولاً اتانول یا متانول) مخلوط می‌شود تا در نهایت محلولی تک‌فاز و همگن تشکیل شود. واکنش آب کافت و به دنبال آن پلیمر شدن می‌تواند به وسیله استفاده از اسید یا باز مناسب به‌عنوان کاتالیزور تسریع شود. به‌همراه پیشرفت واکنش، گرانیروی محلول به تدریج افزایش می‌یابد و ژل متخلخل و سفت تشکیل می‌شود. خواص فیزیکی شیمیایی ژل به دست آمده بستگی به مولفه‌های فرایند، نظیر نوع پیش‌ساز، pH، ماهیت و غلظت کاتالیزور، نسبت مولی  $H_2O: Si (R)$ ، نوع حلال، دما، روش و مدت خشک شدن دارد [۲۸]. سل-ژل روش شیمیایی مطمئن و با خلوص بالا برای به‌دست آوردن مواد عامل‌دار شده در دمای پایین و شرایط شیمیایی خفیف است. خصوصیات میزبانی و شناسایی این مواد و نیز ساختارهای شیمیایی قابل انعطاف آن‌ها که حاوی بسیاری از محل‌های فعال است، به راحتی در دسترس هستند [۲۹].

### ۲-۲-۴ حسگر پلیمرهای قالب مولکولی با استفاده از

#### روش سل-ژل

روش معمولی آماده‌سازی مولکول‌های پلیمرهای قالب

مواد توسط پلیمر شدن مونومر عاملی و اتصال‌دهنده عرضی در اطراف مولکول الگو، منجر به شبکه سه بعدی پلیمر می‌شوند. مونومرها با توجه به توانایی خود برای تعامل با گروه‌های عاملی مولکول الگو انتخاب شده‌اند. هنگامی که پلیمر شدن صورت گرفت، مولکول الگو استخراج شده، محل‌هایی با شکل، اندازه و ویژگی‌های مکمل نمونه هدف اتصالی تهیه می‌شود [۲۵]. فرایندهای قالب‌گیری مولکولی از سه مرحله؛ تهیه زوج کوالانسی یا تجمع ناکوالانسی بین مونومر عاملی و مولکول الگو، پلیمر شدن یا (تجمع) این زوج مونومر-الگو و خروج الگو از پلیمر تشکیل می‌شوند [۲۶].

### ۱-۴ روش‌های قالب‌گیری مولکولی

بسته به طبیعت تجمعات بین مونومر عاملی و الگو سه روش مختلف کوالانسی، غیرکوالانسی و روش‌های نیمه‌کوالانسی گزارش شده است.

روش کوالانسی؛ تشکیل پیوندهای کوالانسی برگشت پذیر بین قالب و مونومر قبل از پلیمر شدن است. روش غیرکوالانسی؛ شکل‌گیری تعاملات غیرکوالانسی نسبتاً ضعیف به‌عنوان مثال پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش یونی بین مولکول الگو و مونومر انتخاب شده قبل از پلیمر شدن است. این رویکرد بیشتر برای آماده‌سازی پلیمرهای قالب مولکولی استفاده شده است. روش نیمه‌کوالانسی؛ مزیت قالب‌گیری کوالانسی طبیعت واضح و قالب‌گیری ناکوالانسی اتصال سریع میهمان باعث شد این دو روش ترکیب شوند و روش نیمه‌کوالانسی را به‌وجود آورند [۲۶ و ۲۷].

### ۲-۴ روش‌های تهیه پلیمرهای قالب مولکولی

روش‌های پلیمر شدن توده‌ای، پلیمر شدن در محلول، رسوبی، تعلیقی، تورم دومرحله‌ای، قالب‌گیری سطحی و روش سل-ژل برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی استفاده می‌شوند. از بین روش‌های یاد شده، پلیمر شدن توده‌ای، قالب‌گیری سطحی و روش‌های سل-ژل کاربرد گسترده‌تری در آماده‌سازی حسگرها دارند [۲۲]. انواع حسگرهای زیستی که با استفاده از روش سل-ژل تهیه می‌شوند شامل حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگر نوری و حسگرهایی است که بر اساس دیگر اصول نقل و انتقالات کار می‌کنند.

هستند، بیشتر مولکول‌های الگو یا در قالب یا در جایی نزدیک به سطح آن قرار گرفته‌اند که انتظار می‌رود دارای چندین مزیت قابل توجه مانند حذف کامل تر از الگوها، ظرفیت بالای اتصال، سینتیک سریع تر جذب، نسبت به مواد قالب‌دار شده عادی داشته باشد [۳۳-۳۰]. نقاط کوانتومی گرافن دارای گروه‌های عاملی فعال در سطح زیادی هستند که در اکثر مواقع برهم کنش فیزیکی قوی فراهم می‌کند. نسبت سطح به حجم بالا، بار سطح قابل تنظیم و منبع پروتون برای یونیزه شدن شیمیایی باعث ظرفیت‌های تجزیه‌ای بالا به عنوان پایه‌ای مؤثر برای MIP در هنگام تعیین نمونه هدف در ماتریس‌های پیچیده شده است [۳۳].

بنابراین، تهیه حسگرهای نوری بر پایه ی GQD‌هایی که دارای واکنش حساس و گزینش پذیر نسبت به هدف خاص هستند، مورد توجه بسیاری قرار گرفت؛ تعداد کمی حسگر فلورسانسی گزینش پذیر مبتنی بر نقاط کوانتومی گرافن گزارش شده است [۳۴]. نقاط کوانتومی به دلیل نسبت سطح به حجم بالای خود، گزینه‌ای مناسب برای بستر در فناوری قالب‌گیری مولکولی (Molecular Imprinting Technology) است [۳۵]. با توجه به نسبت سطح به حجم بالاتر محل‌های بیشتری برای اصلاح با پلیمرهای قالب مولکولی در دسترس است. معمولاً گروه عاملی کربوکسیل برای بستر MIP، روش پرکاربردی است. حدهای تشخیص حسگرهای ایجاد شده توسط این سازوکار به مقادیر nm رسیده، حساسیت و انتخاب پذیری خوبی برای مولکول‌های هدف دارند [۳۳]. اخیراً، نانو حسگرهای فلورسانسی مبتنی بر نقاط کوانتومی بر پایه MIP‌ها ظرفیت بسیار خوبی در شناسایی و تشخیص نمونه‌های مختلف نشان داده‌اند. پس از ورود گونه‌های نمونه در حفره‌های MIP، فلورسانس انتشار نقاط کوانتومی تغییر می‌کند. این پدیده برای شناسایی و اندازه‌گیری گونه‌های مختلف آنالیتی مفید است [۳۶]. به عنوان مثال می‌توان به شناسایی متامفتامین (Methamphetamine) توسط مجید فراهانی و همکارانش [۳۶]، پارانیتروانیلین (p-nitroaniline) توسط لی و همکارانش [۳۷]، با استفاده از نقاط کوانتومی گرافن بر پایه ی پلیمرهای قالب مولکولی اشاره کرد.

عامل دار کردن نقاط کوانتومی با پلیمرهای قالب مولکولی دارای اهمیت زیادی است. ژل‌های پلیمری، پلیمرهای قالب مولکولی و کامپوزیت‌های پلیمری تعبیه

مولکولی (MIPs) شامل پلیمرشدن مونومرهای عاملی آلی است و بیشتر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه پلیمرهای آلی، بلور آلی یا پلی اتیلن اکریلیک است. محدودیت شدید این نوع پلیمرهای قالب مولکولی این است که ظرفیت کامل پلیمرهای قالب مولکولی به عنوان عنصر اتصال خاص مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. از آن‌جا که پلیمرهای آلی، معمولاً ضعیف هستند، نفوذ نمونه در پلیمر نسبتاً ضعیف است و محل‌های تشخیصی، تماس مستقیم با مبدل‌های نوری یا الکتریکی ندارند. به علت سادگی و قابلیت انعطاف پذیری آن، فناوری سل ژل به طور فزاینده‌ای برای توسعه حسگرهای نوری و زیست حسگرها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۸ و ۲۹].

## ۵ اهمیت استفاده از حسگر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن

حساسیت و کارایی حسگرهای مبتنی بر MIP به طور مستقیم با تعداد حفره‌های ایجاد شده در سطح حسگر ارتباط دارند. روش قالب‌گیری مولکولی به ابزار قدرتمند برای آماده‌سازی مواد پلیمری با ظرفیت شناسایی بالا تبدیل شده است. پایداری مکانیکی/شیمیایی خوب، آماده‌سازی آسان و ارزان، انعطاف پذیری برای انتخاب مونومر و ارزان بودن پلیمر قالب مولکولی حاصل، جایگزین خوبی برای گیرنده‌های طبیعی است. اگرچه MIPs آماده شده با روش‌های مرسوم انتخاب پذیری بالایی را نشان می‌دهند. اما بعضی از معایب از جمله پلیمرشدن نامنظم، میل کم به اتصال با مولکول هدف به دلیل شلوغی و پوشاندن حفره‌ها، گزینش پذیری کم، دسترسی کم به مکان‌ها به علت تحرک محدود، هم‌چنان وجود دارد که انتخاب پذیری پلیمر را به خطر انداخته باعث کاهش علایم آن می‌شود. بنابراین حساسیت هنوز هم به عنوان چالش مطرح است. اخیراً ترکیب سطح قالب‌دار شده با مواد نانو، تبدیل به راه‌حلی مؤثر برای مشکلات مورد اشاره، شده است. محبوبیت گسترده این مواد می‌تواند با ویژگی‌های اساسی آن‌ها شامل سهولت اصلاح و عامل دار کردن سطح، هدایت خوب، زیست‌سازگاری، مساحت سطح بزرگ، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی بالا در ارتباط باشد که نشان‌دهنده ظرفیت آن‌ها برای کاربردهای مختلف است. از آن‌جایی که ترکیبات نانوساختار قالب‌دار شده، دارای ابعاد کوچکی با نسبت بسیار بالای سطح به حجم

## ۶ نتیجه گیری

تشخیص و اندازه گیری مقادیر خیلی کم بعضی از مواد امری مهم و حیاتی است. پلیمرهای قالب مولکولی که در واقع آنتی بادی های مصنوعی هستند برای شناسایی، استخراج و حتی اندازه گیری مولکول های هدف مورد استفاده قرار می گیرند. حفرات سطحی پلیمر از لحاظ شکل، اندازه، موقعیت و گروه های عاملی مشابه مولکول هدف هستند، بنابراین قادر به شناسایی گزینشی مولکول هدف مورد نظر هستند. عملکرد بهتر نقاط کوانتومی گرافن در شناسایی و بررسی ترکیبات مختلف نسبت به رنگ های متداول آلی در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است. همچنین دارای روش تهیه آسان و قابلیت حل شدن در محیط آبی هستند. برای حساسیت و گزینش پذیری بالای نقاط کوانتومی گرافن از پلیمرهای قالب مولکولی استفاده می شود. بنابراین حسگر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن علاوه بر حساسیت و گزینش پذیری بالا دارای سمیت پایین و روش تهیه آسان و سریع هستند.

شده بر روی نقاط کوانتومی تاکنون موجب بهبود خاصیت فتولومینسانس شده اند. علاوه بر خواص فتولومینسانس نقاط کوانتومی، سبب استفاده آن ها در زمینه هایی مثل دارورسانی، تصویربرداری زیستی و اندازه گیری های زیستی شده اند. به تدریج در هر جنبه ای از کاربردهای نقاط کوانتومی نفوذ کرده اند. از آن جایی که ویژگی فتولومینسانس نقاط کوانتومی به شدت به طبیعت سطح وابسته است، برهم کنش های بین گونه های شیمیایی و سطح نقاط کوانتومی باعث تغییراتی در بازده فتولومینسانس می شود. این ویژگی منحصر به فرد نقاط کوانتومی می تواند در توسعه روش های شناسایی نوری جدید بر پایه ی نقاط کوانتومی برای نمونه های خاص قابل استفاده باشد. استفاده از نقاط کوانتومی برای تعیین دقیق نمونه های مهم، هنوز در مراحل اولیه است و به طور پیوسته رو به افزایش است [۳۸]. بنابراین عامل دار کردن نقاط کوانتومی با پلیمرها، بازده کوانتومی را افزایش می دهد [۳۹].

## مراجع

- Zheng B., Fu H., Berry J.P., McCord B., A Rapid Method for Separation and Identification of Microcystins Using Capillary Electrophoresis and Time-of-Flight Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1431, 205–214, **2016**.
- Mendil D., Demirci Z., Uluzlu O.D., Tuzen M., Soylak M., A New Separation and Preconcentration Method for Selenium in Some Foods Using Modified Silica Gel with 2,6-Diamino-4-Phenyl-1,3,5-Triazine, *Food Chem.*, 221, 1394–1399, **2017**.
- Farajzadeh M.A., Feriduni B., Afshar Mogaddam M.R., Development of a New Extraction Method Based on Counter Current Salting-out Homogenous Liquid-liquid Extraction Followed by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction: Application for the Extraction and Preconcentration of Widely Used Pesticides from Fruit, *Talanta*, 146, 772–779, **2016**.
- Sandvik T. A., Husa A., Buchmann M., Lundanes E., Routine Supercritical Fluid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Method for Determination of Vitamin K1 Extracted from Serum with a 96-well Solid-phase Extraction Method, *J. Appl. Lab. Med. An AACC Publ.*, 1, 637–648, **2017**.
- Hernández Y., Lobo M. G., González M., Determination of Vitamin C in Tropical Fruits: A Comparative Evaluation of Methods, *Food Chem.*, 96, 654–664, **2006**.
- H. Li, Kang Z., Liu Y., Lee S. T., Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications, *J. Mater. Chem.*, 22, 24230–24253, **2012**.
- Michalet X., Pinaud F.F., Bentolila L. A., Tsay J. M., Doose S., Li J.J., Sundaresan G., Wu A.M., Gambhir S.S., Weiss S., Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics, *Science*, 307, 538–544, **2005**.
- Pacheco-Alvarez D., Solórzano-Vargas R.S., Del Río A. L., Biotin in Metabolism and its Relationship to Human Disease, *Arch. Med. Res.*, 33, 439–447, **2002**.
- Cayuela A., Soriano M. L., Carrillo-Carrión C., Valcárcel M., Semiconductor and Carbon-Based Fluorescent Nanodots: The Need for Consistency, *Chem. Commun.*, 52, 1311–1326, **2016**.
- Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S., Nanomaterials for Biosensing Applications: A Review, *Front. Chem.*, 2, 1–10, **2014**.
- Zhu S., Zhang J., Tang S., Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum dots: From Fluorescence Mechanism to Up-conversion Bioimaging Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 4732–4740, **2012**.
- Bonilla J. C., Bozkurt F., Ansari S., Sozer N., Kokini J. L., Applications of Quantum Dots in Food Science and Biology, *Trends Food Sci. Technol.*, 53, 75–89, **2016**.
- Jaiswal J. K., Simon S. M., Potentials and Pitfalls of Fluorescent Quantum Dots for Biological Imaging, *Trends Cell Biol.*, 14, 497–504, **2004**.
- Bak S., Kim D., Lee H., Graphene Quantum Dots and Their Possible Energy Applications: A Review, *Curr. Appl. Phys.*, 16, 1192–1201, **2016**.
- Pan D., Zhang J., Li Z., Wu M., Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-luminescent Graphene Quantum Dots, *Adv. Mater.*, 22, 734–738, **2010**.
- Li Y., Hu Y., Zhao Y., Shi G., An Electrochemical Avenue to Green-luminescent Graphene Quantum dots as Potential Electron-acceptors for Photovoltaics, *Adv. Mater.*, 23, 776–780, **2011**.
- Shen J., Zhu Y., Yang X., Li C., Graphene Quantum Dots: Emergent Nanolights for Bioimaging, Sensors, Catalysis and Photovoltaic Devices, *Chem. Commun.*, 48, 3686–3699, **2012**.
- Chen S., Hai X., Xia C., Chen X. W., Wang J. H., Preparation of Excitation-independent Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Visible-light Excitation/emission for cell Imaging, *Chem. A Eur. J.*, 19, 15918–15923, **2013**.
- Sun Y., Wang S., Li C., Luo p., Large Scale Preparation of Graphene Quantum Dots From Graphite with Tunable Fluorescence Properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 9907–9913, **2013**.
- Mehrzad-Samarin M., Faridbod F., Dezfuli A. S., Ganjali M. R., A Novel Metronidazole Fluorescent Nanosensor Based on Graphene Quantum Dots Embedded Silica Molecularly Imprinted Polymer, *Biosens. Bioelectron.*, 92, 618–623, **2017**.
- Chen H., Lin L., Li H., Lin J. M., Quantum Dots-enhanced Chemiluminescence: Mechanism and Application, *Coord. Chem. Rev.*, 263–264, 86–100, **2014**.
- Kryscio D. R., Peppas N. A., Critical Review and Perspective of Macromolecularly Imprinted Polymers, *Acta Biomater.*, 8, 461–473, **2012**.
- Fuchs Y., Soppera O., Haupt K., Photopolymerization and Photostructuring of Molecularly Imprinted Polymers for Sensor Applications-A Review, *Anal. Chim. Acta*, 717, 7–20, **2012**.
- Guan G., Liu B., Wang Z., Zhang Z., Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and its Applications in Chemosensors, *Sensors*, 8, 8291–8320, **2008**.
- Sassolas A., Prieto-Simón B., Marty J. L., Biosensors for

- Pesticide Detection: New Trends, *Am. J. Anal. Chem.*, 03, 210–232, **2012**.
26. Turiel E., Martín-Esteban A., Molecularly Imprinted Polymers for Sample Preparation: A Review, *Anal. Chim. Acta*, 668, 87–99, **2010**.
27. Martín-Esteban A., Molecularly-imprinted Polymers as a Versatile, Highly Selective Tool in Sample Preparation, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 45, 169–181, **2013**.
28. Meng Z. H., Molecularly Imprinted Sol-Gel Sensors. **2012**.
29. Tan S. N., Biosensors Based on Sol – Gel-Derived Materials, 471–489, **2011**.
30. Kuilla, T., Bhadra S., Yao D., Kim N. H., Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites, *Progress in polymer science*, 35,1350-1375, **2010**.
31. He Y., Yang T., Mo H., Chen T., Feng J., Zhang W., Low-cost Potentiometric Sensor Based on a Molecularly Imprinted Polymer for the Rapid Determination of Matrine in Herbal Medicines, *Instrum. Sci. Technol*, 47, 1–16, **2019**.
32. Lai Y., Zhang C., Deng Y., Yang G., Li S., Tang C., He N., A Novel  $\alpha$ -fetoprotein-MIP Immunosensor Based on AuNPs/PTh Modified Glass Carbon Electrode, *Chin. Chem. Lett*, 30, 160–162, **2019**.
33. Beluomini, Máisa Azevedo, et al. Electrochemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymer on Nanostructured Carbon Materials: A Review, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 840, 343–366, **2019**.
34. Chen C., Zhao D., Hu T., Sun J., Yang X., Highly Fluorescent Nitrogen and Sulfur Codoped Graphene Quantum Dots for an Inner Filter Effect-based Cyanide Sensor, *Sensors Actuators B Chem.*, 241, 779–788, **2017**.
35. Díaz-Díaz G., Antuña-Jiménez D., Carmen Blanco-López M., Jesús Lobo-Castañón M., Miranda-Ordieres A. J., Tuñón-Blanco P., New Materials for Analytical Biomimetic Assays Based on Affinity and Catalytic Receptors Prepared by Molecular Imprinting, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 33, 68–80, **2012**.
36. Masteri-Farahani M., Mashhadi-Ramezani S., Mosleh N., Molecularly Imprinted Polymer Containing Fluorescent Graphene Quantum Dots as a New Fluorescent Nanosensor for Detection of Methamphetamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 118021, **2020**.
37. Cai L., Zhang Z., Xiao H., Chen S., Fu J., An Eco-friendly Imprinted Polymer Based on Graphene Quantum Dots for Fluorescent Detection of P-nitroaniline. *RSC Advances*, 9, 41383-41391, **2019**.
38. Yuan J., Guo W., Wang E., Utilizing a CdTe Quantum Dots-enzyme Hybrid System for the Determination of both Phenolic Compounds and Hydrogen Peroxide, *Anal. Chem.*, 80, 1141–1145, **2008**.
39. Zhou Y., Sharma S. K., Peng Z., Leblanc R. M., Polymers in Carbon Dots: A Review, *Polymers (Basel)*, 9, 1-22, **2017**.



## واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های آلی فلزی  
 غشا  
 نمک‌زدایی  
 آب دریا

# مروری بر مطالعه و بررسی کاربرد چارچوب‌های آلی-فلزی نانوساختار به عنوان غشا در نمک‌زدایی از آب دریا

یوسفعلی قربانی<sup>۱\*</sup>، سید مهدی قریشی<sup>۱</sup>، میلاد غنی<sup>۲</sup>

۱ استاد دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

۱ دانشجوی دکترای دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

۲ استادیار دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

## چکیده ...

با توجه به افزایش جمعیت و در نتیجه افزایش فعالیت‌های اقتصادی در جهان، تقاضای مصرف آب به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. آب دریاها دوسوم سطح زمین را پوشش می‌دهند؛ بنابراین استفاده از این منابع برای تأمین آب آشامیدنی منطقی بوده، می‌تواند مولفه مهمی برای حل مشکل کمبود آب باشد. علاوه بر این، فناوری‌های موجود برای تصفیه آب، برای برآورده شدن نیازهای خاصی از کیفیت آب وجود دارد، بنابراین استفاده مجدد از آب مصرف‌شده برای رفع مسئله کمبود آب می‌تواند مورد بررسی‌های بیشتر قرار گیرد.

در سال‌های اخیر چارچوب‌های آلی-فلزی به‌علت شیمی جالب و کاربردهای بالقوه آن‌ها مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در علم جداسازی، محققان، چارچوب‌های آلی-فلزی را به‌طور گسترده‌ای برای جداسازی گازها و تصفیه آب مورد بررسی قرار داده‌اند. هدف این مقاله آن است که امکان استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی برای نمک‌زدایی غشایی را معرفی نماید. بنابراین، پس از شرح مختصر چارچوب‌های آلی-فلزی، روش‌های متعدد تهیه غشاهای چارچوب‌های آلی-فلزی، فنون شیرین‌سازی آب و روش‌های کاربرد چارچوب‌های آلی-فلزی و در نهایت غشاهای چارچوب‌های آلی-فلزی برای کاربردهای مختلف آب مانند آب شیرین‌کن، نانوغربالگری، فرایالایش و ریزپالایش مورد بررسی قرار می‌گیرد. استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی به‌عنوان غشا در تصفیه آب در مقایسه با کاربردهای دیگر مثل جداسازی گازها، هنوز در مرحله ابتدایی خود هستند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ghorbaniy@ripi.ir

## ۱ مقدمه

قبل از سال ۱۸۰۰ میلادی، منابع آب برای استفاده انسان‌ها و اکوسیستم‌ها به اندازه کافی وجود داشت. افزایش بهداشت عمومی جامعه، مواد غذایی، تغذیه و غیره منجر به افزایش سریع جمعیت و در نتیجه نیاز بشر به آب بیشتر شد. تغییرات آب‌وهوایی هم یکی دیگر از عواملی است که به‌طور قابل توجهی باعث تغییر منابع آب در جهان می‌شود. در سال ۱۹۰۰، تنها ۲ درصد جمعیت جهان کمبود آب داشتند. این مقدار تا سال ۱۹۶۰ به ۹ درصد و در سال ۲۰۰۵ به ۳۵ درصد افزایش یافت. جمعیت انسانی چهار برابر بیشتر از تغییرات آب‌وهوایی در کمبود آب تأثیرگذار است [۱]. اخیراً در ایالات متحده آمریکا، خشکسالی شدیدی در سال‌های ۲۰۱۲ و ۲۰۱۴ به ترتیب در میدوست (Midwest) و کالیفرنیا رخ داده است. مصرف آب جمعیت جهان، روز به روز در حال افزایش است و خطر خشکسالی در سراسر جهان نگران‌کننده است. امروزه آب در سیاست‌های حکومتی نقش بزرگی ایفا می‌کند. در دهه‌های آینده ممکن است رقابت بین کشورها برای کنترل منابع آب و استفاده از آن به‌عنوان کالاهای تجاری رخ دهد. به این ترتیب، حل این مشکل بزرگ برای دولت‌ها، دانشمندان و صنایع، بسیار مهم است.

نمک‌زدایی، فناوری جداسازی نمک از آب برای تولید آب آشامیدنی است. این روش یکی از راه‌حل‌های عمده و مهم برای رفع کمبود آب است [۲]. تصفیه آب دریا برای آشامیدن، عزمی جدی می‌طلبد. فناوری‌های غشایی می‌تواند مسئله کمبود آب را تا حدودی مرتفع سازد؛ بنابراین هدف بسیاری از پژوهشگران و صنایع، توسعه غشاهای پیشرفته است. غشای حالت پیشرفته برای اسمز معکوس، غشای کامپوزیت فیلم نازک (Thin Film Composite (TFC)) است که در اوایل دهه ۱۹۸۰ میلادی با پلیمری شدن بین فازهای M-فنیلن‌دی-آمین (m-PhenyleneDiamine) و تری‌موسویل کلرید (Trimesoyl Chloride) تهیه شد [۳]. بعدها، مواد افزودنی برای بهبود مشخصات و خصوصیات غشا، مثل نانوذرات برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمر نازک (Thin Film Nanocomposite) استفاده شد. زئولیت‌ها [۴]، سیلیکاها [۵]، اکسیدتیتانیوم [۶] و نانوذرات به واسطه توانایی آن‌ها برای بهبود عملکرد، به‌طور گسترده‌ای برای غشاهای استفاده شد. چارچوب‌های آلی-فلزی (Metal Organic Framework)

(Framework) گونه‌ای از مواد تشکیل شده از ساختارهای آلی-معدنی هستند [۷]. در حال حاضر این مواد به دلیل خواص منحصر به فرد خود، از قبیل سطح بالا [۸]، حجم بالای خلل و فرج [۸]، تراکم کم [۹]، محل‌های جاذب فعال و ساختارهای مختلفی که برای کاربردهای خاص استفاده می‌کنند، افزایش یافته است [۸]. از میان این کاربردها، جداسازی و تصفیه، بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است، که در آن چارچوب‌های آلی-فلزی به روش‌های مختلف به منظور بهبود عملکرد، استفاده شده‌اند. به‌عنوان مثال، چارچوب‌های آلی-فلزی در جداسازی گاز به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند، از جمله جاذب (Zeolites Imidazole) ZIF-8 Framework برای جداسازی  $H_2/CO_2$  [۱۰]،  $CO_2/CH_4$  [۱۱]،  $H_2/CH_4$  [۱۲] و  $H_2/N_2$  [۱۳] و جاذب CuBTC برای جداسازی  $H_2/CO_2$  [۱۴]،  $H_2/CH_4$  [۱۵]،  $H_2/N_2$  [۱۶] و  $NH_3$ -MIL-53 از  $CH_4/CO_2$  [۱۷] استفاده شده‌اند.

هرچند استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی در غشا برای جداسازی مایعات و تصفیه آب به اندازه جدایی گاز گزارش نشده است، با این حال، چارچوب‌های آلی-فلزی برای حذف فلزات سنگین مانند سرب (Pb) و آرسنیک (As) از فازهای آبی استفاده می‌شود. چارچوب‌های آلی-فلزی در تصفیه آب به‌عنوان غشای TFN و غشای ماتریس مخلوط (Mix Matrix Membrane (MMM)) استفاده می‌شوند. این مقاله، متمرکز بر روش‌های تهیه غشای چارچوب‌های آلی-فلزی و کاربرد آن‌ها در تصفیه آب و نمک‌زدایی است. به‌طور کلی، چارچوب‌های آلی-فلزی در مقایسه با افزودنی‌های دیگر سستی در غشاهای، نتایج بهتری به دست آوردند. تلاش‌های روزافزونی برای استفاده از این مواد صورت گرفته، پیشرفت‌های بیشتری در ساخت و به‌کارگیری آن‌ها به‌عنوان غشای چارچوب‌های آلی-فلزی صورت پذیرفته است.

## ۲ روش‌های تهیه غشای چارچوب‌های آلی-فلزی

### ۲-۱ غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک (Thin Film Nanocomposite Membrane)

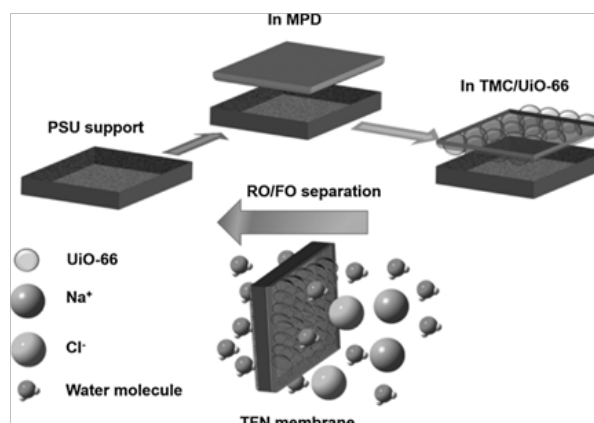
غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک پلیمری در اغلب موارد از پلیمرها ساخته می‌شوند. غشای معمولی کامپوزیت نازک پلیمری که در تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد، پلیمرهای نازکی از پلی‌ایمید است که حاوی نانوذرات

کنند. حضور UiO-66 موجب انتشار MPD به فاز آلی می‌شود. غیر از تصفیه آب، سرباسو همکاران ZIF-8 MIL-101 (Cr) و MIL-53 (Al)، NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al) [۱۹] را به لایه پلی‌آمید در محلول TMC تزریق کردند که در جداسازی الیگومرهای استایرن (PS) از متانول و تتراهیدروفوران استفاده شد. نتایج نشان داد که MIL-101 (Cr) به دلیل اندازه حفرات بزرگ تر (۳/۴ نانومتر) عملکرد بهتری داشته است.

این مطالعات نشان می‌دهد که اضافه کردن نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی به محلول‌های پلیمری شدن حدواسط، می‌تواند به راحتی قابل اجرا باشد.

## ۲-۲ غشای ماتریکس مخلوط

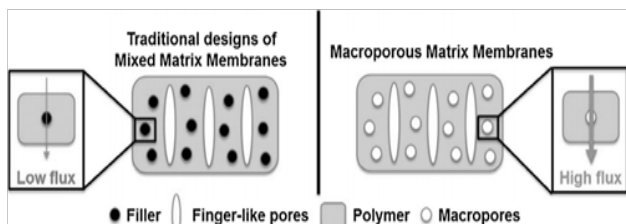
تلاش‌های زیادی برای توسعه غشای ماتریکس مخلوط برای جداسازی گاز انجام شده است. آدامز (Adams) و همکارانش، مس را بر پایه چارچوب آلی-فلزی (CuTPA) در غشای پلی‌وینیل استات (PVAc) استفاده کردند. نانوذرات به نسبت وزنی ۱/۹ با استفاده از فراصوت سه بار در مدت زمان ۶۰ ثانیه (با فاصله زمانی ۳۰ ثانیه برای خنک شدن) در تولوئن معلق شدند. مقدار ۱۰٪ از محلول PVAc-toluene برای بهبود پراکندگی، افزوده شد. سپس برای رسیدن به غلظت مورد نظر، ۱۵٪ CuTPA-PVAc به حجم رسانده شد. مخلوط به مدت سه روز پیرسازی و سپس برای حذف حباب‌ها از سامانه خلأ استفاده شد. غشای تشکیل شده در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۶ ساعت در آن خلأ خشک شد. شکل ۲ برشی عرضی از غشای تهیه شده را نشان می‌دهد که در آن ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی مشخص است. در تصفیه آب، غشای ماتریکس مخلوط برای نانوغربالگری کاتیون‌های چندظرفیتی استفاده می‌شود. غشا از NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) و NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Cr) - کیتوسان ساخته شده و بستر آن PSU است. بستر ورقه‌غشایی توسط فاز معکوس ۱۵٪ PSU/DMF تا ۱۵۰ میکرومتر ضخامت پوشیده شد. غشای چارچوب آلی-فلزی-کیتوسان با حل کردن پودر کیتوسان در اسید است یک ۲٪ وزنی تهیه و ذرات چارچوب آلی-فلزی به نسبت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، و ۲۰٪ به تدریج به کیتوسان اضافه و به مدت ۲۴ ساعت همزده می‌شود و سپس محلول روی لایه‌ای با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر قرار می‌گیرد و برای مدت چند روز در دمای اتاق خشک



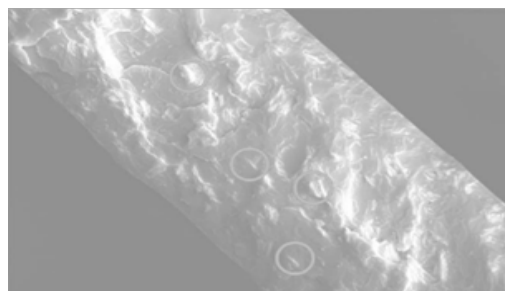
شکل ۱ تهیه غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک (TFN) [۱۸].

هستند و توسط ورق پلاستیکی، مانند PSU (Polymer Supported Unit) یا PVDF (Poly vinylidene Flouride) پشتیبانی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده، غشای لایه نازک، محصول واکنش محلول آبی M-فینیل‌دی‌آمین (M Phenylene Diamine) و محلول آلی تری‌موسویل کلرید در فرایند پلیمری شدن حدواسط است. لایه تولیدشده PA چند صد نانومتر ضخامت دارد، بنابراین واکنش پلیمری شدن حدواسط معمولاً بر روی یک لایه محافظ مقاوم صورت می‌گیرد. نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی در داخل غشا به عنوان افزودنی برای افزایش عملکرد غشا تزریق می‌شوند. نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی MIL-۱۰۱ (Material Institute Lavoisier) به داخل غشای پلی‌آمید تری‌موسویل کلرید-هگزان افزوده، با محلول آبی MPD واکنش داده، فیلم ساخته می‌شود.

در مطالعه غشاهای نانو کامپوزیت فیلم نازک، علاوه بر نانوذرات MIL-۱۰۱ (Cr) به مقایسه TMC و MPD نیز پرداخته شده است که با اضافه کردن نانوذرات به محلول TMC، نتایج بهتری نسبت به MPD حاصل می‌شود. این امر به مقاومت تولیدشده توسط نانوذرات برای انتقال مولکول MPD نسبت داده می‌شود. ما (Ma) و همکارانش [۱۸]، نانوذرات UiO-66 (Universiteti Oslo) (66) نشانده شده بر روی تری‌موسویل کلرید - هگزان را برای غشاهای TFN مورد استفاده قرار دادند تا در نمک‌زدایی اسمز روبه جلو (Forward Osmosis) استفاده



شکل ۳ تهیه غشای ماتریس متخلخل.



شکل ۲ تصویر SEM برش عرضی ۱۵٪ CuTBA-PVAc

خلاصه نسبت‌های مولی ۱: ۱: ۱: ۵۰۰  $Zr^{4+}/BDC/HO$  / DMF به ترتیب با هم مخلوط و به درون اتوکلاو از جنس فولاد ضدزنگ منتقل شدند. استوانه‌های آلومینای متخلخل، با قطر خارجی ۲/۱ میلی‌متر و ۶۰ میلی‌متر طول، در داخل اتوکلاو کاملاً بسته قرار داده شد و سپس به مدت ۳ روز در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از خنک کردن، لایه‌ای  $UiO-66$  بر روی آلومینا وجود داشت که توسط اتانول شست و شو داده شد؛ سپس در خلأ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. شکل ۴ روش آماده‌سازی این غشا را نشان می‌دهد. به همین ترتیب، زو و چانگ [۲۴] غشای آب‌گریز را بر روی بستر آلومینا برای نمک‌زدایی به روش تقطیر غشا (Membrane Distillation) تهیه کردند. آماده‌سازی در سه مرحله انجام شد؛ ابتدا لوله‌های آلومینا در اتوکلاو فولاد ضدزنگ با ۲ میلی‌لیتر از محلول آبی ۲-آمینوترفتالیک اسید و اسیداستیک ۱ درصد نسبت به هر کدام و به مدت ۳ روز در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. لوله‌ها با اتانول شست و شو و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شب خشک شدند. سپس لوله‌های تهیه شده در محلول ۱،۲٪-آمینوترفتالیک اسید و یک درصد نیترات آلومینیوم یا استیل استات آلومینیوم خیس‌انده شدند تا غشای چارچوب‌های آلی-فلزی  $NH_2-MIL-53(AI)$  در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رشد کنند. سپس لوله‌ها با اتانول شست و شو و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. غشاهای تهیه شده در ۵ درصد محلول پرفلوئورواکتانویل (Perfluorooctanoyl) کلرید/تتراهیدروفوران به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق

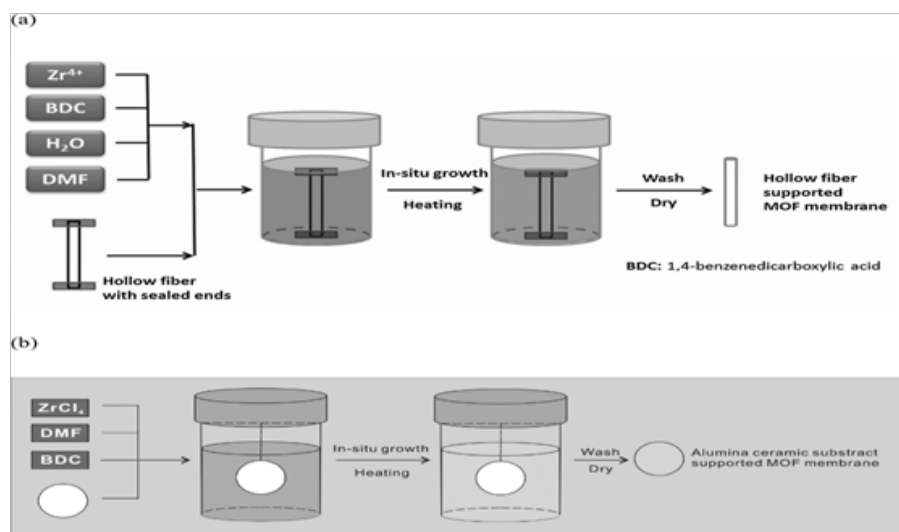
می‌شود و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک می‌شود. غشاهای آماده شده در محلول ۰/۵ مولار سود به مدت ۳۰ دقیقه در اسید استیک به منظور ختنی‌سازی، غوطه‌ور شدند.

### ۲-۳ غشای ماتریس مخلوط متخلخل

ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی قابل حل در آب که در داخل غشا وجود دارند، با غوطه‌ورکردن کل ساختار در آب به راحتی حل می‌شود و در داخل ساختار حفراتی را ایجاد می‌کند که در نتیجه حلال به راحتی می‌تواند انتقال یابد. لی و همکارانش چارچوب‌های آلی-فلزی A100، F300 و C300 را به عنوان مواد افزودنی محلول در حلال آلی به پلی‌اکریلونیتریل (PAN) تزریق کردند. این فرایند، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در پراکنده کردن یک درصد ذرات MOF در DMF تحت اشعه ماورای بنفش به مدت یک ساعت و افزایش نسبت پلیمر تا ۸ درصد و ۲ درصد کلرید لیتیوم، تأثیر دارد. این محلول برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته، پس از خنک شدن، محلول حاصل روی صفحه شیشه‌ای به ضخامت ۱۵۰ میلی‌متر ریخته شد و سپس غشاهای آماده شده شسته و در آب DI ذخیره شدند.

### ۲-۴ غشای چارچوب‌های آلی-فلزی تهیه شده به روش سولوترمال

تهیه غشای  $UiO-66$  با بستر آلومینای الیاف توخالی، توسط لیو و همکارانش گزارش شده است. به‌طور



شکل ۴ تهیه غشای UiO-66 با روش سولوترومال روی (a) لوله‌های آلومینا و (b) صفحات آلومینا [۲۴].

آب مقطر یون‌زدایی شده شسته و به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۶۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. دوم، میله‌های ZnO / Hmim پوشش داده شده در اتوکلاو فولاد ضدزنگ با ۱/۱۸۱ گرم کلریدروی و ۰/۱۶۴ گرم Hmim، ۰/۰۹ گرم سدیم فرمات و فرمیت سدیم و ۱۰ میلی‌لیتر متانول به مدت یک روز در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از شست‌وشو با متانول برای حذف موادی که واکنش نداده‌اند، غشاهای خشک شده در طول شب در دمای ۶۰ درجه خشک شدند. مرحله رسوب الکتروسیته برای ساخت لایه چسب برای تولید غشای چارچوب‌های آلی-فلزی یکنواخت و به شکل شفاف استفاده شد.

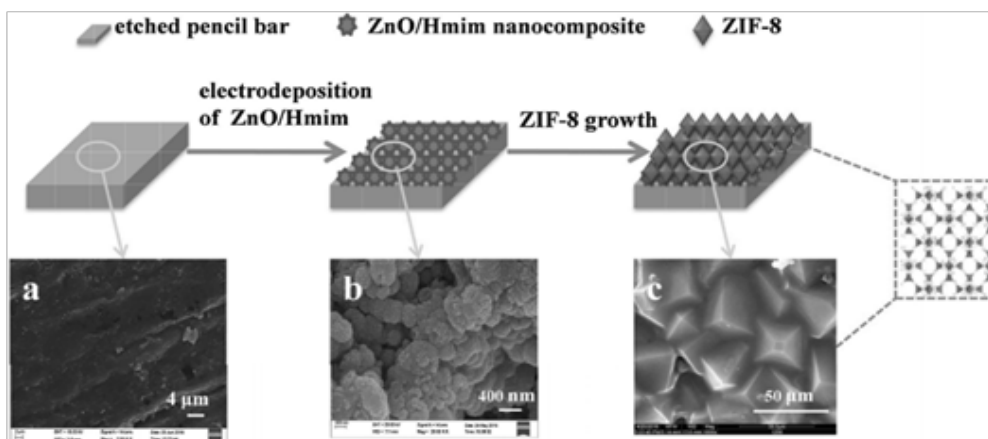
## ۲-۶ لایه غشایی چارچوب‌های آلی-فلزی

هو و همکاران، در مطالعه‌ای مشابه لایه ZIF-8 را به عنوان غشای نمک‌زدایی گزارش کردند. جداسازی به اندازه حفرات چارچوب‌های آلی-فلزی وابسته است که به مولکول‌های آب اجازه انتقال داده می‌شود اما یون‌های نمکی را منتقل نمی‌کند. سامانه در نظر گرفته شده شامل دو صفحه گرافن است که قادر به تغییر است. محلول نمکی در یک طرف قرار داده شد و طرف دیگر آب خالص تولید شد. با اعمال فشار، صفحات حرکت می‌کنند. یکی به صورت آب شور به سمت غشا منتقل

قرار داده و مجدداً با اتانول چند بار شسته شدند. هی (He) و همکارانش از دیسک‌های آلومینا (قطر ۳ سانتی‌متر و ۰/۱ سانتی‌متر) به عنوان بستر برای تشکیل غشای UiO-66 استفاده کردند برای حذف فلورید از آب استفاده شد. دیسک‌های آلومینا در اتوکلاو فولاد ضدزنگ قرار همراه با مواد شیمیایی موجود در آن به مدت ۳ روز در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس غشاها با اتانول شسته شدند و به مدت ۱ شب تحت خلاء در دمای اتاق خشک شدند. شکل ۴ طرح‌واره روش تهیه را نشان می‌دهد.

## ۲-۵ غشای چارچوب‌های آلی-فلزی تهیه شده به روش رسوب الکتروشیمی (MOF Membranes Prepared by Electrodeposition Method)

وو (Wu) و همکارانش [۲۰] روش‌های الکترواستاتیک و سولوترومال را برای تهیه غشاهای ZIF-8 که در جذب داروهای اسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند با هم ترکیب کردند که روش کار در شکل ۵ نشان داده شده است. ذرات ZnO / Hmim در محلول آبی سولفات روی، کلرید پتاسیم، اسید بوریک و Hmim به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ ۱/۲-ولت به روش رسوب الکتروشیمیایی بر روی میله‌ای از جنس هیدروکسیدسدیم رسوب داده شد. نوار پوشش داده شده با



شکل ۵ غشای MOFs تهیه شده به روش رسوب الکتروشیمیایی [۲۰].

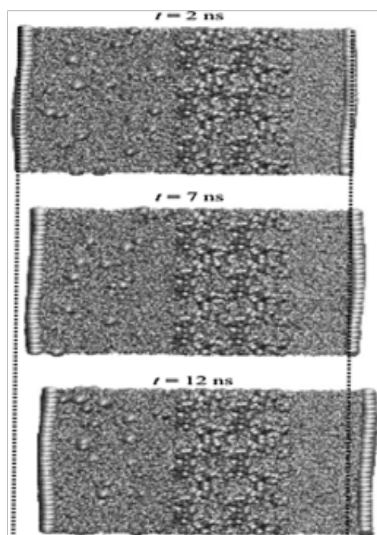
### ۳ کاربرد چارچوب‌های آلی-فلزی برای نمک‌زدایی

نمک‌زدایی فرایند حذف یون‌های فلزی و غیرفلزی از منبع شور برای تولید آب آشامیدنی یا آب خالص برای استفاده صنعتی است. در این بخش، برخی از فنون آن را مورد بحث و بررسی قرار خواهیم داد.

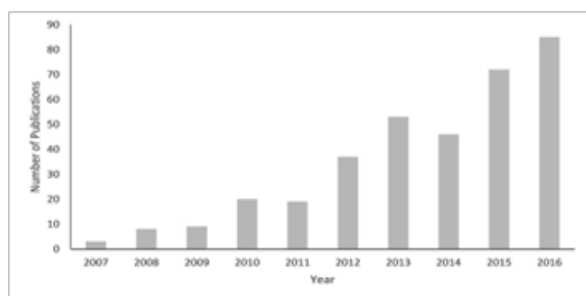
شد و دیگری به سمت خارج حرکت کرد. آب از سمت محلول نمک به طرف آب خالص برای تولید آب آشامیدنی حرکت می‌کند. گوپتا و همکارانش از همین ایده استفاده کردند و غشای چارچوب‌های آلی-فلزی، ZIF-25، -71، -93، -96 با نتایج جالبی مورد آزمایش قرار گرفتند. در شکل ۶ نتایج شبیه‌سازی شده تحت فشار ۹۰ مگاپاسکال نشان داده شده است، که در ZIF-8: فلز روی، قرمز؛ کربن، فیروزه‌ای؛ نیتروژن، آبی رنگ؛ گرافن زردرنگ؛ هیدروژن، سفیدرنگ؛ کلر، نارنجی؛ سدیم، آبی رنگ؛ هیدروژن آب، سفید، اکسیژن آب قرمز مایل به زرد (طرف شور)، سبز (طرف آب خالص).

### ۲-۷ غشای چارچوب‌های آلی-فلزی تهیه شده به وسیله غربالگری در خلأ

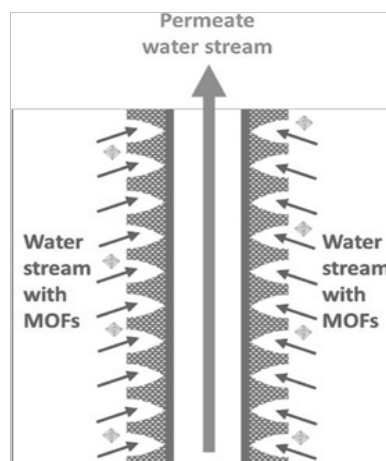
وانگ (Wang) و همکارانش نانوذرات UiO-66 را با حرارت دادن نسبت‌های ۱:۱:۱۶۰:۸۷۰ مول به ترتیب از ترکیبات Zr: BDC: AC: DMF در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در اتوکلاو ضدزنگ تهیه کردند. سپس ۰/۵ گرم از نانوذرات در حضور لوله‌های الیاف آلومینای توخالی در یک لیتر آب توزیع شدند. با استفاده از خلأ در لوله آلومینا، ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی از مایع محیط غشایی به سمت حفره داخلی وارد شده، داخل پوسته گیر می‌کنند. غشا در دمای اتاق خشک شده و برای حذف آرسنیک از آب به کار می‌رود (شکل ۷).



شکل ۶ سامانه غشای ZIF-8 برای نمک‌زدایی.



شکل ۸ تعداد مقالات چاپ شده در زمینه روش یون‌زدایی خازنی استفاده شده در نمک‌زدایی.



شکل ۷ تهیه غشای MOF به روش خلأ.

مزوحفره است. مزوحفره‌ها انتقال جرم و محلول را با کاهش مسیر نفوذ یون افزایش می‌دهند. مشخص شد که با افزایش نسبت Zn/C، سطح افزایش می‌یابد که ممکن است به شکستن چارچوب‌های آلی-فلزی و تخییر Zn نسبت داده شود. همچنین، کربن فومارات دارای تراکم جریان بالایی است. خواص جالب Zn-Fumarate با آنچه که زیانو همکارانش گزارش داده بودند مطابقت دارد که در آن مواد به عنوان میزبان در باتری‌های Li-S مورد استفاده قرار گرفتند.

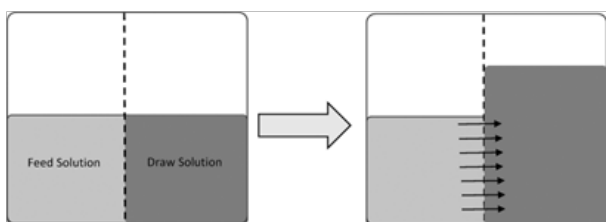
### ۳-۲ اسمز روبه جلو (Forward Osmosis)

اسمز روبه جلو، زمانی که همراه با محلول‌های مناسب باشد، برای نمک‌زدایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین به شیوه‌های دیگری در تصفیه آب و صنایع غذایی می‌تواند استفاده شود. این روش در دهه‌های گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲۲]. این فرایند که به طور خلاصه در شکل ۹ نشان داده شده است، در جایی استفاده می‌شود که آب نمک، آب دریا یا آب شور مطرح باشد. در این مورد آب دریا یا آب شور در مخزن قرار داده می‌شود؛ اما با غشای نیمه‌تراوا از مخزن بعدی جدا می‌شود. محلول مرسوم دارای پتانسیل شیمیایی پایین تر است؛ بنابراین آب موجود در نمک از طریق غشا انتقال می‌یابد تا زمانی که پتانسیل شیمیایی دو طرف برابر شود. پس از آن که، آب از محلول نمک جدا شد، با استفاده از حرارت ملایم یا تقطیر غشایی محلول برای استفاده مجدد به سامانه برگشت داده می‌شود. لی و همکارانش [۲۳] از A100، F300 و C300

### ۳-۱ یون‌زدایی خازنی (Capacitive Deionization)

در دهه گذشته، توجه بیشتری به یون‌زدایی خازنی به عنوان روش جایگزین در تصفیه آب شده است. روند روبه رشد پرداختن به این موضوع در تعدادی از نشریات در ده سال گذشته در شکل ۸ نشان داده شده است. این فناوری بر پایه جذب الکتروسیته یونی است که در آن دو الکتروود شارژشده برای جدا کردن یون‌ها براساس پارشان استفاده می‌شود. الکتروود متخلخل است و احتمالاً از اشکال مختلف کربن (گرافن، کربن فعال و نانولوله‌ها) ساخته شده است.

تلاش برای بهینه‌سازی ساختار سامانه CDI، معماری سلولی، شرایط عملیات و ایجاد اجزای ترکیبی با مواد و سامانه‌های دیگر، به طور مستمر ادامه می‌یابد. وانگ و همکارانش [۲۱] چارچوب‌های آلی-فلزی بر پایه روی را کربونیزه کردند؛ به علت پایداری حرارتی بالای فلز روی، پیشروهای خوبی برای تولید مواد متخلخل با سطح بالا و عملکرد خوبی را با استفاده از الکتروودهای CDI به دست آوردند. لیگاندهای آلی مختلفی نظیر ۲-متیل‌ایمیدازول، بنزن‌دی‌کربوکسیلات و فومارات به ترتیب با Zn برای آماده‌سازی چارچوب‌های آلی-فلزی از قبیل RT-MOF-5، ZIF-8 و Zn-Fumarate که به صورت مستقیم در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کربونیزه شد استفاده شدند. در بین مواد کربن دار آماده شده، فومارات دارای بالاترین سطح  $(2060 \text{ cm}^3/\text{g})$  و حجم حفره  $(96/2 \text{ cm}^3/\text{g})$  دارای

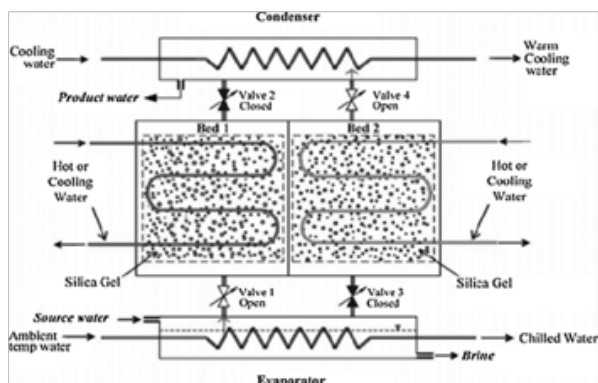


شکل ۹ اسمز روبه جلو

برمی‌خیزد آب سرد از طریق سیم پیچ عبور می‌کند. بنابراین بخار در جاذب‌ها (حالت جذب) جمع می‌شود. بعد از مدتی، آب گرم از طریق سیم پیچ می‌شود تا آب جذب شده در بستر را تبخیر کند و کندانسوری برای کندانس کردن بخار به کار می‌رود و سپس آب آشامیدنی جمع‌آوری می‌شود. شکل ۱۰ روند فرایند نمک‌زدایی جذب به وسیله دو بستر را نشان می‌دهد که در آن بسترها به طور متناوب کار می‌کنند.

الساید و همکارانش [۲۴] از مواد CPO-27 (Ni), MIL-101 (Cr) و ذرات چارچوب‌های آلومینیم (Al) و فومارات آلومینیم (Al) به عنوان مواد جاذب برای بستر در فرایند نمک‌زدایی جذبی استفاده کردند. به دلیل این که چارچوب‌های آلومینیم دارای ویژگی‌های استثنایی از قبیل سطح بالا و حجم منافذ بالایی هستند، چارچوب‌های آلومینیم معرفی شده، محدودیت ظرفیت سیلیکا ژل برای جذب آب را برطرف می‌کنند.

ظرفیت این جاذب‌ها  $0.47 \text{ g H}_2\text{O/g ads}$ ،  $0.53 \text{ g H}_2\text{O/g ads}$  گرم و  $1.47 \text{ g H}_2\text{O/g ads}$  برای CPO-27 (Ni)، آلومینیم فوماراتو



شکل ۱۰ طرح‌واره سامانه جذبی با دو بستر.

استفاده کردند تا چارچوب‌های آلومینیم بر پایه آهن، آلومینیم و مس را به عنوان غشاهایی برای ایجاد غشاهای ماتریس متخلخل تولید کنند. قطبش غلظت داخلی که به دلیل گرادیان غلظتی محلول بین لایه فعال غشا و داخل محلول اتفاق می‌افتد کنترل می‌شود و انتقال جرم افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که C300 دارای بیشترین میزان حل شدن (۹۶٪) در مقایسه با دیگران در آب است که به پایین بودن انرژی کمپلکس پیوند Cu-O (۱۳۳/۹ کیلوژول بر مول) بر می‌گردد. بنابراین، غشا، حاوی نقاط خالی C300 دارای تخلخل و آب دوستی بالا است که منجر به افزایش جریان آب می‌شود.

ذرات UiO-66 به عنوان غشاهای آب دوست در غشاهای TFN مورد استفاده در نمک‌زدایی اسمز روبه جلو، استفاده می‌شود. بررسی‌ها نشان داد که با افزایش مقدار نانوذرات بارگذاری شده، ضخامت غشا افزایش می‌یابد، درحالی که زاویه تماس کاهش می‌یابد. در بارگیری ۰/۱ درصد نانوذرات، جریان آب از  $2/19$  به  $3/33$  LMH/bar، به دلیل زیاد شدن آب دوستی سطح غشا افزایش می‌یابد، اگرچه، عبور نمک تقریباً در همان سطح حفظ شده است. نسبت بارگیری بالای نانوذرات مقدار شار آب را کاهش می‌دهد که این به دلیل ضخامت لایه پلی‌آمید است و باعث افزایش مقاومت در برابر نفوذ می‌شود. همچنین عبور مقدار نمک ثابت می‌ماند که به دلیل اندازه کوچک منافذ UiO-66 است که اجازه عبور یون‌های نمک هیدراته شده سدیم ( $\text{Na}^+$ ) و کلر ( $\text{Cl}^-$ ) را از داخل غشا نمی‌دهد، نتیجه مشابه در مطالعه دیگر نیز گزارش شده است.

### ۳-۳ نمک‌زدایی جذبی (Adsorption Desalination)

در سال ۲۰۰۵، انگ (Ng) و همکارانش، فرایند جدیدی از نمک‌زدایی را ثبت کرد که فناوری جدیدی با انرژی کمتر بود. سامانه نمک‌زدایی شامل دو حلقه است؛ یکی بر اساس تبخیر-جذب و دیگری بر اساس عملیات تراکم - و جذب انجام می‌شود. این دو حلقه به دو یا چند بستر که مواد جذبی از قبیل سیلیکاژل دارند متصل می‌شوند. آب خوراک به واحد تبخیرکننده وارد می‌شود، این واحد در فشار کم کار می‌کند؛ بنابراین آب به سمت بستر جذبی تبخیر می‌شود. هر بستر مبدل حرارتی دارد که آب به داخل آن پمپ می‌شود و ذرات جاذب در داخل آن قرار می‌گیرند. زمانی که بخار از بخارکننده

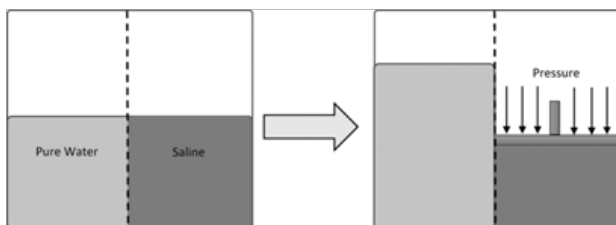


TFN تزریق کردند تا نفوذپذیری آن را اصلاح کنند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار بهینه نانوذرات (۰/۰۵ درصد)، جریان آب تا ۴۴ درصد افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد که اضافه کردن نانوذرات MOFs به محلول آلی، نتایج بهتری نسبت به محلول آبی به دست می‌دهد که به علت مقاومت ایجادشده در برابر مهاجرت MPD در محلول آلی است. نانوذرات به روش سولوترمال تهیه می‌شوند و دارای اندازه ۲۰۰ نانومتر بوده و با غشای با ضخامت ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر سازگار هستند. مساحت سطح بالای نانوذرات MIL-101 (Cr) ۳۲۶۴ مترمربع بر گرم) و ظرفیت جذب آب (۱/۶۷ گرم آب بر گرم جاذب) مسیرهای بالقوه‌ای را برای عبور مولکول‌های آب فراهم می‌کند.

مواد زیستی، آلی بردهای غشای TFN است. پیدا کردن MOFs های مناسب برای نمک‌زدایی، مطالعه خواص فیزیکی آن‌ها و توسعه روش‌های مناسب تمیز کردن غشا می‌تواند پروژه‌های مهمی در تحقیقات آینده باشد. غشای ZIF-8 به‌عنوان جایگزین غشای TFN در اسمز معکوس پیشنهاد شده است. با شبیه‌سازی مشخص شد که غشا با ضخامت مشخص به‌طور کامل جامد بود. یون‌های  $Cl^-$  و  $Na^+$  به دلیل اندازه منافذ گزینش‌پذیر ZIF-8 قادر به نفوذ نیستند. یون‌های سدیم می‌توانند از طریق سطح غشا که منافذ زیادی دارند نفوذ کنند. اما در منافذ ۷۴ آنگستروم متوقف می‌شوند؛ زیرا در این عمق آن‌ها به دهانه‌های کوچک رسیده، درحالی‌که  $Cl^-$  نمی‌تواند به داخل غشا نفوذ کند.

### ۳-۵ غشای چارچوب‌های آلی-فلزی

غشاهای چارچوب‌های آلی-فلزی ممکن است اساس



شکل ۱۱ فرایند اسمز معکوس.

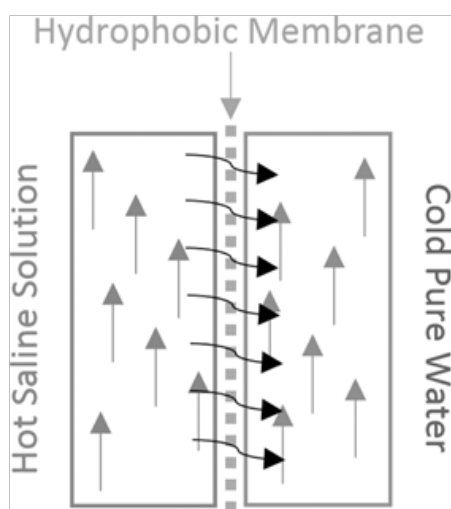
MIL-101(Cr) بود. همان گروه تحقیقاتی در مطالعه دیگری گزارش کردند که CPO-27 (Ni) مناسب است که در دمای تبخیر ۵ درجه سانتی‌گراد و دمای احیای بزرگ‌تر و مساوی ۹۰ درجه سانتی‌گراد اعمال شود. در حالی که دمای مطلوب تبخیر و احیای بهینه آلومینیوم به ترتیب ۲۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد است. در این زمینه، کیم و همکارانش [۲۵]، آنتالپی واجذب و جذب MOF-801 و زئولیت‌های  $13X, MgY^{24}$  را مورد بررسی قرار دادند که برای استفاده از این مواد افزودنی در نمک‌زدایی جذبی کمک می‌کند.

### ۳-۴ اسمز معکوس

اسمز معکوس روشی در خلاف جهت اسمز به جلو است که در آن فشار بیش از اسمز نمکی اعمال می‌شود تا آب از طریق غشای نیمه-تراوا، اما نه یون‌های نمکی، همانطور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، عبور کند. این فرایند تاریخچه نسبتاً طولانی در تصفیه آب دارد و در حال حاضر شایع‌ترین روش نمک‌زدایی است. حدود ۲۰۰۰۰ نمونه در مقیاس‌های بزرگ در سراسر جهان وجود دارد و هر روز تعداد آن‌ها در حال افزایش است. غشا نقش مهمی در فرایند دارد؛ در نتیجه، تلاش‌های زیادی برای بهبود عملکرد و خواص فیزیکی شیمیایی آن انجام شده است. تا ۱۹۸۰ این غشا بیشتر از استات سلولز ساخته می‌شد. زمانی که غشای پلی‌آمید که توسط ورقه‌های پلیمری پشتیبانی می‌شدند اختراع و در صنعت به کار برده شد. در حال حاضر نانوذرات مختلفی به‌عنوان پرکننده‌های داخل غشا برای اهداف مختلف از جمله برای افزایش جریان آب استفاده می‌شوند.

اخیراً ذرات MOFs به‌عنوان جایگزین برای افزودنی‌های سنتی در غشای اسمز معکوس استفاده شده‌اند. کادهوم و همکارانش، استفاده از UiO-66 و MIL-125 را به‌عنوان پرکننده‌ها در غشاهای TFN بررسی کردند. نتایج نشان داد که جریان آب با اضافه کردن ۰/۱۵ درصد وزنی UiO-66، به اندازه ۶۲/۵ لیتر بر مترمربع در ساعت (۷۴/۹ L/m<sup>2</sup>h) افزایش می‌یابد و با افزودن ۰/۳ درصد وزنی از MIL-125، جریان تا ۸۵/۰ L/m<sup>2</sup>h افزایش می‌یابد. افزایش جریان آب به طبیعت آب‌دوستی MOFs مربوط می‌شود که مولکول‌های آب را جذب می‌کند و سطح بالایی که دارند مجاری را برای انتقال آب فراهم می‌کنند. زو و همکارانش نانوذرات MIL-101(Cr) را به داخل غشای

مورد استفاده قرار گیرد و مقاومت کافی را دارد. این غشا به علت خواص مکانیکی و آب دوستی مناسب، سخت تر از MD معمولی است. مشخص شد که سطح داخلی لوله آلومینا دارای غشای چارچوب های آلی-فلزی است ولی سطح بیرونی آن فاقد غشا است. بلورهای چارچوب های آلی-فلزی به دلیل حضور اسیداستیک در مواد شیمیایی به داخل آلومینا نفوذ کرده اند آلومینا به عنوان منبع آلومینیوم برای تشکیل چارچوب های آلی-فلزی منتشر شده است. همچنین با استفاده از نیترات آلومینیوم به عنوان ماده خام آلومینیوم، بلورهای همگن تر و بهتری نسبت به استیل استونات آلومینیوم به علت بالا بودن حلالیت آن در آب، به دست می آید. در نتیجه، لایه چارچوب های آلی-فلزی ساخته شده از نیترات آلومینیوم به خوبی همگن و منظم می شود. با این وجود، پس از استفاده از مواد خام آب گریز، متوجه شدند که غشائی که از نیترات آلومینیوم رشد می کند، دارای نشتی است. زیرا که رشته های ابریشم، مانند روی غشا سختی کمتری دارند. برعکس، غشاهای ساخته شده از آلومینیوم استیل استونات عملکرد بهتری داشته و به ترتیب مقدار جریان آب ۶/۲ لیتر در مترمربع و درصد حذف نمک به مقدار ۹۹/۹ درصد می رسد.



شکل ۱۲ سامانه تبخیر غشایی.

توسعه غشاهای TFC پیشرفته باشند. لیو و همکارانش غشای فیلم نازک UiO-66 (با ضخامت ۲ میکرومتر) را بر روی لایه آلومینای الیاف توخالی با استفاده از روش سولو ترمال تولید کردند که برای نمک زدایی استفاده شد. نتایج نشان داد که یون های چندظرفیتی را بهتر جذب می کند و سرعت عبور بالایی دارد. گزینش پذیری UiO-66 براساس قطر حفرات آن تقریباً ۶/۰ آنگستروم و بزرگ تر از قطر مولکول آب (۲/۷۶ آنگستروم) است. بنابراین مولکول آب به راحتی عبور می کند. در صورتی که یون های هیدراته دیگر مثل ( $\text{Na}^+ = 7/16$ ,  $\text{Cl}^- = 6/64$ ,  $\text{K}^+ = 6/62$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 8/24$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 8/56$ ,  $\text{Al}^{3+} = 9/50$ ) عبور نمی کنند زیرا مولکول آب کوچک تر است. پایداری بالا در آب اساس کاربردهای نمک زدایی است. بررسی ها نشان داد که اندازه حفرات UiO-66 کمتر از یون های تک ظرفیتی است. بازدارندگی یون های  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  به ترتیب ۴۷/۰ و ۴۵/۷ درصد بود.

### ۳-۶ تقطیر غشایی (Membrane Distillation)

تقطیر غشایی (MD) روش نمک زدایی حرارتی است که در آن دو جریان آب، گرم (نمکی) و سرد (آب خالص)، در کنار یکدیگر قرار می گیرند و با غشای آب دوست جدا می شوند. تفاوت دما باعث اختلاف فشار جزئی می شود و بخار را از طرف گرم به سمت سرد از طریق غشا هدایت می کند. در این جا، آب گریزی غشا یکی از ویژگی های کلیدی برای اجرای فرایند است. بنابراین غشا مرطوب نمی شود و تنها بخار را به سمت سرد منتقل می کند (شکل ۱۲).

زو (Zu) و چونگ (Chung) لایه ای از بستر آلومینا را با غشای چارچوب های آلی-فلزی (NH-MIL-53) اصلاح کردند تا بتوانند آب دریا را توسط MD نمک زدایی کنند. گزینش پذیری این نوع چارچوب های آلی-فلزی به ساختار آن ها بستگی دارد. لایه بستر آلومینیوم در چارچوب های آلی-فلزی، رشد نانوذرات را امکان پذیر می سازد. علاوه بر این، گروه آمینه با پرفلوئورو اکتانویل کلرید (Perfluorooctanoyl Chloride) واکنش نشان داد که انرژی سطح را کاهش می دهد و باعث افزایش آب گریزی می شود. با کنترل نسبت چارچوب های آلی-فلزی، زیری غشا را می توان پیش بینی کرد. غشای سنتز شده می تواند برای تقطیر غشای خلأ (Vacuum Membrane Distillation (VMD))

## ۴ انواع غشاهای دیگر چارچوب‌های آلی-فلزی برای تصفیه آب ۴-۱ نانو غربالگری

نانو غربالگری برای حذف یون‌های چندظرفیتی مخصوصاً یون‌های با اندازه ۵۰ آنگستروم استفاده می‌شود. سوری باس و همکارانش نانوذرات ZIF-8، MIL-101 (Cr) و MIL-53 (Al)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (Al) (متانول (MeOH) داخل غشای TFN و در حلال‌های آلی (تتراهیدروفوران (THF)) پر کردند. نتایج نشان داد که MIL-101 (Cr) بالاترین افزایش را در جریان دارد. نتایج بهتری که برای غشای MIL-101 حاصل شد به دلایل زیر است: (۱) اندازه منافذ، سطح و جذب آب باعث می‌شود که انتقال آب داخل غشا تسهیل شود. (۲) برهم‌کنش‌های قوی بین ذرات و گروه‌های عاملی از قبیل کربوکسیلیک‌ها و آمیدها. با افزایش ۰/۴ درصد از MIL-101 تراوایی غشا برای محلول خوراک متانول/PS از مقدار ۱/۵ الی ۳/۹ Lm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> و میزان تراوایی برای THF/PS از ۱/۷ الی ۱۱/۱ Lm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> افزایش نشان می‌دهد که این افزایش برای THF احتمالاً ناشی از گرانبویایی، ثابت دی‌الکتریک و آب‌دوستی است که ممکن است باعث افزایش نفوذپذیری شود. DMF به دلیل توانایی حذف اجزای PAهای استفاده نشده (به دلیل حل شدن راحت تر PA در DMF) شناسایی و استفاده شد. ماو همکارانش NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) و NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Cr) را به غشای NF کیتوسان-پلیمر برای بهبود عملکرد نمک‌زدایی اضافه کردند. غشا دارای بار مثبت، ترکیبات MgCl<sub>2</sub> و CaCl<sub>2</sub> را به ترتیب ۹۳/۰ و ۸۶/۵ درصد می‌تواند حذف کند. در حالی که نمک‌های سدیم مثل NaCl و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به درستی حذف نمی‌شوند. دو دلیل برای این رفتار مورد بحث قرار گرفته است، یکی اندازه بزرگ‌تر یون‌های هیدراته Mg<sup>2+</sup> و Ca<sup>2+</sup> نسبت به Na<sup>+</sup> است. دوم بار مثبت غشا به علت وجود گروه آمین است، که منجر به حذف بیشتر یون‌های دو ظرفیتی نسبت به یون‌های یک ظرفیتی می‌شود. از سوی دیگر یون SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> نسبت به کلر کمتر رد می‌شود. دلیل، این است که یون سولفات، دو بار منفی دارد؛ در صورتی که یون کلر دارای یک بار منفی است. به این ترتیب توسط غشای مثبت بیشتر جذب می‌شود.

غشای هیبرید پلی‌سدیم ۴-استایرن سولفونات (Poly (Sodium 4-Styrene Sulfonate) (PSS)) با نانوذرات ZIF-

۸ و بستر آلومینای الیافی سنتز شد تا رنگ آبی متیل را از آب جدا کند. غشا اولین بار توسط معرف‌های اتصال‌دهنده سیلان به کار گرفته شد تا از طریق واکنش اسیدی-بازی گروه آمینو با گروه اسید سولفونیک پلی‌سدیم ۴-استایرن سولفونات پیوند دهند. رشد ذرات ZIF-8 در پلیمر پلی‌سدیم ۴-استایرن-سولفونات توزیع یک‌دست و یکنواخت را باعث می‌شود و به وسیله مواد پیش‌رونده کنترل می‌شود.

یافته‌ها نشان داد که با افزایش غلظت نیترات روی، سختی افزایش می‌یابد. در نتیجه، غشا متراکم‌تر می‌شود. همچنین، هنگامی که غشا تنها بر روی سطح بیرونی تولید شود، زبری آن از ۵۵/۹ به ۱۴۵ نانومتر و تعداد لایه‌ها به علت رشد ذرات ZIF-8 دو تا چهار برابر افزایش می‌یابد. عملکرد غشا بسته به تعداد لایه‌ها تغییر می‌کند. مشخص شد که بدنه سرامیکی (بدون پوشش) با جریان آب ۳۰/۴ درصد و ۸۶۶ لیتر در مترمکعب مگاپاسکال باعث حذف رنگ می‌شود. با پوشش یک لایه غشاء از ZIF-8/PSS، حذف به ۸۵/۳ درصد افزایش یافت و بعد از این که هفت لایه پوشش داده شد حذف به ۹۹/۴ درصد رسید. با این حال، وقتی پوشش، هفت لایه می‌شود، غشا متراکم‌تر شده و شار تا ۹۲ L/m<sup>2</sup>hMPa کاهش می‌یابد. برای آزمون پایداری عملکرد به مدت ۲۰ ساعت لایه‌های بهینه پوشش (چهار لایه) غشا استفاده شد که حذف ۹۷/۴ درصد با جریان ۲۳۰ L/m<sup>2</sup>hMPa آب مشاهده شد. همچنین، با افزایش غلظت نیترات روی و PSS، حذف افزایش یافت ولی شار آب کاهش پیدا کرد. علاوه بر این، در غلظت‌های بالاتر از ۰/۳ درصد PSS، کارایی جداسازی کاهش پیدا کرد. غلظت بالا ممکن است زنجیره‌های PSS را کاهش دهد، که منجر به نشسته شدن ذرات ZIF-8 و ترک‌های کوچک در غشا می‌شود که اثر منفی روی حذف دارد.

غشای مشابهی بر روی لایه پلی‌اکریل نیتریل توسط ژانگ و همکارانش [۲۶] تهیه شد تا رنگ‌های آبی متیل، قرمز کنگو، اسیدفوکسین و متیل نارنجی را از آب جدا کنند. برهم‌کنش بین SO<sub>3</sub><sup>-</sup> از PSS و یون Zn<sup>2+</sup> باعث تغییر طبیعت ZIF-8 از آب‌گریزی تا آب‌دوستی می‌شود. برای غشای سه لایه، رنگ‌ها به ترتیب آبی متیل <قرمز کنگو < اسید فوکسین < بنفش بلور < متیل نارنجی حذف می‌شوند. غشای ماتریس مخلوط چارچوب‌های آلی-فلزی در نانوفیلتر تصفیه یونی لیتیوم از آب نمک به کار

A100 و C300 افزایش یافته است. بین و همکارانش [۲۷] نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  (۱۰۰ نانومتر) با غشای سرامیکی فرایالایش به منظور جذب یون  $\text{Pb (II)}$  از فاضلاب مورد استفاده قرار دادند. نانوذرات توسط روش سولوترمال میکروویو تهیه شد که در آن ذرات تشکیل شده در زمان بسیار کوتاه (۳ دقیقه) و سپس در غلظت ۰/۱ گرم در لیتر با محلول خوراکی حاوی ۳۰ میلی گرم در لیتر نیترات سرب مخلوط شدند. کل مخلوط از طریق غشاهای سرامیکی، پمپ شده و بازیافت می شود؛ در نتیجه چارچوب‌های آلی-فلزی به غشا متصل شده، غلظت یون سرب کاهش می یابد. در شرایط فشار غشا-ترانس (TMP) ۰/۱۵ مگاپاسکال (MPa)، سرعت جریان-مقطعی (Cross-Flow Velocity) ۴/۰ متر در ثانیه و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد، بالاترین سرعت حذف ۶۱/۴ درصد به دست آمد.

TMP بالا به معنی شار نفوذ زیاد است تا به نقطه مطلوب برسد و سپس شار کاهش می یابد؛ به دلیل این که فشار اعمال شده روی نانوذرات به دور از سطح غشا و خوشه‌های بزرگ است. همچنین، فشار بسیار بالا اجازه می دهد تا محلول را با حلال انتقال دهد و حذف را کاهش دهد و CFV بالا به معنی افزایش آشفستگی و انتقال جرم است. با این حال، افزایش CFV، TMP کمتر که موجب تغییر و بی ثباتی جریان می شود. به عنوان مثال، ذرات بزرگ نمی توانند حذف شوند و یک روی غشا ریزش می کند. جذب آن با افزایش CFV و کاهش TMP افزایش می یابد؛ با داشتن گروه  $\text{NH}_2$  در نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی، دو فضای خالی الکترون برای جذب یون‌های  $\text{Pb (II)}$  در دسترس قرار می گیرد. به ترتیب در دما و pH بهینه  $35^\circ\text{C}$  و ۶/۱ نتایج به بیشینه مقدار رسید. افزایش دما منجر به کاهش گرانیروی شد. در نتیجه، جریان آب و اثربخشی آن افزایش یافت. از این رو افزایش فشار اسمتیک باعث کاهش حذف و جریان (شار) می شود. افزایش pH از ۲/۳ به ۶/۱ باعث افزایش شار تا ۱۵۰٪ و اثر مثبت روی حذف یون‌ها می گذارد. باین حال، زمانی که pH تا ۷ افزایش یابد، شار کاهش می یابد که علت آن به وجود آمدن رسوبات  $\text{Pb (OH)}^+$  و  $\text{Pb (OH)}_2$  است. همچنین، بالاترین مقدار بهینه در pH برابر ۶/۱ به دست آمد و بعد از این کاهش می یابد. این کاهش مربوط به کاهش پتانسیل زتا است. از آنجایی که ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل وجود

برده شد که پلی استایرن سولفونات (PSSU) به غشای فیلم HKUST-1 با بستر غشای اکسید آلومینای آندی شده جاسازی شد. انتخاب عالی پلیمر و چارچوب‌های آلی-فلزی بیشترین ضریب گزینش پذیری را نشان داد؛ در حالی که نسبت جدایی لیتیم از مخلوط‌های دوتایی آن از  $\text{K}^+$ ،  $\text{Na}^+$  و  $\text{Mg}^{2+}$  به ترتیب ۳۵، ۶۷ و ۱۸۱۵ بود. این ساختار، ویژگی‌های پلیمر و چارچوب‌های آلی-فلزی را به خوبی ترکیب می کند، از این رو، گزینش پذیری بالا، فرایند ساده تر و غشای اصلاح شده سنتز شد، که در آن PSSU به گروه‌های سولفونات اضافه شد تا حرکت یون‌ها را بهینه کند. ابتدا با تهیه فیلم نازک هیدروکسید مس با بار مثبت بالا که بعداً به HKUST-1 تغییر نام یافت، PSSU به علت بار منفی زیاد پلیمر به آن متصل شد. تفاوت در بار منجر به جذب بالا بین MOF و لایه‌های پلیمری شد و در جایگزینی سدیم از PSSU نمک سدیم (مواد اولیه PSSU) با یون‌های مس کمک کرد. بارگذاری مختلف PSSU در فیلم HKUST-1، مشخص شد که ۶/۷٪ بالاترین جداسازی را برای یون لیتیم دارد و پنج برابر بیشتر از غشای HKUST-1 ساده است، اگرچه سطح و اندازه منافذ، در مقایسه با غشای اصلاح نشده، به ترتیب از ۱۳۷۰ مترمربع بر گرم و ۰/۶۷ نانومتر به ۱۲۱۳ مترمربع و ۰/۶۲ نانومتر کاهش یافته است. در بارگذاری‌های بالاتر، ترک، تشکیل شده که باعث کاهش گزینش پذیری می شود.

#### ۴-۲ فرایالایش (UltraFiltration)

ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی A100، F300 و C300 محلول در آب را به داخل غشای فرایالایش وارد کردند که دکستران را از آب جدا کند. مزایای استفاده از این چارچوب‌های آلی-فلزی ارزان بودن، راحتی حذف بدون استفاده از مواد شیمیایی، سنتز آسان و بدون آلودگی‌های محیط زیستی است. مشخص شد که  $0/6 \pm$  ۲۴ درصد از کل F300 در آب حل نمی شود و در ساختار غشا باقی می ماند؛ در حالی که مقدار کمتر A100 و C300،  $0/6 \pm 0/4$  و  $3/8 \pm 0/4$  درصد در غشای ماتریس مخلوط شناسایی شد. در اینجا، غشاهای با چارچوب‌های آلی-فلزی کمتر، نفوذپذیری بالاتری داشتند. نتایج نشان داد که تقریباً حذف یون‌ها در تمام موارد مشابه است. زمانی که شار آب از  $164 \text{ L/m}^2 \text{ hbar}$  برای غشای ساده و به ۱۸۲، ۲۳۰ و  $261 \text{ L/m}^2 \text{ hbar}$  به ترتیب برای غشاهای با F300،

را بر روی غشاهای الیاف توخالی PVDF پوشش دادند تا بتوانند رنگ رودامین B را از آب استخراج کنند. همان طوری که ملاحظه شد، مسدود کردن منافذ، سختی زنجیره پلیمرها، پایداری کم، چسبندگی ضعیف و ترک و فاصله بین رابط‌ها، مشکلات معمول مشترک غشاهای ماتریس مخلوط پلیمرها/چارچوب‌های آلی-فلزی هستند. لایه‌های ژلاتین به عنوان بستری برای رشد ذرات ZIF-8 که در تولید غشاهای پایدار استفاده می‌شوند هستند. غشای ZIF-8 تولیدشده دارای ۲ میلی‌متر ضخامت، همگن، پایدار، بادوام و متراکم است. غشایی تواند بر روی قسمت داخلی یا بیرونی الیاف توخالی رشد کند و دارای خروجی  $137 \text{ L/m}^2 \text{ barh}$  با بازده حذف رنگ ۹۷/۵٪ باشد. سنتز فیلم در هر دو طرف توسط روش فیلتر کردن نسبت ژلاتین/نانولایه‌های هیدروکسیدرویی توسط پودر توخالی پلی‌وینیلیدین فلورید (PolyVinylidene Fluoride) کنترل می‌شود. هنگامی که مخلوط در فضای توخالی پمپ شده و به خارج منتقل می‌شود، فیلم در سمت داخلی شکل می‌گیرد. در حالی که وقتی مخلوط از خارج به فضای توخالی منتقل می‌شود. به دلیل ایجاد خلأ در داخل الیاف، فیلم تولیدشده در طرف بیرونی تشکیل می‌شود. باید توجه شود که محلول آبی ۲/۵٪ گلوئارالدئید (Glutaraldehyde) برای عبور از الیاف استفاده می‌شود و اتصال عرضی با فیلم ایجاد می‌کند. استفاده از ZIF-8 فیلم بدون ژلاتین، فیلم منقطع را تولید می‌کند. در حالی که در ژلاتین زیاد، ذرات ZIF-8 در ژلاتین پراکنده می‌شوند. با این حال، در طول سنتز غشا، مشاهده شد که افزایش زمان جداسازی مخلوط، منجر به فیلم نازک‌تر می‌شود؛ در این تحقیق زمان ۳۰ دقیقه برای مخلوط‌هایی با نسبت ۱۰۰:۲ ژلاتین:ZHN مقدار بهینه گزارش شده است.

## ۵ نتیجه‌گیری

در این بررسی در مورد استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی در برنامه‌های آب‌بندی و جداسازی آب تمرکز کردیم. این گزارش، سه حوزه را پوشش می‌دهد: روش‌های آماده‌سازی و تهیه غشای چارچوب‌های آلی-فلزی، کاربردهای غشاهای چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان نمک‌زدایی و استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی در سایر فرایندهای تصفیه. همان‌طور که در مقالات علمی آمده است، نشان می‌دهد که چارچوب‌های

گروه‌های عاملی  $\text{NH}_2^-$  ذرات دارای بار منفی شده بودند، افزایش pH منجر به افزایش منفی سطح غشا شد که باعث کاهش تعامل بین یون‌های Pb و چارچوب‌های آلی-فلزی شد.

## ۳-۴ ریزپالایش

حتی در مقیاس بزرگ، چارچوب‌های آلی-فلزی برای بهبود عملکرد غشا مورد استفاده قرار گرفتند. رجب و همکارانش [۲۸] هورمون پروژسترون (PGS) را از آب به وسیله پلی‌تترافلورو اتیلن (PTFE) غشایی که با ZIF-8 پر شده بود، جدا کردند.

غشای چارچوب‌های آلی-فلزی بهبود ۴۰٪ ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و آب خروجی در مقایسه با غشای ساده دو برابر شده است. با اضافه کردن ۱۰٪ ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی به غشای PTFE، سطح تراکم و نفوذپذیری به ترتیب از ۰/۸۹۵ تا ۰/۹۹۳ کیلوگرم بر متر مکعب و از  $2/93 \times 10^4$  تا  $5/48 \times 10^4$  افزایش یافته است. بهبود در شار آب به دلایل زیر است. اول، ماهیت آب‌دوستی ZIF-8 ممکن است بر نفوذ پذیری اثر بگذارد با کاهش اصطکاک بین آب و حفرات داخلی ذرات تأثیر بگذارد؛ در نتیجه اجازه می‌دهد آب به سرعت نفوذ کند. دوم اندازه حفرات با افزودن ذرات افزایش یافته است و منجر به کاهش مقاومت غشا می‌شود. اخیراً گروه N-H در ساختار بلوری ذرات می‌تواند پیوندهای هیدروژنی با اکسیژن آب ایجاد کنند که آب‌دوستی را افزایش می‌دهد. پس از ۲۴ ساعت، میزان حذف به ۱۰۰٪ رسید و چارچوب‌های آلی-فلزی به خوبی متصل شدند. مشخص شد که میزان سرعت جذب ((Progesterone Hormone) PGS)) با پر کردن ZIF-8 روی غشا افزایش می‌یابد. با این حال، مقدار جذب با هم‌زدن به دلیل غوطه‌ور شدن و به خاطر اینکه بیشتر در معرض غشا قرار می‌گیرد، افزایش می‌یابد. غشا توسط استون و PEG-400 برای دفع PGS بازیابی شد. انتخاب این حلال‌ها براساس مقدار حلالیت PGS در آن‌ها بوده است. علاوه بر این وجود هیدروژن، PGS را به سمت حلال منتقل کرد. مشخص شد که PEG-400 غشا را بهتر از استون حل کرد و بعد از یک دوره بازسازی، بازده به ۹۵٪ رسید. با این وجود، پس از بازسازی، حدود ۹۰٪ توانایی غشای به دست آورد. جوو همکارانش [۲۹] فیلم نازکی از ZIF-8

مورد استفاده قرار می‌گیرند. غشاهای چارچوب‌های آلی-فلزی در مقایسه با سایر غشاهای نانوکامپوزیتی می‌توانند به‌طور کاملاً یکنواخت طراحی و مهندسی شوند، این متغیرها برای طراحی شامل بستر لایه و ضخامت لایه فعال، روش خاص ساخت، زمان و فشار آزمایش عملکرد و شرایط عملیاتی است. در نتیجه، رشد سریع برنامه‌های کاربردی چارچوب‌های آلی-فلزی در فرایندهای مختلف تصفیه آب پیش‌بینی می‌شود و انواع جدید چارچوب‌های آلی-فلزی سنتزی می‌توانند عملکرد غشا را افزایش دهند.

آلی-فلزی می‌توانند باعث افزایش عملکردهای قابل توجهی شوند. چارچوب‌های آلی-فلزی UiO-66 و ZIF-8 به ترتیب از ۱،۴ - بنزن‌دی‌کربوکسیلیک (۱،۴ - Benzenedicarboxylate(BDC)) و ۲-متیل‌ایمیدازولیت ((Methylimidazolate(MeIM - 2)) که نقش ارتباط‌دهنده را دارند ساخته می‌شوند که بیشترین استفاده این چارچوب‌های آلی-فلزی برای کاربردهای آب است زیرا در آب پایدار بوده، آب‌دوست هستند. این ارتباط‌دهنده‌ها ارزان هستند و خواص فیزیکی شیمیایی خوبی در چارچوب‌های آلی-فلزی نشان می‌دهند، به‌طوری که برای سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی مختلف

## مراجع

1. Kumm M., Ward P. J., de Moel H., Varis O., Is Physical Water Scarcity a New Phenomenon? Global Assessment of Water Shortage Over the Last Two Millennia, *Environ. Res. Lett.*, 5,1–10, **2010**.
2. Hua B., Xiong H., Kadhom M., Wang L., Zhu G., Yang J., Cunningham G., Deng B., Physico-Chemical Processes, *Water Environ. Res.*, 89, 974–1028, **2017**.
3. Cadotte J., Interfacially Synthesized Reverse Osmosis Membrane. U.S. Patent, 4277344, **1981**.
4. Dong H., Zhao L., Zhang L., Chen H., Gao C., Winston Ho W.S., High-flux Reverse Osmosis Membranes in Corporate with NaY Zeolite Nanoparticles for Brackish Water Desalination, *J. Membr. Sci.*, 476,373–383, **2015**.
5. Kadhom M., Yin J., Deng B., A Thin Film Nanocomposite Membrane with MCM-41 Silica Nanoparticles for Brackish Water Purification, *Membranes*, 6,1–12, **2016**.
6. Emadzadeh D., Lau W.J., Matsuura T., Ismail A.F., Rahbari-Sisakht M., Synthesis and Characterization of Thin Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane with Hydrophilic Nanocomposite Support to Reduce Internal Concentration Polarization, *J. Membr. Sci.*, 449,74–85, **2014**.
7. Li W., Zhang Y., Li Q., Zhang G., Metal-organic Framework Composite Membranes: Synthesis and Separation Applications, *Chem. Eng. Sci.* 135, 232–257, **2015**.
8. Farha O.K., Eryazici I., Jeong N.C., Hauser B.G., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Nguyen S.T., Yazaydin A.Ö., Hupp J.T., Metal-organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: is the Sky the Limit? *J. Am. Chem. Soc.* 134, 15016–15021, **2012**.
9. Furukawa H., Go Y.B., Ko N., Park Y.K., Uribe-Romo F.J., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M., Isoreticular Expansion of Metal-organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals, *Inorg. Chem.* 50, 9147–9152, **2011**.
10. Liu Q., Wang N., Caro J., Huang A., Bio-inspired Polydopamine: a Versatile and Powerful Platform for Covalent Synthesis of Molecular Sieve Membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, 135,17679–17682, **2013**.
11. Venna S. R., Carreon M.A., Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *J. Am. Chem. Soc.*, 132,76–78, **2010**.
12. Pan Y., Wang B., Pan Z., Synthesis of Ceramic Hollow Fiber Supported Zeolitic 4-Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Membranes with High Hydrogen Permeability, *J. Membr. Sci.*, 421, 292–298, **2012**.
13. Zhang X., Liu Y., Kong L., Liu H., Qiu J., Han W., Weng L.T., Yeung K.L., Zhu W., A Simple and Scalable Method for Preparing Low-defect ZIF-8 Tubular Membranes, *J. Mater. Chem., A* 1,10635–10638, **2013**.
14. Guerrero V., Yoo Y., McCarthy M.C., Jeong H.-K., HKUST-1 Membranes on Porous Supports Using Secondary Growth, *J. Mater. Chem.*, 20,3938–3943, **2010**.
15. Mao Y., Cao W., Li J., Liu Y., Ying Y., Suna L., Peng X., Enhanced Gas Separation Through Well-intergrown MOF Membranes: Seed Morphology and Crystal Growth Effects, *J. Mater. Chem. A*, 1,11711–11716, **2013**.
16. Nan J., Dong X., Wang W., Jin W., Xu N., Step-by-step Seeding Procedure for Preparing HKUST-1 Membrane on Porous R-alumina Support, *Langmuir*, 27,4309–4312, **2011**.
17. Zornoza B., Martinez-Joaristi A., Serra-Crespo P., Tellez C., Coronas J., Gascon J., Kapteijn F., Functionalized Flexible MOFs as Fillers in Mixed Matrix Membranes for Highly Selective Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> at Elevated Pressures, *Chem. Commun.*, 47,9522–9524, **2011**.
18. Ma D., Peh S. B., Han G., Chen S.B., Thin-film Nanocomposite (TFN) Membranes Incorporated with Super-hydrophilic Metal-organic Framework (MOF) UiO-66: Toward Enhancement of Water Flux and Salt Rejection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9,7523–7534, **2017**.
19. Sorribas S., Gorgojo P., Tellez C., Coronas J., Livingston A.G., High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal-organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration, *J. Am. Chem. Soc.*, 135,15201–15208, **2013**.
20. Wu M., Ye H., Zhao F., Zeng B., High-quality Metal-organic Framework zif-8 Membrane Supported on Electrodeposited zno/2-methylimidazole Nanocomposite: Efficient Adsorbent for the Enrichment of Acidic Drugs, *Sci. Rep.*, 7,1–9, **2017**.
21. Wang M., Xu X., Liu Y., Li Y., Lu T., Pan L., From Metal-Organic Frameworks to Porous Carbons: a Promising Strategy to Prepare High-performance Electrode Materials for Capacitive Deionization, *Carbon*, 108,433–439, **2016**.
22. Cath T. Y., Childress A.E., Elimelech M., Forward Osmosis: Principles, Applications, and Recent Developments, *J. Membr. Sci.*, 281,70–87, **2006**.
23. Lee J.Y., She Q., Huo F., Tang C.Y., Metal-organic Framework-based Porous Matrix Membranes for Improving Mass

- Transfer in Forward Osmosis Membranes, *J. Membr. Sci.*, 492, 392–399, 2015.
24. Elsayed E., AL-Dadah R., Mahmoud S., Anderson P.A., Elsayed A., Yousef P.G., CPO-27(Ni), Aluminium Fumarate and MIL-101(Cr) MOF Materials for Adsorption Water Desalination, *Desalination*, 406, 25–36, **2017**.
25. Kim H., Cho H.J., Narayanan S., Yang S., Furukawa H., Schiffres S., Li X., Zhang Y.-B., Jiang J., Yaghi O.M., Wang E.N., Characterization of Adsorption Enthalpy of Novel Water-stable Zeolites and Metal-organic Frameworks, *Sci. Rep.*, 6, 1–8, **2016**.
26. Zhang R., Ji S., Wang N., Wang L., Zhang G., Li J.R., Coordination-driven in Situ Self-assembly Strategy for the Preparation of Metal-organic Framework Hybrid Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 9775–9779, **2014**.
27. Yin N., Wang K., Wang L., Li Z., Amino-functionalized MOFs Combining Ceramic Membrane Ultrafiltration for Pb(II) Removal, *Chem. Eng. J.*, 306, 619–628, **2016**.
28. Ragab D., Gomaa H.G., Sabouni R., Salem M., Ren M., Zhu J., Micropollutants Removal from Water using Microfiltration Membrane Modified with ZIF-8 metal Organic Frameworks (MOFs), *Chem. Eng. J.*, 300, 273–279, **2016**.
29. Guo Y., Wang X., Hu P., Peng X., ZIF-8 Coated Polyvinylidene fluoride (PVDF) Hollow Fiber for Highly Efficient Separation of Small Dye Molecules, *Appl. Mater. Today*, 5, 103–110, **2016**.



## واژه‌های کلیدی:

ماده لیزکننده  
ماده ضدچسبندگی  
افزودنی‌های پلیمری  
صنایع بسته‌بندی

# مروری بر مواد ضدچسبندگی و کاهنده اصطکاک در پلیمرها

زهره طاهرخانی\*، امید شجاعی

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی

## چکیده ...

امروزه، فیلم‌های پلیمری و به ویژه پلی‌الفینی به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای بسته‌بندی استفاده می‌شوند. اما معضل چسبندگی و ضریب اصطکاک بالای این فیلم‌ها، محدودیت‌هایی را در زمان تولید، بسته‌بندی و استفاده از مواد پلی‌الفینی ایجاد می‌کند. به‌منظور برطرف کردن این مشکلات، از مواد افزودنی ضدچسبندگی/لیزکننده در فیلم‌های پلی‌الفینی در طول فرایند استفاده می‌شود تا مشخصات سطح این فیلم‌ها اصلاح شود. در مقاله مروری حاضر، این مواد افزودنی و انواع مختلف آن‌ها معرفی شده و سازوکار عملکرد آن‌ها بیان می‌شود. همچنین، عوامل موثر بر عملکرد و انتخاب ماده لیزکننده یا ضدچسبندگی مناسب ارائه می‌شود. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که نوع و مقدار پلیمر و ماده افزودنی، دمای فرایند و محیط، ضخامت فیلم و حضور سایر مواد افزودنی از عوامل مهم و تأثیرگذار بر عملکرد و انتخاب عامل افزودنی مناسب هستند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:  
ztaherkhani@gmail.com

## ۱ مقدمه

امروزه پلیمرهای پلی الفینی به دلیل ویژگی‌هایی مانند خواص مکانیکی، قابلیت فرایند شدن، غیرسمی بودن و حمل و نقل آسان کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف و به ویژه صنایع بسته بندی محصولات غذایی پیدا کرده‌اند. با این حال مسئله ضریب اصطکاک (CoF: Coefficient of Friction) بالا و چسبندگی سطحی این فیلم‌ها باعث ایجاد مشکلاتی حین کاربرد آن‌ها در صنایع شده است [۱]. چسبندگی سطحی یکی از مشکلات است که تولیدکنندگان فیلم‌ها، به ویژه در حین باز کردن یا بسته بندی با آن روبرو هستند. همچنین CoF بالا در هنگام تولید یا استفاده از این پلیمرها در کاربرد نهایی، باعث حرکت نامناسب فیلم تولیدی بر روی غلتک‌های هدایت کننده، جمع کننده و در نتیجه سایش قطعات، اختلاف ضخامت و چروک شدن غلتک‌های تولیدی می شود [۲-۴]. در این شرایط حضور مواد افزودنی ضدچسبندگی/لیزکننده به منظور تسهیل حرکت فیلم‌های پلی الفینی و جلوگیری از چسبیدن آن‌ها ضروری است. مواد افزودنی لیزکننده بر نحوه حرکت افقی فیلم بر روی خود و سطوح دیگر تأثیر می گذارد و کاهش ضریب اصطکاک (CoF) فیلم به فیلم را به دنبال دارد. در حالی که چسبندگی، تمایل لایه‌های مجاور فیلم به جذب شدن عمودی به یکدیگر است [۵].

مواد ضدچسبندگی/لیزکننده مختلفی برای کنترل چسبندگی و لیزشدگی فیلم استفاده می شوند و به طور کلی، مواد افزودنی معدنی با افزایش سختی سطح، تمایل به چسبندگی را کاهش می دهند و آمیدهای اسید چرب نیز برای اصلاح لیزشدگی فیلم‌ها افزوده می شوند. افزودن مقادیر صحیح از عوامل لیزکننده و ضدچسبندگی تعادلی بین خواص چسبندگی و اصطکاک مورد نیاز فراهم می آورد [۶].

هدف از این پژوهش معرفی و مروری بر مواد افزودنی لیزکننده و ضدچسبندگی، انواع آن‌ها و همچنین کاربرد آن‌ها در فیلم‌های پلیمری است. به این منظور، در ابتدا، مواد افزودنی لیزکننده و ضدچسبندگی معرفی شده و انواع متفاوت آن‌ها با ذکر مشخصات در کاربردهای مختلف مورد بررسی قرار می گیرد. در ادامه، عامل‌های موثر در انتخاب عامل لیزکننده یا عامل ضدچسبندگی مناسب و تأثیر آن بر بازده عملکرد ماده افزودنی بر اساس مطالعات پیشین جمع بندی می شود. در این مطالعه

همچنین سازوکار عملکرد مواد افزودنی در کاهش نیروی چسبندگی بررسی می شود.

## ۲ مواد افزودنی لیزکننده

ضریب اصطکاک بالا یکی از خصوصیات سطح فیلم‌های پلی الفینی است که منجر به چسبیدن فیلم‌ها به یکدیگر و سایر سطوح فلزی می شود. مواد لیزکننده در فیلم‌های پلی الفینی، به صورت مواد کاهنده اصطکاک تعریف می شوند که به فیلم اجازه می دهند بتوانند روی لایه دیگر فیلم یا سطوح ماشین در تجهیزات ساخت و بسته بندی حرکت کنند. برای دستیابی به لغزش رضایت بخش، پلیمرها نیاز به حضور مواد افزودنی لیزکننده دارند. به طور کلی، مواد افزودنی لیزکننده به دو گروه مواد لیزکننده مهاجر و غیرمهاجر تقسیم بندی می شوند [۳، ۷].

### ۲-۱ مواد افزودنی لیزکننده مهاجر

مواد افزودنی لیزکننده مهاجر، پرمصرف ترین گروه مواد لیزکننده مورد استفاده هستند. این مواد اغلب بر پایه آمید اسیدهای چرب هستند. مواد افزودنی در ماتریس پلیمری به صورت همگن پراکنده می شوند و در زمان خنک شدن محصول، به دلیل کاهش حلالیت و ناسازگاری با پلیمر به سطح آن مهاجرت کرده و CoF را کاهش می دهند. تأثیر عوامل لیزکننده مهاجر در کاهش CoF به سه دسته لیزکنندگی کم، متوسط و زیاد طبقه بندی شده است. فیلم‌های با لیزکنندگی کم دارای CoF در محدوده ۰/۵-۰/۸ هستند که متناظر با حضور ۴۰۰-۱۰۰ ppm ماده لیزکننده در فیلم است. فیلم‌های با لیزکنندگی متوسط، ضریب اصطکاک ۰/۲-۰/۴ (با عامل لیزکننده ۵۰۰-۶۰۰) و فیلم‌های با لیزکنندگی زیاد، ضریب اصطکاک ۰/۵-۰/۲ (با عامل لیزکننده ۷۰۰-۱۰۰۰) دارند. سرعت مهاجرت بالا، CoF کم و قیمت کم این مواد، منجر به تجاری شدن مواد لیزکننده مهاجر در صنایع فیلم شده است [۳، ۶].

### ۲-۱-۱ انواع مواد افزودنی لیزکننده مهاجر

مواد لیزکننده مهاجر اغلب در دو گروه آمیدهای اولیه و ثانویه تقسیم می شوند. سایر مواد شیمیایی مانند بیس آمیدها، سیلیکون‌ها، استئارات‌ها، واکس پلی اتیلن و پلی تترافلوئورواتیلن نیز کاربردهایی به عنوان لیزکننده

دارند [۸]. در ادامه دو گروه مهم مواد لیزکننده مهاجر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۲-۱-۱-۱-۱ آمیدهای اسید چرب اولیه

آمیدهای اسید چرب اغلب از روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی حاصل می‌شوند. هر منبع چربی دارای گروهی از ترکیبات چربی است که بخش‌های مطلوب آن تغلیظ شده و برای به‌دست آوردن آمیدهای خاص اسیدهای چرب تصفیه می‌شوند. انتخاب جزء چربی تحت تأثیر بازده کاهش اصطکاک سطح و همچنین سرعت و پایداری این اثر، ملاحظات بو و طعم، ثبات رنگ، منبع گیاهی یا حیوانی و قیمت است. مهم‌ترین مواد افزودنی لیزکننده تجاری شامل اروکامید (نقطه ذوب:  $81-83^{\circ}\text{C}$ )، اولئامید ( $73-78^{\circ}\text{C}$ ) و استارامید ( $101-102^{\circ}\text{C}$ ) و همچنین اتیلن بیس استارامید ( $^{\circ}\text{C}$ ) (EBS) با پایداری حرارتی بالاتر هستند. اولئامید عموماً از منابع حیوانی تهیه می‌شود و اروکامید به‌طور سنتی از روغن دانه کلزا گرفته می‌شود. اروکامید غالباً به‌دلیل تهیه آن از مواد غیرحیوانی ترجیح داده می‌شود و پایداری حرارتی بهتری نسبت به اولئامید دارد. EBS نیز مشتق شده از منابع حیوانی است که علاوه بر بهبود خواص لیزکنندگی، افزودنی ضدچسبندگی مناسب برای فیلم‌هایی است که باید وضوح خوبی داشته باشند.

آمیدهای اولیه، مولکول‌های کوچکی هستند و پس از اکستروژن به سطح فیلم مهاجرت می‌کنند. پس از تشکیل فیلم، CoF با گذشت زمان کاهش می‌یابد و عامل لیزکننده از داخل فیلم به سطح آن مهاجرت می‌کند تا بین بالک و سطح فیلم تعادل ایجاد شود. همچنین، آمیدهای اولیه، پایداری حرارتی محدود دارند و در دمای بالاتر از  $400^{\circ}\text{F}$  تخریب می‌شوند [۳، ۶، ۹]. در چنین مواردی از آمیدهای ثانویه یا عامل لیزکننده غیر مهاجر استفاده می‌شود که در ادامه مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

### ۲-۱-۱-۲ آمیدهای اسید چرب ثانویه

آمیدهای ثانویه مانند استئریل اروکامید (نقطه ذوب:  $74^{\circ}\text{C}$ ) و استئریل استتارامید (نقطه ذوب:  $94^{\circ}\text{C}$ ) از پایداری بیشتری برخوردار بوده، به دلیل سرعت مهاجرت کم، امکان کنترل سطح لیزکنندگی متوسط را برای فیلم‌ها فراهم می‌آورند. دستیابی به سطح لیزکنندگی متوسط و کنترل آن با آمیدهای اولیه دشوار است، زیرا غلظت‌های

بسیار کم مورد نیاز باعث افزایش تنوع و عدم یکنواختی در فرایند و محصولات تولیدی می‌شود. این امر هزینه‌های جانبی و ضایعات را افزایش می‌دهد، به طوری که هزینه‌های آن بیشتر از هزینه حضور آمیدهای نوع دوم با غلظت بالا، (حدود  $1000-1500\text{ ppm}$  آمیدهای نوع دوم در مقابل  $1000\text{ ppm}$  آمید نوع اولیه) خواهد شد [۹].

### ۲-۱-۲ عوامل موثر بر عملکرد آمیدهای اسید چرب اولیه و ثانویه

دو معیار اصلی بیانگر عملکرد آمیدها عبارتند از: سرعت مهاجرت به سطح (زمان تأثیر خاصیت لیزکنندگی) و میزان لیزکنندگی (حداقل CoF). این دو معیار توسط موارد زیر اندازه‌گیری می‌شوند.

- نوع پلیمر: نوع پلیمر، تأثیر بسیار مهمی بر سرعت مهاجرت ماده لیزکننده دارد. عامل لیزکننده در پلیمرهای بلوری مانند (HDPE: High Density Polyethylene) و (PP (Poly Propylene) کندتر نفوذ می‌کند. اتیلن وینیل استات (EVA: Ethelene Vinyl Acetate) و سایر پلیمرهای قطبی تمایل به ایجاد برهم‌کنش شیمیایی با عامل لیزکننده دارند و سرعت مهاجرت را کاهش می‌دهند. پلیمرهای بسیار آمورف مثل (LLDPE: Linear Low Density Polyethylene) و پلیمرهای چسبنده مثل EVA، نیاز به عامل لیزکننده بیشتری برای دستیابی به CoF مشابه با پلیمرهای غیرچسبنده یا درجه آمورف کمتر دارند [۶، ۹].

تأثیر نوع پلیمر بر عملکرد و شناسایی چند عامل لیزکننده مناسب برای پلیمرها توسط گروه‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. کوپر و همکاران [۱۰] مهاجرت پنج آمید اسید چرب از جمله اولئامید، اروکامید، استتارامید، استتاریل آمید و اتیل پالمیتامید را از پلیمرهای (LDPE، PP، PS (Poly styrene) و PVC (Poly vinyl Chloride)) در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  در مدت ۱۰ روز بررسی کردند (جدول ۱). نتایج نشان داد که بالاترین مهاجرت مواد لیزکننده از پلاستیک‌های الفینی در روغن زیتون اتفاق می‌افتد. به طوری که، مهاجرت از LDPE برای اولئامید، اروکامید و استتارامید به ترتیب برابر با  $88\%$ ،  $98\%$  و  $99\%$  است. در حالی که در فیلم‌های PVC و PS میزان مهاجرت بسیار پایین در هر چهار حالت مدل غذایی حاصل شد که دلیل آن حلالیت بالا و سرعت نفوذ کم آمیدهای اسید چرب در این فیلم‌ها است [۱۰].

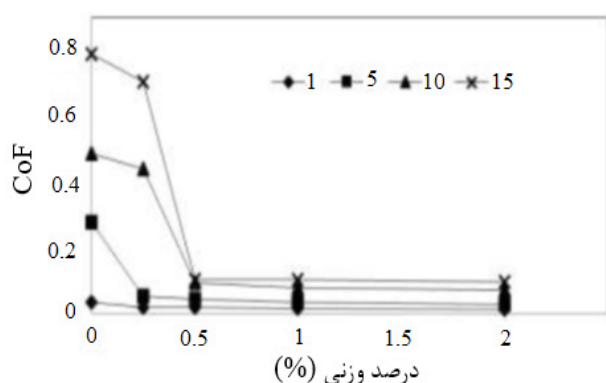
جدول ۱ سرعت مهاجرت مواد لیزکننده در پلیمرهای مختلف در دمای ۴۰°C [۱۰].

سرعت مهاجرت ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) در مدل غذایی					
پلیمر	ماده لیزکننده	آب	محلول آبی اتانول (۱۵٪)	محلول آبی استیک اسید (۳٪)	روغن زیتون
PP	اروکامید	-	<۰/۰۴	<۰/۰۴	۱/۹±۰/۲
PS	استئارامید	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵
PVC	اولئامید	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۰۳±۰/۰۱
LDPE	اولئامید	<۰/۱۲	۰/۰۴±۰/۰۲	<۰/۱۲	۲/۸
LDPE	اروکامید	<۰/۱۲	<۰/۰۴	<۰/۱۲	۲/۹
LDPE	استئارامید	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۲/۹±۰/۱

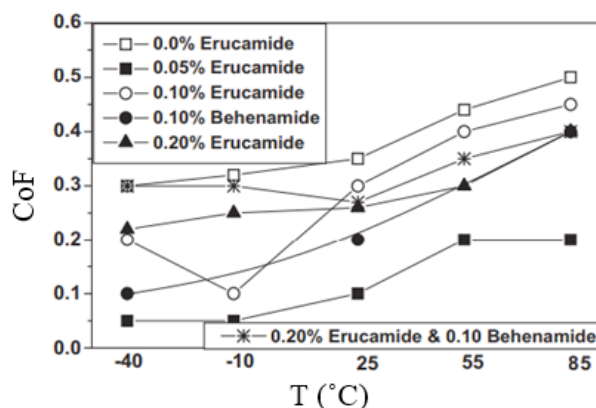
بهنامید و استئارامید ۰/۱ درصد وزنی است. همچنین مشاهده شده است که ترکیبی از ۰/۱ درصد بهنامید (که به تنهایی کاهش زیاد در CoF ایجاد می کند) و ۰/۲ (%wt) اروکامید هیچ تأثیری در ضریب اصطکاک ندارد.

در مطالعه دیگری، تأثیر استئارامید بر CoF رزین اپوکسی و کامپوزیت های بر پایه ولاستونیت بررسی شده است (شکل ۲) [۱۲]. همان طور که مشاهده می شود، افزایش غلظت لیزکننده، ضریب اصطکاک رزین اپوکسی را کاهش می دهد. مقادیر ضریب اصطکاک کامپوزیت ها نیز در مقادیر کم استئارامید، بالا است، اما با افزایش مقدار لیزکننده، کاهش می یابد. در مورد رزین اپوکسی نیز مطابق با شکل ۲ با افزایش غلظت لیزکننده، CoF

تأثیر اروکامید بر کاهش ضریب اصطکاک پلی (متیل متاکریلات) نیز توسط مانشا [۱۱] و همکاران بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که اروکامید مؤثرترین آمید اسید چرب در بین سه آمید آزمایش شده در کاهش ضریب اصطکاک PMMA است (شکل ۱). در همه موارد، آمیدهای اسید چرب فقط در صورت وجود مقادیر بهینه ماده لیزکننده مناسب هستند و ضریب اصطکاک را به میزان قابل توجهی کاهش می دهند. اما حضور مقدار بیشتر آن ها در پلیمر تأثیر چشمگیری نخواهد داشت. این امر ممکن است ناشی از پدیده ضدنرم شدگی در پلیمرها (Anti-plasticization) باشد. مقدار بهینه در مورد اروکامید ۰/۰۵ بوده، در حالی که در مورد



شکل ۲ تأثیر ماده لیزکننده بر ضریب اصطکاک رزین اپوکسی و کامپوزیت های آن [۱۲].



شکل ۱ تأثیر لیزکننده بر ضریب اصطکاک PMMA [۱۱].

جدول ۲ تأثیر مواد لیزکننده مختلف بر ضریب اصطکاک ABS [۱۴].

ماده لیزکننده	--	سیلیکون	EBS	استر اسید چرب	پلی اتیلن وکس
CoF	۰/۴۲۵	۰/۲۱۶	۰/۲۷۵	۰/۲۱۷	۰/۲۲۹

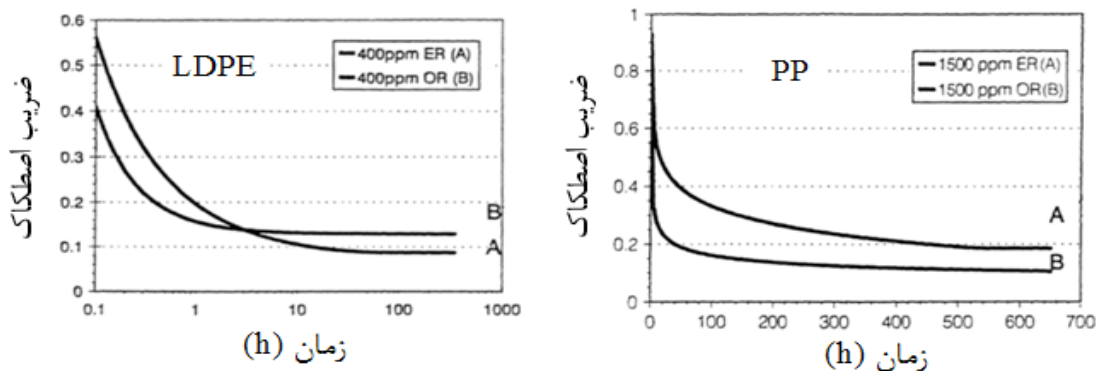
ضریب اصطکاک مطالعه کردند. شکل ۴ ضرایب اصطکاک ABS و ترکیبات آن را در دمای  $23^{\circ}\text{C}$  و زبری های سطح ۴۰۰، ۱۲۰ و ۸۰ نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، افزودن EBS به ویژه در زبری سطح ۴۰۰ باعث کاهش CoF نمونه های ABS شده است. به منظور کاهش بیشتر CoF، از لیزکننده پلی (اتیلن-کو-اکتان) (EN) نیز در ABS استفاده شده است. مطابق با شکل ۴، CoF در نمونه های حاوی EN مقادیر کمتری دارد، به طوری که به ترتیب ۲۶٪، ۴۲٪ و ۳۵٪ کمتر از نمونه های ABS در زبری سطح ۴۰۰، ۱۲۰ و ۸۰ است. در نتیجه EN نسبت به EBS در کاهش ضریب اصطکاک موثرتر است. دلیل این امر کاهش انرژی سطحی و چسبندگی بین سطوح در حال حرکت در حضور EN است.

ایزمتیل و همکاران [۱۶] از مواد لیزکننده سیلیکونی در فرمول بندی پلیمرهای اکریلیکی پایه آب استفاده کردند. این گروه تأثیر شش نوع ماده سیلیکونی با اندازه ذرات مختلف (سیلیکون خطی با اندازه ذرات میکرون (G1)، سیلیکون غیرخطی با اندازه ذرات میکرون (G2)،

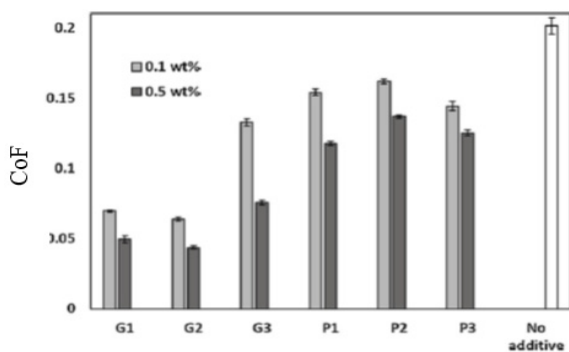
به مقدار ثابتی می رسد که نشانگر وجود غلظت بهینه (۰/۵ wt%) است.

نوع ماده لیزکننده: ملتبی و همکاران [۱۳] تأثیر نوع لیزکننده را بر کاهش ضریب اصطکاک LDPE و LLDPE و PP بررسی کردند. برای تمام پلیمرها، اولئامید پاسخی سریع تر از اروکامید در کاهش CoF ارائه کرد (شکل ۳). دلیل این امر اندازه کوچک تر مولکول اولئامید و سرعت مهاجرت بالاتر آن است. با این حال، پس از ۶۰۰ ساعت، اختلاف ناچیزی در CoF نهایی حاصل می شود. به طور کلی می توان گفت که کاربرد نهایی محصول، تعیین کننده نوع لیزکننده است که در بخش بعد بررسی خواهد شد.

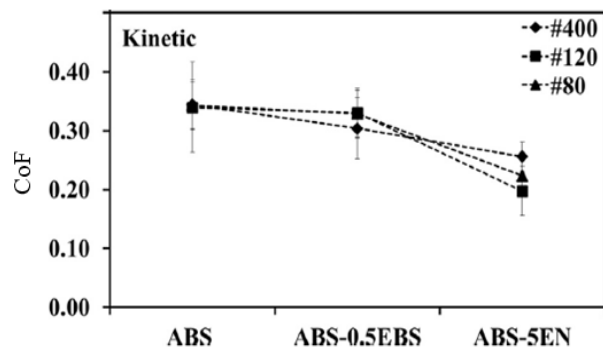
وانگ و همکاران [۱۴] تأثیر مواد لیزکننده مختلف را بر CoF اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) بررسی کردند (جدول ۲). بررسی ها نشان می دهد که مواد لیزکننده سیلیکونی بیشترین تأثیر را بر کاهش CoF و اتیلن بیس استئارامید کمترین تأثیر را دارد. روجساتین و همکاران [۱۵] نیز تأثیر EBS را بر کاهش



شکل ۳ تأثیر لیزکننده های مختلف بر ضریب اصطکاک فیلم LDPE و PP [۱۳].



شکل ۵ تأثیر مواد لیزکننده سیلیکونی بر ضریب اصطکاک اکریلیک [۱۶].



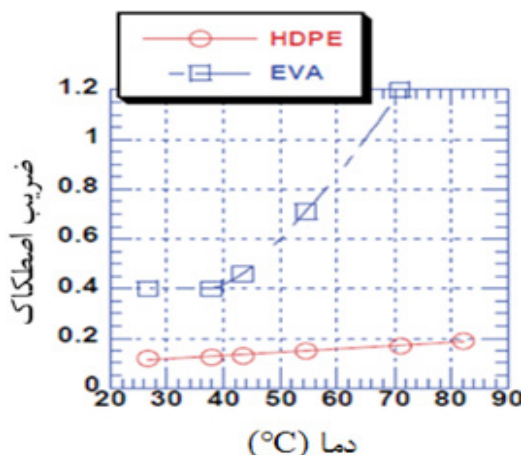
شکل ۴ تأثیر ماده لیزکننده بر ضریب اصطکاک ABS در دمای ۲۳ °C [۱۵].

فیلم، رقابتی بین این مواد و عامل لیزکننده برای قرارگرفتن در مکان‌های سطحی ایجاد می‌شود. با توجه به مواد شیمیایی موجود، مواد افزودنی ممکن است مانع مهاجرت عامل لیزکننده شده و یا این‌که عامل لیزکننده مانع مهاجرت آن‌ها به سطح فیلم شود. - تنش پیچشی: عامل لیزکننده در فیلم‌های با تنش بالاتر با سرعت کمتر مهاجرت می‌کند. همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد، CoF با افزایش تنش پیچشی در فیلم PE افزایش می‌یابد [۶]. تنش پیچشی، با کاهش فاصله بین فیلم‌ها و افزایش حجم آزاد در فیلم، از مهاجرت عامل لیزکننده به سطح می‌کاهد.

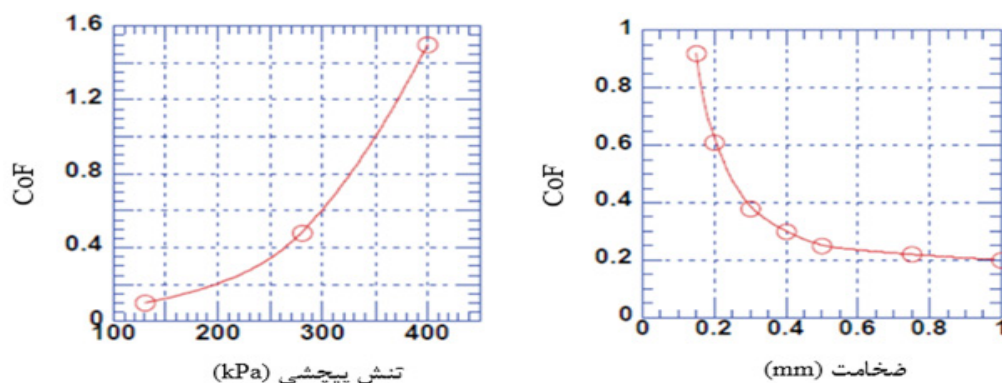
سیلیکون خطی با اندازه ذرات زیر میکرون (G3)) و ساختارهای اتری و غیراتری (پلی‌اترسیلیکونی خطی (G4)، پلی‌اترسیلیکونی خطی (G5)، پلی‌اترسیلیکونی غیرخطی (G6)) بررسی کردند (شکل ۵). نتایج آن‌ها نشان داد که افزودنی سیلیکونی با اندازه میکرو کمترین CoF را ایجاد می‌کند، اگرچه حضور این مواد به افزایش ضخامت سطح و کاهش شفافیت منجر شد. در مقایسه سیلیکون‌های پلی‌اتری منجر به کاهش کمتر در CoF شده و خواص زیری و نوری سطح را تغییر ندادند. در واقع، کاهش اندازه ذرات مخلوط سیلیکونی تعیین‌کننده میزان کاهش CoF بود.

- دما: دمای یکی از عوامل تأثیرگذار در مهاجرت آمیدها به دلیل تأثیر بر حرکت براونی مولکول‌ها است [۱۸]. در دماهای بالاتر از ۳۰ °C، سرعت مهاجرت به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و ممکن است مشکلاتی در کیفیت محصول ایجاد کند. در واقع، مقدار زیاد آمیدها در سطح، گروه‌های قطبی ایجاد شده توسط اصلاح سطح را تحت تأثیر قرار داده، باعث کاهش اثر چسبندگی آن‌ها در کاربردهای بعدی می‌شود [۱۹]. شکل ۶ تأثیر دما بر CoF را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود واکنش در برابر دما بین مواد متفاوت است. اتیلن وینیل استات، تغییر CoF را در دمای نسبتاً کم تجربه می‌کند اما پلی‌اتیلن با چگالی بالا، HDPE، تا زمان ذوب شدن تقریباً ثابت است [۱۸].

- سایر مواد افزودنی: از آن‌جا که آنتی‌استات‌ها، ضدانفجارها و سایر مواد افزودنی نیز به سطح فیلم مهاجرت می‌کنند، هنگام نفوذ مواد افزودنی به سطح



شکل ۶ تأثیر دما بر ضریب اصطکاک HDPE و EVA [۱۸].



شکل ۷ تأثیر تنش پیچشی و ضخامت بر ضریب اصطکاک فیلم پلی اتیلن حاوی لیزکننده اروکامید [۶].

روز یا چند هفته از بین می رود). اولئامید در مقایسه با اروکامید به دلیل وزن مولکولی کم تر، سریع تر به سطح فیلم منتقل شود. در حالی که بعد از زمان مشخص، اروکامید، فیلمی با CoF پایین تر نسبت به اولئامید تشکیل می دهد. اروکامید فراریت کمتر و پایداری حرارتی، پایداری رنگ و خاصیت لیزکنندگی بهتر دارد و بیشتر در سطح باقی می ماند. در بعضی کاربردها برای دستیابی به بازده بالاتر اروکامید و اولئامید با هم مخلوط می شوند [۹].

- برای فیلمی که برای فرایندهای بعدی بعد از جمع شدن و ذخیره سازی نیاز به سطح ضد اصطکاک دارد، می توان از یک مولکول لیزکننده بزرگ تر و با سرعت مهاجرت کندتر استفاده کرد.

- عامل لیزکننده اغلب بر اساس نوع مهاجرت آن داخل پلیمرهای مختلف در فیلم چند لایه انتخاب می شود. به عنوان مثال، آمید نوع دوم مانند استیریل اروکامید در لایه کوپلیمر PP مهاجرت می کند اما در لایه هموپلیمر PP منتقل نمی شود [۹].

به طور کلی، عوامل لیزکننده آمیدی در پلیمرهای با بلورینگی بالا مانند HDPE و به خصوص PP آهسته تر مهاجرت می کنند. مولکول های عامل لیزکننده اشباع و بزرگ تر، پایداری حرارتی بالاتری دارند. اگرچه این مولکول ها CoF را کم تر از آمیدهای اشباع نشده کاهش می دهند، اما تمایل کمتری به اکسایش، تغییر رنگ، ایجاد بو، چسبندگی و فراریت در دمای بالای فرایند دارند [۴].

- ضخامت فیلم: ضخامت مواد، نقش مهمی را در افزودنی های مهاجر ایفا می کند. تأثیر ضخامت فیلم بر روی CoF در شکل ۷ نشان داده شده است [۶].

هر چه فیلم ضخیم تر باشد، مدت بیشتری طول می کشد تا عامل لیزکننده به تعادل برسد. فیلم های نازک تر برای دستیابی به میزان مشخصی از CoF به افزودن لیزکننده بالاتری نسبت به فیلم های ضخیم تر نیاز دارند [۳، ۹]. زیرا مواد افزودنی بسته به تراکم سطح آن ها عمل می کنند و مساحت سطح بیشتر به مقدار افزودنی بیشتر نیاز دارد.

### ۳-۱-۲ عوامل موثر در انتخاب ماده افزودنی لیزکننده مناسب کاربرد خاص

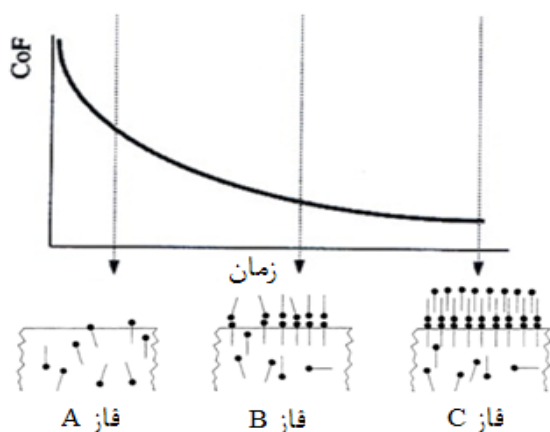
سرعت مهاجرت یا بازه زمانی که در آن به اثربخشی عامل لیزکننده نیاز است عامل اصلی موثر در انتخاب لیزکننده است. سرعت مهاجرت مواد لیزکننده مختلف به سطح فیلم پلیمری متفاوت است و شرایط کاربرد فیلم پلیمری، نوع ماده لیزکننده را تعیین می کند. برخی از این شرایط به صورت زیر است:

- اگر فیلم به سطح با CoF کم و فوری نیاز داشته باشد، مانند تولید کیسه هایی که در تولید، دچار چروک شدگی می شوند یا بلافاصله پس از فرایند تولید، دوخت و برش می شوند، عوامل لیزکننده بر پایه مولکول های اشباع نشده مانند اولئامید مفید هستند. در غلظت های بالا، این مواد طی چند دقیقه به سطح پلیمر مهاجرت می کنند (جایی که تأثیر آن ها طی چند

ساختاری هستند: گروه آمید و زنجیره هیدروکربن. زنجیره هیدروکربن به دلیل خواص مشابه با پلی اتیلن به آن تمایل دارد و به همین دلیل زنجیره های هیدروکربن موجود در لایه اول در پلیمر قرار گرفته، گروه های آمید آن ها در سمت بالا و رو به هوا قرار می گیرند. هنگامی که مولکول های لیزکننده بیشتری به سطح می رسند، لایه دوم را روی سطح تشکیل می دهند. مولکول های لایه دوم طوری بر روی لایه اول قرار می گیرند که گروه های آمید روبروی یکدیگر باشند. سطح فیلم هایی که دارای چنین لایه های روانی هستند با سهولت بر روی یکدیگر می لغزند و این به خواص لیزکنندگی مورد انتظار از این مواد کمک می کند [۶].

### ۳ مواد افزودنی ضدچسبندگی

تمایل به چسبندگی به عنوان دیگر ویژگی سطح فیلم های پلی الفینی شناخته می شود که در آن دو لایه فیلم تمایل به چسبیدن به هم دارند و جداسازی آن ها دشوار است. مواد ضدچسبندگی با غلبه بر نیروهای جاذبه بین لایه های فیلم از چسبندگی فیلم ها به یکدیگر به ویژه در شرایط انبارداری یا جمع شدن جلوگیری کرده، در اصطلاح بازشوندگی را بهبود می بخشد. مواد ضدچسبندگی به منظور کاهش چسبندگی بین لایه ها به پلیمرها اضافه می شود. این مواد پس از تولید فیلم به



شکل ۸ طرحواره نحوه قرار گرفتن مواد لیزکننده در فیلم پلیمری و تأثیر آن بر کاهش ضریب اصطکاک [۶].

### ۲-۲ مواد افزودنی لیزکننده غیر مهاجر

لیزکننده های غیر مهاجر، مواد آلی با وزن مولکولی بالا یا مولکول های بر پایه ترکیبات سیلوکسان یا کوپلیمرهای حلقوی-الفینی (COCs) هستند که نیازی به زمان شکوفا شدن در سطح ندارند، اما سطح لیزکنندگی با CoF (متوسط)  $0.2-0.4$  را ایجاد می کنند. عوامل لیزکننده غیر مهاجر در ماتریس پلیمر پخش نمی شوند و در نتیجه، بعد از اکستروژن فیلم دچار تغییرات بسیار جزئی می شود. این نوع عامل لیزکننده برای کاهش و کنترل هزینه، فقط به پوسته (لایه بالایی) فیلم چندلایه اعمال می شود. این مسئله با عامل های لیزکننده مهاجر که به همه لایه های فیلم اضافه می شوند، متفاوت است [۳،۹].

### ۲-۳ سازوکار عملکرد مواد لیزکننده

مواد افزودنی لیزکننده دارای بخش سازگار (محللول) و بخش غیرسازگار (غیرمحللول) در بستر آلی هستند. در حین فرایند (در فاز مذاب)، مواد لیزکننده در بستر آلی به صورت محللول هستند و کاملاً یکنواخت پخش شده اند. پس از پایان فرایند و در زمان سرد شدن و مرحله تبلور، محدودیت حلالیت فراتر رفته، مواد افزودنی لیزکننده از ماتریس به سمت سطح مهاجرت می کنند. در واقع، در ابتدا، مواد افزودنی لیزکننده به طور همگن در فیلم پراکنده می شود و در نتیجه، غلظت آن ها در سطح کم است (شکل ۸، فاز A) و مقدار CoF زیاد است. به دلیل سازگاری محدود مواد لیزکننده با بستر آلی پلیمر پایه، مواد افزودنی لیزکننده به سطح مهاجرت می کنند و غلظت آن ها در سطح فیلم افزایش می یابد (فاز B) و لایه ای جزئی روی سطح تشکیل می دهند و CoF کاهش پیدا می کند. مهاجرت مواد لیزکننده به سطح پلیمر ادامه می یابد تا جایی که این مهاجرت به تعادل رسیده، در زمان تعادل (فاز C)، حداقل یک لایه پوشش پیوسته از مولکول های افزودنی لیزکننده روی سطح فیلم تشکیل می شود. در این حالت CoF به کم ترین مقدار خود می رسد و فیلم های تولیدی بیشترین لیزخوردگی را بر روی یکدیگر خواهند داشت [۶].

همان طور که شکل ۸ نشان می دهد، آرایش و نحوه قرار گرفتن مولکول ها روی سطح بی نظم نیست، اما دارای ساختاری است که از تمایل دو بخش موجود در عامل لیزکننده و پلیمر حاصل می شود. آمیدهای چرب که توسط این سازوکار توصیف شده اند دارای دو بخش



سطح آن مهاجرت می کنند و به دلیل شکل و اندازه های مختلف، الگوی زبری در مقیاس میکرومتر تشکیل می دهند و از این رو خاصیت چسبندگی را از طریق کاهش تماس فیلم به فیلم کاهش می دهد [۲۰].

### ۳-۱ انواع مواد افزودنی ضدچسبندگی

به طور کلی، مواد افزودنی ضدچسبندگی از لحاظ ساختار شیمیایی در دو گروه افزودنی های آلی و معدنی قرار می گیرند که در ادامه بررسی می شوند.

#### ۳-۱-۱ مواد ضدچسبندگی معدنی

امروزه مواد ضدچسبندگی معدنی بیشترین کاربرد را در بین سایر گروه ها دارند. این افزودنی ها نسبتاً ارزان هستند و اغلب در محصولات با حجم زیاد مورد استفاده قرار می گیرند.

تالک: تالک با ۴۰٪ از حجم بازار جهانی پرکاربردترین ماده ضدچسبندگی معدنی است. تالک خالص و بدون پوشش اصلاحی ممکن است مواد افزودنی را جذب کند. از این رو، شکل های اصلاح شده آن برای اصلاح پراکندگی و بهبود چسبندگی پلیمر/تالک استفاده می شوند. به ویژه تالک های با نام تجاری Polybloc®، همزمان با کاهش جذب سایر مواد افزودنی، باعث افزایش پراکندگی در زمان اختلاط می شوند. تالک معمولاً کمترین نسبت هزینه/عملکرد و بالاترین مصرف را در میان سایر مواد ضدچسبندگی دارد و در فیلم های PE و PP دارای کمترین کدری و برهم کنش با سایر افزودنی ها است [۹].

دیاتومیت: دیاتومیت ماده ای معدنی از جنس سیلیس است و یک چهارم از بازار جهانی مصرف مواد ضدچسبندگی را بعد از تالک به خود اختصاص داده است. مقایسه بین دیاتومیت و تالک در فیلم های PE نشان داده است که در غلظت های زیر ۰/۵ درصد، خاصیت ضدچسبندگی تالک بالاتر از دیاتومیت است. اما در غلظت های بالاتر، اثر ضدچسبندگی آن ها رفتار نسبتاً مشابهی نشان می دهد. از آن جا که ضریب شکست خاک دیاتومیت شبیه به پلی اتیلن است، نسبت به سایر مواد ضدچسبندگی غیرآلی در فیلم های نازک، کدری کمتری ایجاد می کند. این ماده غالباً بهترین روش برای به حداقل رساندن کل مقدار مواد معدنی در فیلم است که کمترین تأثیر را بر روی خواص نوری فیلم خواهد داشت [۹].

سیلیکای سنتزی: سیلیکای سنتزی با ۲۵٪ از حجم بازار مصرف مواد ضدچسبندگی، ماده پر مصرف دیگر به ویژه در چین و آسیا است. این ماده نوع بی شکل دی اکسیدسیلیکون با سطح دارای عامل هیدروکسیل و تخلخل بالا است. ضریب انعکاس سیلیکای مهندسی نزدیک به پلی اتیلن و پلی پروپیلن که منجر به تشکیل فیلم های شفاف از این مواد می شود [۹].

کربنات سدیم: کربنات کلسیم اثربخشی پایینی دارد و باید حدود ۲-۳ برابر سایر مواد ضدچسبندگی برای دستیابی به بازده مشخص استفاده شود. این موضوع منجر به کاهش شفافیت فیلم شده و کاربرد آن را محدود به فیلم هایی می کند که شفافیت در آن ها حائز اهمیت نیست [۹، ۲۱].

زئولیت: زئولیت ها، مواد آلومینوسیلیکات های بلوری آب دار با ساختار یکنواخت سه بعدی هستند و ضریب انعکاس آن ها به PE و PP نزدیک است. کاربرد زئولیت ها به عنوان عامل ضدچسبندگی نسبت به سایر مواد کمتر است [۹].

#### ۳-۱-۲ مواد ضدچسبندگی آلی

تعدادی از مواد طبیعی مانند واکس ها و آمیدهای چرب غیراشباع خواص ضدچسبندگی دارند. مواد دیگر مانند استئارات ها، سیلیکون ها و پلی تترافلوئورواتیلن نیز به این منظور استفاده شده اند. عوامل ضدچسبندگی آلی معمولاً قیمت بالاتری در مقایسه با نمونه های غیرآلی دارند، به همین دلیل در فیلم هایی با ارزش که نیاز به وضوح بالایی دارند، استفاده می شوند.

#### ۳-۲ عوامل موثر در انتخاب ماده ضدچسبندگی

##### مناسب کاربرد خاص

نیروی چسبندگی پلیمرهای حاوی مواد ضدچسبندگی معدنی به عوامل مختلفی بستگی دارد. اولین عامل موثر، مقدار ماده معدنی است که با افزایش آن، تمایل به چسبندگی کاهش می یابد. اندازه ذرات، شکل، دما، سرعت نفوذ به سطح، ساختار شیمیایی و ریزساختار سطح، زبری، ضخامت فیلم و کیفیت پراکندگی مواد معدنی از عوامل دیگری هستند که در دستیابی به خواص ضدچسبندگی بهینه موثر هستند. اندازه ذرات بر خواص نوری فیلم، مانند کدری، اثرگذار است. این مواد می توانند از شفافیت فیلم بکاهند. خواص ضد

می شود با استفاده از مواد ضدچسبندگی معدنی دارای ذرات کروی یکنواخت و توزیع باریک بهبود می دهند. ذرات ضدچسبندگی معدنی معمول از نظر شکل و اندازه نامنظم هستند که منجر به خواص نوری ضعیف فیلم می شود. اثر هم افزایی مواد ضدچسبندگی معدنی / آلی باعث کاهش مقدار ماده ضدچسبندگی مورد نیاز می شود. با این حال، غلظت دقیق عامل ضدچسبندگی / لیزکننده آلی / معدنی برای هر کاربرد، نیاز به بررسی چندین عامل رقابتی اندازه ذرات، مقدار افزودنی معدنی، مقدار افزودنی آلی و ضخامت فیلم دارد [۹].

تأثیر حضور همزمان لیزکننده اروکامید (ER) و ضدچسبندگی سیلیکای سنتزی و تالک بر خواص فیلم های LDPE توسط متبلی [۱۳] بررسی شده است (شکل ۹). نتایج نشان می دهد که سیلیس یا تالک به تنهایی CoF را حدود ۳۵٪ تا ۵۰٪ کاهش می دهند. رادوستا [۲۲] نیز کاهش ۳۵٪ ضریب اصطکاک را چند هفته پس از اکستروژن فیلم LDPE حاوی ۱۰۰۰ ppm تالک گزارش کردند. حضور همزمان تالک و اروکامید در فیلم پلیمری، باعث ایجاد اثر هم افزایی شده، منجر به کاهش بیشتر CoF می شود. در واقع عامل ضدچسبندگی تأثیر چشمگیری بر روی مواد لیزکننده ایجاد می کنند. در بعضی موارد اثرات هم افزایی ایجاد شده باعث نتایج بهتر و در بعضی موارد منجر به افزایش CoF می شود. بنابراین دستیابی به شرایط بهینه بسیار اهمیت دارد. بهینه سازی اثر این دو نوع افزودنی یکی از اهداف پژوهش ها است. معادله تجربی زیر برای این منظور

چسبندگی ایجاد شده باید با خواص جانبی مضر که پیش می آید در توازن باشد. ذرات بزرگ، خاصیت ضدچسبندگی را بهبود داده اما شفافیت فیلم را کاهش می دهد. علاوه بر این، بعضی از افزودنی ها ممکن است، سایر افزودنی های موجود مانند آنتی اکسیدانت ها و کمک فرایندها را جذب کنند که باید کنترل شود. کیفیت اختلاط نیز در مورد مواد افزودنی معدنی از اهمیت ویژه ای برخوردار است، زیرا کارایی آن ها را تحت تأثیر قرار می دهد. عدم اختلاط مناسب و حضور کلوخه های بیشتر پس از اختلاط، کارایی افزودنی را کاهش می دهد. جدول ۳ تأثیر مواد معدنی مختلف بر خواص ضدچسبندگی و خواص نوری فیلم های PE را مقایسه می کند [۹]. سیلیکای سنتزی کم ترین میزان وضوح (۵/۵٪) در مقابل ۹-۹/۵٪ سایر افزودنی ها، بیشترین شفافیت (۷۲٪) در مقابل ۶۱-۶۰٪ و بالاترین براقیت (۶۸٪) در مقابل ۶۲-۵۳) را دارد. همچنین، سیلیکای سنتزی و دیاتومیت بالاترین نیروی چسبندگی (۲۳-۲۷ g در مقابل ۱۲-۱۷) و بالاترین CoF (۰/۳۳-۰/۴۶) در مقابل ۰/۱۵-۰/۱۸) را از خود نشان دادند. به طور کلی، انواع مختلف تالک به منظور استفاده به عنوان ماده ضدچسبندگی به دلیل تعادل بین این خواص، فرایندپذیری و هزینه کم گزینه های مناسبی هستند [۹].

#### ۴ مواد ضدچسبندگی لیزکننده شفافیت بالا

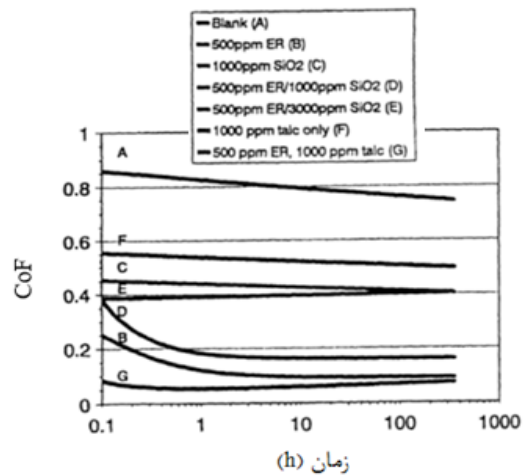
مواد ضد چسبندگی لیزکننده با شفافیت بالا از ترکیب مواد ضد چسبندگی معدنی پیشرفته با لیزکننده حاصل می شوند. این مواد، پراکندگی نوری را که باعث کدوری

جدول ۳ خواص ضدچسبندگی و خواص نوری چند ماده معدنی [۹].

ماده ضد چسبندگی و غلظت	نیروی چسبندگی (g)	ضریب اصطکاک (استاتیک-دینامیک)	وضوح (%)	شفافیت (%)	براقیت (%)
رزین خالص	۳۷	۱/۴۴ - ۱/۳۵	۱۳/۵	۴۶	۶۲
تالک، شفافیت بالا، ۲۵۰۰ ppm	۱۲	۰/۱۶ - ۰/۱۵	۹/۵	۶۰	۶۲
خاک رس، ۲۵۰۰ ppm	۱۷	۰/۱۸ - ۰/۱۸	۹	۶۱	۵۳
سیلیکا طبیعی، ۲۵۰۰ ppm	۲۷	۰/۳۳ - ۰/۳۳	۹/۵	۶۱	۶۰
سیلیکا طبیعی، ۱۵۰۰ ppm	۲۳	۰/۴۶ - ۰/۴۲	۵/۵	۷۲	۶۸

CoF بین دو لایه فیلم را کاهش دهند [۲۳]. در برخی فرمول‌ها، بخشی از این عامل لیزکننده بر روی سطح ماده ضدچسبندگی جذب می‌شود و در نتیجه باعث افزایش CoF به بالاتر از حد مورد نظر می‌شود [۲۴]. به منظور رفع این مشکل، اسبچه و همکاران [۲۵] ساختار متخلخل سیلیکا را به گونه‌ای اصلاح کردند که ماده افزودنی لیزکننده را جذب نکرده، در نتیجه خواص لیزکنندگی فیلم را کاهش نمی‌دهد. نتایج نشان داد که در فیلم LDPE حاوی ۵۰۰ ppm اروکامید، CoF کمتر از سیلیکای اصلاح نشده و مستقل از غلظت است (شکل ۱۰). همچنین همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، سیلیکای اصلاح شده حدود ۴۰٪ نسبت به سیلیکای سنتزی و طبیعی بازده بالاتری در کاهش نیروی چسبندگی دارد. به عبارت دیگر، برای دستیابی به میزان چسبندگی مشخص با استفاده از سیلیکای جدید سنتز شده، مقدار مواد کمتری (۶۰٪ در مقایسه با سیلیکای طبیعی و ۸۰٪ در مقایسه با تالک) نیاز است. این موضوع تأثیر مثبتی بر روی خواص نوری فیلم دارد.

در مطالعه دیگری نیز هوانگ و همکاران [۲۶]، اروکامید بلوری دوبعدی را با ضخامت ۴ nm سنتز کردند. ایجاد ساختار بلوری در اروکامید منجر به کاهش زیادی در ضریب اصطکاک شده، هدایت حرارتی را بهبود داد. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، ضریب اصطکاک حدود ۷۰٪ کاهش یافته است. این مسئله، این ماده را به گزینه‌ای مناسب در کاربردهای با اصطکاک کم و مدیریت حرارتی تبدیل می‌کند.

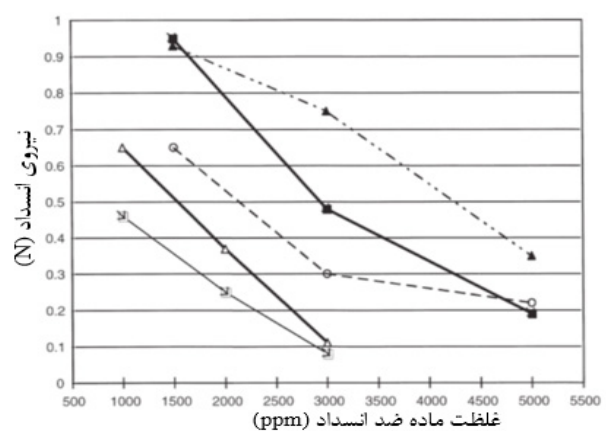
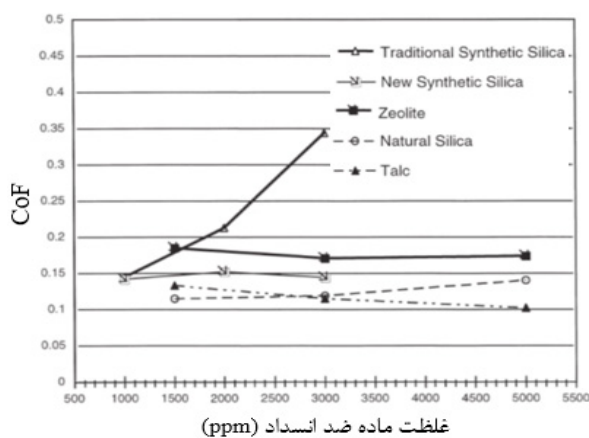


شکل ۹ تأثیر حضور هم‌زمان مواد ضدچسبندگی لیزکننده بر ضریب اصطکاک فیلم LDPE [۱۳].

معرفی شده است:  
(۱)

$$COF = a + bt^2 + c\alpha^2 + d\beta^2 - et^{-1}s^{-1}ft^{-1}\beta^{-1} - g\alpha^{-1}\beta^{-1} - ht^{-1}\alpha^{-1}\beta^{-1}$$

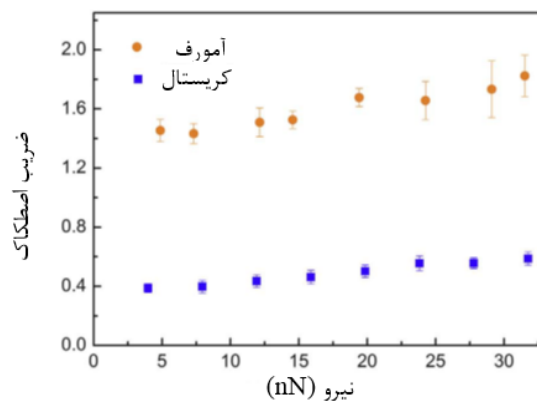
که  $t$ ،  $\beta$ ،  $\alpha$  غلظت ماده افزودنی معدنی، غلظت ماده افزودنی آلی و  $a-h$  ثوابت تجربی هستند و باید برای هر سامانه به صورت تجربی اندازه‌گیری شوند. همان‌طور که بیان شد برای بالا بردن بازده خاصیت ضدچسبندگی/ لیزکننده، اغلب ترکیبی از این مواد به فیلم‌ها اضافه می‌شود تا سطح صافی داشته باشند و



شکل ۱۰ تأثیر مواد ضدچسبندگی مختلف بر ضریب اصطکاک و نیروی چسبندگی فیلم LDPE [۲۵].

## ۵ نتیجه گیری

فیلم‌های مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی باید دارای خواص نوری خوب و ضریب اصطکاک کم باشند تا فیلم بتواند به راحتی بر روی لایه‌های خود و یا سایر اجزای تجهیزات فرایند حرکت کند. برای برآورده کردن این نیاز، باید مواد افزودنی لیزکننده و ضدچسبندگی در طول پلیمری شدن یا فرایند به فیلم‌ها اضافه شود. در این مقاله، مروری بر این مواد افزودنی و مهم‌ترین انواع آن‌ها انجام شد. علاوه بر این، سازوکار عملکرد مواد افزودنی لیزکننده و ضدچسبندگی مورد بررسی قرار گرفت و عوامل موثر بر عملکرد و انتخاب عامل مناسب با بررسی و جمع‌بندی مطالعات قبلی ارائه شد. نتایج نشان داد که نوع و مقدار پلیمر و ماده افزودنی، دمای فرایند و محیط، ضخامت فیلم و حضور سایر مواد افزودنی از عوامل اصلی در انتخاب افزودنی مناسب هستند.



شکل ۱۱ تأثیر ساختار اروکامید بر ضریب اصطکاک [۲۶].

## مراجع

- Cáceres C.A., Mazzola N., França M., Canevarolo S.V., Controlling in-Line the Energy Level Applied During the Corona Treatment, *Polymer Testing*, 31, 505-511, **2012**.
- Llop C., Manrique A., Navarro R., Mijangos C., Control of the Migration Behavior of Slip Agents in Polyolefin-Based Films, *Polymer Engineering and Science*, 51, 1763-1769, **2011**.
- Patel P., Savargaonkar N., A Review of Additives for Plastics: Slips and Antiblocks, *Plastics Engineering*, 63, 48-51, **2007**.
- Markarian J., Slip and Antiblock Additives: Surface Medication for Film and Sheet, *Plastics Additives and Compounding*, 9, 32-35, **2007**.
- Nayak K., Tollefson N.M., An Experimental Design Approach: Effect of Slip and Antiblocking Agents on the Performance of Polymer, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 16, 84-94, **2000**.
- Wypych G., Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives, ChemTec Publishing, Canada, **2005**.
- Hadi N.H.N., Abidin M.F.Z., Shuib R.K., Roles of Slip Agent in Blown Film Extrusion of Linear Low Density Polyethylene, *Journal of Engineering Science*, 14, 61-70, **2018**.
- Drobny J.G., Handbook of Thermoplastic Elastomers, William Andrew, New York, **2007**.
- Tolinski M., Additives for Polyolefins: Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, William Andrew, USA, **2015**.
- Cooper I., Tice P.A., Migration Studies on Fatty Acid Amide Slip Compounds From Plastics Into Food Simulants, *Food Additives and Contaminants*, 12, 235-244, **1995**.
- Mansha M., Gauthier C., Gerard P., Schirrer R., The Effect of Plasticization by Fatty Acid Amides on the Scratch Resistance of PMMA, *Wear*, 271, 671-679, **2011**.
- Hamzah A.F., Al-kawaz A., Study of Mechanical Properties of Wollastonite Filled Epoxy Functionally Graded Composite Noor Bayan Muslim, *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 9, 669-677, **2018**.
- Maltby A., Marquis R.E., Slip Additives for Film Extrusion, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 14, 111-120, **1998**.
- Wang L., He H., Lin R., Wu Z., Wang Q., Study on Ameliorating Friction Noise of ABS Materials by Lubrication, *Polymer Testing*, 82, 106307, **2020**.
- Rojsatean J., Larpsuriyakul P., Prakymoramas N., Thanomjit D., Friction Characteristics of Self-lubricating ABS Under Different Surface Roughnesses and Temperatures, *Tribology International*, 109, 229-237, **2017**.
- Izmitli A., Ngunjiri J., Lan T., Pacholski M.L., Smith R., Impact of Silicone Additives on Slip/Mar Performance and Surface Characteristics of Waterborne Acrylic Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 131, 145-151, **2019**.
- Bryant K.A.A., Understanding Coefficient of Friction in Coextruded Films, *Polymer Laminations Coating Conference*, 18-4, 969-77, **1998**.
- Soutar A., The Fugitive: Slip, Polymer Laminations Coating Conference, 10-2, 319-28, **1996**.
- Coelho F., Vieira L., Benavides R., Paula M., Bernardin A.M., Magnago R.F., Synthesis and Evaluation of Amides as Slip Additives in Polypropylene, *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society*, 30, 574-584, **2015**.
- Antoine K.K., Multilayer Flexible Packaging: Additives to Design and Improve the Performance of Multilayer Flexible Packaging, William Andrew, USA, **2016**.
- Esche G.V., Kromminga T., Schmidt A., New Highly Efficient Silica Antiblocking Aids for PE and PP Films, *Social Plastic Engineering conference*, 3, 2837-2842, **1998**.
- Radosta J.A., Riley W.D., Treated Talc as an Effective Anti-Block for LDPE Blown Film, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 7, 247-258, **1991**.
- Wooster J.J., Simmons B.E., Optimizing CoF, Seal Performance, and Optical Properties of Polyolefin Plastomers, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 12, 50-67, **1996**.
- Coupland K., Maltb, A., Modification of the Surface Properties of Polyethylene Plastomer Films by the use of Additives, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 13, 142-149, **1997**.
- Esche G.V., Kromminga T., Schmidt A., New Highly Efficient Silica Anti-Blockingaids for PE and PP Films, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 16, 155-168, **2000**.
- Huang Y., Xiong Y., Liu C., Lia L., Single-crystalline 2D Erucamide with Low Friction and Enhanced Thermal Conductivity, *Colloids and Surfaces A*, 540, 29-35, **2018**.



## واژه‌های کلیدی:

سامانه‌های دارورسانی  
حامل‌های نانو  
هدف‌گیری فعال  
نانو متخلخل‌ها

## مروری بر انواع روش‌های دارورسانی هدفمند

آیدا چنگائی، سید محمدرضا میلانی حسینی\*، نصیبه سعیدزاده امیری  
تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، آزمایشگاه آنالیز نمونه‌های حقیقی

### چکیده ...

یکی از مهم‌ترین شاخه‌های علوم داروسازی، دارورسانی هدفمند است که در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران را جلب کرده است. نکته‌ای که محققان را به سمت دارورسانی هدفمند سوق می‌دهد، افزایش میزان اثربخشی دارو و کاهش سمیت دارو به وسیله حامل‌های دارورسانی است. در این مقاله، انواع حامل‌های دارورسانی، مورد بررسی قرار می‌گیرد که اهمیت دارورسانی و رهایش دارو را به خوبی نشان می‌دهند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:  
drmilani@iust.ac.ir

## ۱ مقدمه

دارورسانی (Drug Delivery) هدفمند در اصطلاح مجموع فعالیت‌هایی است که سبب تجمع مواد دارویی در ناحیه مشخصی از بدن می‌شود. با توجه به محل بیماری این فعالیت‌ها ممکن است باعث رسیدن دارو به عضوی خاص، نوع خاصی از سلول یا حتی برخی از اندامک‌های درون‌سلولی شود. در سامانه‌های دارورسانی نوین برخلاف سامانه‌های دارورسانی سنتی امکان کنترل زمان، مکان و سرعت آزادسازی داروها وجود دارد. در این سامانه‌ها مقدار مشخصی از دارو روی حامل مناسبی بارگذاری و به داخل بدن فرستاده می‌شود، سامانه حامل دارو به سمت بافت بیمار هدایت و سپس اجزای فعال دارو از آن جدا و با نقاط آسیب‌دیده وارد واکنش می‌شود [۱،۲].

برای این‌که دارو نقش درمانی داشته‌باشد، باید تا رسیدن به محل هدف در بدن محافظت شود و خواص شیمیایی و زیستی خود را حفظ کند. برخی از داروها به شدت سمی بوده، می‌توانند سبب اثرات جانبی منفی شوند و اگر حین رهایش تخریب شوند اثر درمانی آن‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین هر سامانه رسانش هدفمند دارو از لحاظ نظری باید دو ویژگی داشته‌باشد:

\* افزایش کارایی دارو در بافت بیمار

\* کاهش سمیت دارو در بافت‌های سالم [۳]

در عصر جدید داروسازی، دانش‌های مختلفی نظیر فناوری نانو، شیمی پلیمر و زیست‌شناسی مولکولی با دارورسانی هدفمند ترکیب شده‌اند تا بتوانند این سامانه‌ها را توسعه دهند. به طور کلی، سامانه دارورسانی هدفمند شامل دارو، حامل و لیگاند هدف‌گذاری شده است. رفتار زیستی حامل و لیگاند، تعیین‌کننده چگونگی جذب، توزیع، سوخت‌وساز و جذب سلولی است. به همین دلیل ساخت موفق حامل و لیگاند هدف‌گذاری شده باعث رساندن دارو به سلول هدف می‌شود [۴].

## ۲ سازوکارهای هدف‌گذاری دارو

دارورسانی هدفمند با استفاده از روش‌های متفاوت از ساده تا پیچیده انجام می‌شود. به طور کلی سازوکارهای دارورسانی را می‌توان به سه دسته هدف‌گیری فیزیکی (Physical Targeting)، هدف‌گیری غیرفعال (Passive Targeting) و هدف‌گیری فعال (Active Targeting) تقسیم کرد [۴-۹].

## ۲-۱ هدف‌گیری فیزیکی

هدف‌گیری فیزیکی توسط نیروهای مختلف خارجی نظیر میدان الکتریکی، نور، حرارت، فراصوت و میدان مغناطیسی برای تجمع یا پراکنده‌سازی دارو در محل مورد نظر انجام می‌شود. از بین این موارد، استفاده از نور، امواج و میدان مغناطیسی رواج پیدا کرده است که از این بین میدان مغناطیسی به دلیل ارزان بودن و سهولت استفاده، کاربردهای تجاری گسترده‌ای پیدا کرده است. ذرات مغناطیسی تا دهه ۸۰ چندانی قابل توجه نبودند. با توسعه فناوری نانو، تحقیقات زیادی بر روی کاربرد نانوذرات مغناطیسی (Magnetic Nanoparticles) در دارورسانی صورت گرفته است. ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات مغناطیسی، سبب شده که برای دارورسانی هدفمند بیشتر مورد توجه قرار گیرند. مزایای نانوذرات مغناطیسی عبارتند از:

\* تجمع نانوذرات در اثر اعمال میدان مغناطیسی خارجی

\* سازگاری با محیط زیست

\* اختصاصی شدن به وسیله لیگاندهای هدف‌گذاری شده

\* قابلیت کنترل از راه دور

\* تغییر خواص سطحی نانوذرات مغناطیسی باعث کنترل رهایش دارو می‌شود که با استفاده از پوشش‌های پلیمری حساس به pH و دما انجام می‌شوند [۴،۵].

مهم‌ترین و کارآمدترین نانوذره‌ای که تاکنون استفاده شده است نانوذره سوپراپارامغناطیس اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) است [۶].

## ۲-۲ هدف‌گیری غیرفعال

هدف‌گذاری غیرفعال زمانی است که بافت بیمار، ویژگی‌های فیزیولوژیکی مختص به خود داشته‌باشد که با توجه به آن بتوان شرایطی به وجود آورد که منجر به تجمع انتخابی دارو در بافت بیمار شود. به عنوان مثال نوسامانه‌ها می‌توانند برای هدف‌گیری غیرفعال از ویژگی‌های ساختاری بافت تومور استفاده کنند. زمانی که حجم تومور بیشتر از ۲ میلی‌متر مکعب می‌شود نفوذپذیری آن کاهش می‌یابد. این کاهش بر روی قابلیت جذب مواد زائد، غذا و اکسیژن‌رسانی به بافت، اثر می‌گذارد. بافت توموری برای مقابله با این مشکل، فرایند رگ‌زایی (Angiogenesis) را شروع می‌کند. در پی این اتفاق مشکلات چون ناهنجاری غشای پایه، فقدان



برای بهبود مدیریت بیماری‌ها اهمیت زیادی دارد [۸]. مواد زیست سازگار (Biomaterials) برای طراحی سامانه حامل داروی پایدار و سازگار با محیط زیست نیاز است که می‌تواند شامل پلیمرهای طبیعی، ترکیبات فلزی، پلیمرهای سنتزی و اصلاح شده باشد. سازگاری با محیط زیست و زیست تخریب پذیری این مواد اثر قابل توجهی در کاهش اثرات سمی دارد. سامانه حامل داروی مناسب باید روی جذب، توزیع و میزان سازوکار دارو اثر داشته باشد [۹]. این امر توسط سامانه‌های کنترل شده دارورسانی محقق شده است. سامانه‌های دارورسانی کنترل شده، با استفاده از کنترل زمان و مکان آزاد شدن دارو، عملکرد سامانه را کنترل می‌کنند. ویژگی اصلی این سامانه‌ها، کنترل بر سرعت آزاد شدن و هم‌چنین روش آزاد کردن است [۱۰]. روش آزاد شدن و سرعت آن مولفه‌های اصلی سامانه دارورسانی است [۱۰]. در ادامه به اختصار چندین سامانه مختلف از حامل‌های دارورسانی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۳-۱ نانولیپوزوم‌ها

نانولیپوزوم‌ها (Nanoliposomes)، نانوساختارهای خود تشکیل شونده‌ای هستند که از کنار هم قرار گرفتن مولکول‌های لیپیدی، در محلول آبی تشکیل می‌شوند. مولکول‌های چربی دوست فسفولیپید، به گونه‌ای در کنار هم قرار می‌گیرند که گروه‌های آبگریزشان به سمت داخل کره و گروه‌های آب دوستشان به سمت خارج کره جهت گیری کرده باشد. به این ترتیب غشای کروی دولایه تشکیل می‌شود. این نحوه جهت گیری، امکان بارگیری داروهای آب دوست در هسته، و داروهای آب گریز در پوسته لیپوزوم‌ها را امکان پذیر می‌سازد (شکل ۱).

برای به دست آوردن لیپوزوم‌هایی با خصوصیات متمایز و ایده آل میتوان با اصلاح سطحی آنها تاحدودی به این مقصود رسید. با اصلاح سطحی و به دست آوردن ویژگی‌های جدید، گستره کاربردهای لیپوزوم‌ها به عنوان حامل در سامانه‌های دارورسانی نوین بسیار گسترش یافته است [۹].

از مزایای نانولیپوزوم‌ها می‌توان به کیفیت عالی ساخت، تنوع در اندازه ذره‌ای، سهولت تولید در حجم‌های صنعتی، بارالکتریکی و ترکیب شیمیایی اشاره

پرست‌های پوشش دهنده اندوتلیال و در نتیجه شکل گیری رگ‌های نشت کننده حاوی منافذ و پنجره‌های به اندازه بین ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر اشاره کرد. با توجه به نوع تومور، اندازه منافذ متفاوت است. علاوه بر این به سبب نبود سامانه لنفاتیک (Lymphatic System) کارآمد در بافت توموری، فشار میان بافتی در مرکز تومورها بیشتر از محیط اطراف است. افزایش فشار داخلی، سبب ایجاد جریان رو به بیرون مایع میان بافتی می‌شود و در نتیجه نشر دارو را به مرکز تومور کاهش می‌دهد [۶].

### ۳-۲ هدف گیری فعال

هدف گیری فعال با متصل شدن مولکول‌های هدف گیرنده به حامل‌های دارورسانی محقق شده است. در این روش می‌توان دارو را به شکل کاملاً اختصاصی به بافت بیمار، مولکول‌های اختصاصی، اندامک‌های درون سلولی انتقال داد. به طور کلی در این روش حامل‌های دارویی مانند پپتیدها (Peptides)، اسیدهای نوکلئیک (Nucleic Acids)، پادتن‌ها (Antibody) به سمت گیرنده‌ها هدایت می‌کنند.

از بین حامل‌های دارورسانی، پادتن‌های مونوکلونال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند؛ زیرا قابلیت اتصال به آنتی‌ژن‌های اختصاصی تومور را دارند. برای این کار آنتی‌ژنی مناسب است که در سطح همه سلول‌های سرطانی بیان شده باشد اما در سطح سلول‌های سالم وجود نداشته باشد تا امکان اختصاصی عمل کردن وجود داشته باشد [۷].

### ۳ سامانه‌های دارورسانی

سامانه‌های دارورسانی باعث گسترش و پیشرفت شگرفی در زمینه داروسازی شده است. در داروسازی، از حیاتی‌ترین نیازها، پیدا کردن و ساخت حامل‌های مناسب دارو برای دارورسانی است. در نتیجه اثرات جانبی داروها به دلیل استفاده از مقدار کم از داروها و اثرپذیری در نواحی خاص، کاهش می‌یابد. سامانه دارورسانی بدون هدف باعث توزیع دارو در بدن و اثرپذیری کل نواحی بدن از دارو می‌شود. این پراکندگی و توزیع، باعث اثرات سمی روی نواحی دیگر و هم‌چنین اتلاف ترکیبات مهم دارویی می‌شود. در مهندسی پزشکی، طراحی حامل‌های دارویی برای تشخیص و درمان بهتر

به دو دسته:

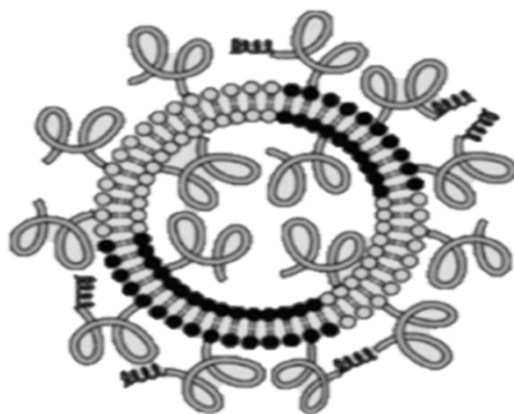
\* پلیمرهای طبیعی مانند: آلبومین، هپارین و کیتوسان  
 \* پلیمرهای سنتزی مانند: پلی لاکتیک اسید (PLA)، پلی لاکتیک کوگلیکولیک اسید (PLGA)، پلی گلوتامیک اسید (PGA)، متاکریل آمید کopolymer (HPMA) تقسیم می‌شوند. البته با توجه به اهمیت زیست تخریب پذیری و ایمنی معمولاً از پلیمرهای طبیعی برای رساندن طیف وسیعی از داروها (از مولکول‌های کوچک) استفاده می‌شود [۱۱، ۱۲]. کopolymerهای حساس به محرک‌های خاص، زیرمجموعه مواد هوشمند هستند که به عنوان حامل‌های دارو و ژن مورد استفاده قرار می‌گیرند. در گزارش مقننی و همکاری‌ها از پلیمرهای حساس به دما و نور مانند پلی ایزوپروپیل آکریل آمید (PNIPAM) و پلی متیل متاآکریلات (PMMA) استفاده شده است. این پلیمرها در محلول به صورت هوشمند به شکل میسل درآمده و به عنوان حامل دارویی مانند داروی دوکسوروبیسین (DOX) استفاده می‌شوند. رهایش دارو با تغییرات میزان اسیدی بودن محیط یا با نور و دما انجام می‌شود [۱۱].

همچنین در مقاله‌ای از گروه دیناری در سال ۲۰۱۹، چارچوب تیرازین کووالانسی برپایه پلی ایمین (PI-CTF) تهیه شده و به عنوان حامل دارویی سورافنیب (Sorafenib (SFN)) استفاده شده و بازدهی رهایش دارو در pHهای مختلف بررسی شده است، که به دلیل تخلخل بالا، بازدهی خوبی به دست آمده است [۱۲].

### ۳-۳ نانوذرات لیپیدی جامد

این حامل‌های کلوئیدی از لیپیدهای زیست سازگار یا زیست تخریب پذیر ساخته شده اند که در دمای بدن جامد بوده، بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر است. یکی از مشکلات استفاده از این نوع نانوذرات، امکان پاک شدن سریع آن‌ها از جریان خون توسط سامانه ماکروفاژها (Macrophage) است. برای غلبه بر این مشکل می‌توان از راه‌های زیر استفاده کرد:

اگر اندازه نانوذرات لیپیدی جامد حدود ۱۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر باشد، عمدتاً قابلیت فرار از سامانه‌های پاک کننده را دارند. همچنین با اتصال ترکیبات آبدوست مانند پلیمر پلی اتیلن گلیکول (PEG) یا اتصال پادتن‌ها بر روی این ساختارها می‌توان علاوه بر محافظت از نانوذرات در مقابل سامانه‌های پاک کننده خونی، آن‌ها را برای هدف



شکل ۱ تصویری از نانولیپوزوم هدف گذاری شده با گیرنده‌های ایتگرین. با اتصال این نانولیپوزوم‌ها به سلول‌های سرطانی، داروی محصور در آن آزاد شده و باعث تخریب سلول سرطانی می‌شود.

کرد. حامل‌های لیپوزومی، زیست فرسایشی و غیرسمی است. دارو در درون این حامل‌های لیپوزومی از خطر تجزیه آنزیمی در امان می‌ماند [۹].

### ۳-۲ نانوذرات پلیمری

این نانوذرات در مقایسه با سایر نانوذرات کلوئیدی در مواجهه با مایعات بدن پایداری بیشتری دارند. به علاوه پلیمر آن‌ها می‌تواند با تغییراتی، خاصیت آزادسازی کنترل شده نیز داشته باشد. نانوذرات به عنوان حامل‌های دارویی می‌توانند از پلیمرهای آماده یا از پلیمری کردن مونومرها تشکیل شوند و نانوکپسول یا نانوکره ایجاد نمایند. اخیراً، نوع زیست تخریب پذیر آن‌ها به دلیل توانایی در آزادسازی ملایم دارو، امکان بارگذاری مقادیر بالای مواد دارویی و جلوگیری از تخریب دارو توجه خاصی را به عنوان سامانه‌های بالقوه مناسب برای دارورسانی به خود اختصاص داده‌اند. نمونه موفق نانوذرات استفاده شده در فاز درون بدن برای دارورسانی به مغز، پلیمر سریع تخریب شونده پلی بوتیل سیانوآکریلات (Polybutylcyanoacrylate) است. بر سطح این نانوذرات می‌توان تغییراتی ایجاد کرد و با اتصال لیگاند یا پلیمر پلی اتیلن گلیکول موجب بهبود دارورسانی به سلول‌ها و هدفمندسازی آن شد. در این سامانه، دارو هم به صورت به دام افتاده یا اتصال یافته توسط پیوند کووالانسی به ماتریس پلیمری بارگذاری می‌شوند. به طور کلی پلیمرهای مورد استفاده در تهیه این ساختارها

زیاد دندریمر نامیده شده که واژه‌ای یونانی و برگرفته شده از دندرون به معنای درخت است. از ویژگی‌های دندریمرها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- \* حضور تعداد زیادی انشعاب انتهایی موجب افزایش انحلال‌پذیری و اختلاط پذیری و واکنش پذیری دندریمرها می‌شود.
- \* ویژگی‌های بی‌نظیر دندریمرها مثل اندازه کنترل شده، تکاشیدگی و گروه‌های سطحی تغییرپذیر، این مولکول‌ها را برای کاربردهای زیست پزشکی، مطلوب می‌سازد.
- \* گروه‌های انتهایی در دندریمرها می‌توانند توسط عامل‌های مختلف درمانی و تصویربرداری، به‌طور خاص و کنترل شده عامل‌دار شوند که این خود پتانسیلی برای استفاده آن‌ها در دارورسانی هدفمند محسوب می‌شود.
- \* وجود حفره‌های خالی در دندریمرها برای کپسوله کردن مولکول‌های دارویی آب‌گریز استفاده می‌شود.
- \* دندریمرهای محلول در آب قابلیت اتصال به مولکول‌های آب‌گریز با خواص ضدقارچی یا ضدباکتریایی را دارند. احتمال آزادسازی داروی متصل شده بر اثر تماس با موجودات زنده مورد هدف وجود دارد و بنابراین این کمپلکس‌ها به‌عنوان سامانه‌های رسانش دارو لحاظ می‌شوند. در گزارش گروه عزتی، در سال ۲۰۱۹، از دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین (PAMAM) به‌عنوان حامل داروی کورکومین استفاده شده است [۱۵].

### ۳-۵ حامل‌های نانومتخلخل

اخیراً جاذب‌های متخلخل نیز در سامانه‌های دارورسانی ورود پیدا کرده، به‌عنوان حامل‌های نانومتخلخل از آن‌ها

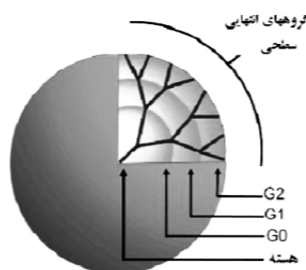


درمانی اختصاصی به سلول‌های مغزی آماده کرد. مقاله‌ای در سال ۲۰۲۰، به بررسی اثرات وجود کیتوسان و پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) در بازدهی سامانه‌های دارورسانی پپتیدی پرداخته است. که در این گزارش از GF-17 به‌عنوان سامانه دارورسانی پپتیدی استفاده شده است. با استفاده از این دوماده، پتانسیل نگه‌داری حامل دارویی افزایش پیدا می‌کند [۱۳].

دارورسانی توسط نانوذرات لیپیدی جامد به عوامل مختلفی مانند ماده فعال مورد استفاده، راه تجویز نمونه‌ها، نوع تعامل بدن با ذرات و هم‌چنین نوع لیپید بستگی دارد. مهم‌ترین آنزیم موثر بر این ساختارها لیپاز (Lipase) است. سرعت تخریب لیپیدهای مختلف با این آنزیم متفاوت است. به‌عنوان مثال هرچه طول زنجیره لیپیدی طولانی‌تر باشد، تأثیر آنزیم در تخریب آن آهسته‌تر است. در حضور بعضی از امولسیون‌کننده‌ها نیز سرعت تخریب کم می‌شود و امولسیون‌کننده به‌عنوان محافظ لیپید عمل می‌کند. در گزارش شکوهی‌راد و همکارانش در سال ۲۰۲۰، از نانوذرات طلا (GNPs) با پوشش پلیمر زیستی پکتین (Pectin) به‌عنوان سامانه دارورسانی کورکومین (Curcumin) در میزان اسیدی بودن مختلف، استفاده شده است. در این گزارش سه اندازه مختلف سنتز شده و مورد آزمایش قرار گرفته است [۱۴].

### ۳-۴ دندریمرها

دندریمرها (Dendrimers) گروهی از پلیمرهایی سه‌بعدی و در ابعاد نانو هستند که در محلول با ساختار کروی فشرده مشخص می‌شوند. این مولکول‌های با انشعاب



شکل ۲ مشخصات کلی دندریمر شامل هسته، نسل‌ها (دندریمری با چهار نسل، سمت راست) و گروه‌های سطحی انتهایی.

جدیدی از زئولیت‌های غیرآلی که بلورهای آن مشخصاً از  $(\text{AlPO}_4\text{-}n)$  ساخته شده بود را معرفی کردند (در اینجا  $n$  نوع ساختار ماده حاصل از شرایط و عوامل موثر بر سنتز را می‌رساند). منافذ این ترکیبات به دلیل بزرگ بودن (گاهاً تا ۱۲ برابر بزرگ‌تر از مولکول‌های دارویی) کاربرد زیادی در دارورسانی دارند [۱۸].

### ۳-۶ مزو متخلخل

مواد مزومتخلخل قابلیت متراکم کردن چندین لایه را در درون خود دارند. منافذ این مواد در محدوده ۵۰-۲۰ نانومتر است. مواد مزومتخلخل به دلیل اندازه مناسب تخلخل‌ها برای مولکول‌های دارویی نسبت به سایر مواد متخلخل در دارورسانی کاربرد وسیع‌تری دارد. به طوری که گفته می‌شود اکثر حامل‌های متخلخلی که در تحقیقات دارورسانی به کار برده شده جزو این دسته از مواد هستند. برخی از ترکیبات سیلیکای مزومتخلخل و موارد به کار گرفته شده از آن‌ها، به اختصار بیان می‌شود [۱۹، ۲۱].

### ۳-۶-۱ نانوذرات سیلیکای متخلخل

اندازه ذره‌ای این مواد در حدود ۵۰-۲۰ نانومتر و سطح مخصوص آن‌ها در حدود  $1500\text{-}7000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  است. این مواد به دلیل داشتن ویژگی‌های مناسبی چون پایداری شیمیایی و حرارتی و نیز داشتن شکل ظاهری و میزان تخلخل مناسب، همچنین داشتن سطحی که می‌تواند به طور اختصاصی با گروه‌های آلی و معدنی وارد واکنش شود. در زمینه‌های محافظ‌های کاتالیزوری، حذف فلزات سنگین از آب و بسیاری زمینه‌های دیگر مثل جذب سطحی و جداسازی شیمیایی و از همه مهم‌تر به دلیل سازگاری زیستی می‌توانند در کنترل آزادسازی داروها و به عنوان حامل‌های ژنی در زیست فناوری مورد استفاده قرار گیرند [۱۹]. در مراحل بعدی مطالعات، دسته‌های مختلفی از این مواد مثل MCMs (Mobil Crystalline Matter)، SBA (Santa Barbara Amorphous) و FSMs (Derived Mesoporous Silica) سنتز شده و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های فیزیکی این نانوذرات، در ارتباط با عوامل بسیاری از جمله تغییر در منبع سیلیکا است که روی سرعت آزادسازی اثرگذار است. چندین منبع برای سنتز سیلیکا مورد ارزیابی قرار گرفته است. دو منبع برای سنتز این دسته از جاذب‌ها، تترااتوکسی سیلان (TEOS) و سدیم سیلیکات است. وقتی

استفاده می‌شود. از مهم‌ترین نانومتخلخل‌های مورد استفاده در دارورسانی چارچوب‌های فلز-آلی، MCM41، MOFs) و SBAs و سرامیک‌های متخلخل هستند. ویژگی‌های مانند ساختار متخلخل پایدار، همگن و یکنواختی تخلخل‌ها، مساحت سطح زیاد، قابلیت کنترل اندازه تخلخل‌ها، سازگاری با محیط‌زیست و زیست تخریب‌پذیری این ترکیبات را مورد توجه قرار داده است [۱۶، ۱۸].

### ۳-۵-۱ چارچوب‌های آلی-فلزی

چارچوب‌های آلی-فلزی، معمولاً با روش حلال گرمایی تهیه می‌شوند و به علاوه این روش، روش‌های متفاوت دیگری نیز وجود دارد. چارچوب‌های آلی-فلزی شامل ترکیبات آلی و هم‌چنین معدنی هستند که به همین دلیل این گروه از مواد شامل ویژگی‌های هر دو دسته از مواد هستند که خاصیت فوق‌العاده‌ای به این ترکیبات می‌دهد. یکی از مشکلات استفاده از این مواد اندازه منافذ کوچک آن‌ها است که در سال‌های اخیر با گزارش‌هایی درخصوص سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی با تخلخل‌های مزو این مشکل در حال حل شدن است. چارچوب‌های آلی-فلزی از نظر ساختاری اساساً پلیمرهای منسجمی هستند که از پلیمرهای پیوندی آلی و یون‌های فلزی ساخته شده‌اند [۱۶، ۱۷]. در گزارش گروه حسینی صدر، سال ۲۰۲۰، نانوحامل با تخلخل بالا و دارای خاصیت مغناطیسی برای داروی سلکوکسیب (Celecoxib) تهیه شده است. به این صورت که چارچوب آلی-فلزی بر پایه فلز آهن (MIL-100(Fe)) بر روی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  رشد داده می‌شوند. پس از بارگیری دارو، تأثیر عوامل مختلف مانند pH محیط مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۶].

در مقاله‌ای از گروه همتی‌نژاد، در سال ۲۰۲۰، از چارچوب آلی-فلزی با پایه فلز روی، برای بررسی اثرات مولکول‌های زیستی مختلف از جمله ۵-فلوئوروراکیل (5-fluorouracil)، کافئین، بنزوکاین (Benzocaine) بر روی بازدهی رهایش دارو از این حامل انجام شده است [۱۷].

### ۳-۵-۲ آلومینوفسفات‌های مزو-میکرو متخلخل

نانوذرات دسته زئولیت برای موارد کاتالیزوری و جذب سطحی، بسیار مورد توجه هستند نیز در این حوزه کاربرد دارند. در سال ۱۹۸۲ ویلسون و همکارانش دسته

نویسن در دارورسانی به شمار می‌رود. MCM41 ماده‌ای غیرآلی است که از اختلاط پلی‌سیلوکسان با گروه‌های سیلانول تشکیل شده است. سنتز می‌تواند در شرایط اسیدی یا بازی صورت بگیرد. منبع سیلیکا می‌تواند بخار سیلیکا، سدیم سیلیکات یا تتراآلکیل اکسیدسیلان باشد. شکل ظاهری و شکل و اندازه‌ی منافذ این مواد با دستکاری pH و افزودن کمک حلال قابل تغییر است. نخستین مورد از دارورسانی در سامانه‌های غیرآلی MCM41 برای داروی ایوپروفن در سال ۲۰۰۱ گزارش شد. سایر NSAIDها مثل پیروکسیکام هم برای بارگیری در این حامل‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. مشاهده شده است که رهایش دارو از این ماده به اندازه تخلخل‌ها و مساحت سطح دهانه‌های منافذ بستگی دارد [۲۰]. شکل ۳ مسیر سنتز MCM-41 را نشان می‌دهد.

### ۳-۶-۳ Santa Barbara Amorphous (SBAs)

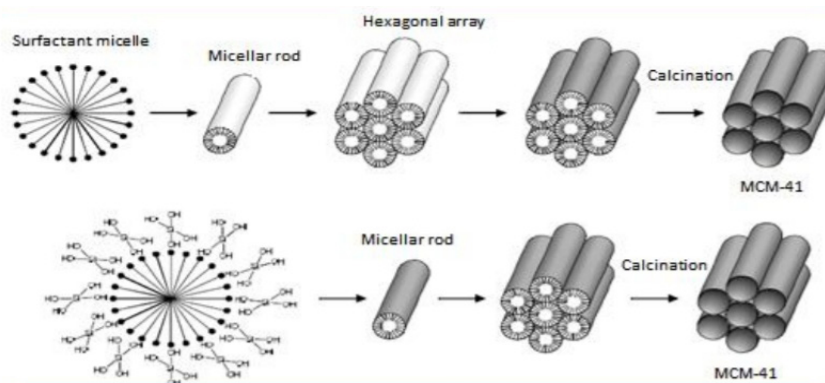
در سال ۱۹۹۸ خانواده جدیدی از مواد سیلیکا با تخلخل‌های منظم مزو که در شرایط اسیدی و با استفاده از کوپلیمرهای غیریونی با مقدار بسیار زیادی از پلی‌اتیلن اکسید و پلی‌پروپیلن اکسید سنتز شده بود، گزارش شد. گستره‌ی تخلخل‌های این دسته از مواد از محدوده میکرو تا مزو متخلخل‌ها، با توجه به شرایط سنتز قابل تغییر است. ویژگی‌های مطلوب سطحی و فیزیک و شیمیایی از قبیل سمیت کم، زیست‌سازگاری و سنتز با استفاده از منابع ارزان را دارند و هم‌اکنون کلی توجه برای مطالعات روی این خانواده هستند. اندازه‌ی کلی این حامل‌ها در محدوده‌ی ۵۰-۲۰ میکرومتر است [۲۲].

که ماده‌ی TEOS در سنتز این مواد به کارگرفته شود سطح مخصوص بالایی ( $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) با منافذی به حجم ( $1/2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ) به دست می‌آید. در حالی که منافذ به دست آمده از سدیم سیلیکات، اندازه منافذ بزرگ‌تری در حدود ۹ نانومتر دارند. علاوه بر این واکنش‌های بین گروه‌های سیلانول در سطح سیلیکا و مولکول‌های دارو در سرعت آزادسازی تأثیر دارد. شایان گفتن است که میزان گروه‌های سیلانول در سطح مواد با منبع TEOS بیشتر از سدیم سیلیکا است [۲۰].

اساساً میزان داروی بارگیری شده، تحت تأثیر حجم تخلخل‌هاست که در بهره‌گیری از TEOS نسبت به سدیم-سیلیکا، به دلیل حجم بالای منافذ بیشتر گزارش شده است. منبع متفاوت سیلیکا و شرایط سنتز مثل pH و انواع آمین‌های کوآترنر و مواد فعال سطحی متنوع، باعث تنوع در انواع مزومتخلخل‌ها از قبیل MCM و SBA می‌شود [۲۰]. در تحقیقی به سرپرستی نمازی، در سال ۲۰۲۰، از اکسیدگرافن مغناطیسی (MG) برای دارورسانی ایوپروفن (IBU) استفاده شده است. به این صورت که ابتدا یون‌های آهن بر روی سطح گرافن رسوب داده شده تا MG به دست آید. سپس اکسیدگرافن مغناطیسی به دست آمده توسط سیلیکای مزومتخلخل پوشش داده شده است (MG@mSiO<sub>2</sub>) [۲۱].

### ۲-۶-۳ Mobil Crystalline Matter (MCM41s)

این جاذب اولین ماده از نسل M41S است که در سال ۱۹۹۲ سنتز شد. این سنتز اولین گام جهشی در طراحی حامل‌های



شکل ۳ سنتز MCM-41.

اثر وژل گرافن (GA NPs) با استفاده از کاهش اکسیدگرافن در حضور ویتامین C به عنوان احیاگر زیستی و در دمای کم سنتز شده‌اند. این نانوحامل برای دو گروه از داروهای ضدسرطان یون زدوده (DOX, Amikacin Sulfate) و غیر یون زدوده (and, D-glucosamine Hydrochloride) استفاده شده است که نسبت به میزان اسیدی بودن محیط حساس است [۲۶].

### ۳-۹ سرامیک متخلخل

سرامیک‌های متخلخل، ساختمان‌های سه بعدی منظمی از حفرات و تخلخل‌های چندوجهی هستند که سلول نامیده می‌شوند. اگر سلول‌های انفرادی در ارتباط باهم باشند به آن‌ها سلول‌های باز گفته می‌شود و اگر در تماس با سلول‌های دیگر نبوده، به اصطلاح منفرد باشند، سلول بسته گفته می‌شود. گاهی سرامیک متخلخل می‌تواند انواعی از این تخلخل‌ها را در خود داشته باشد. به عبارت ساده‌تر بخشی از تخلخل‌های سرامیک ممکن است بسته و بخشی دیگر باز باشد. این ویژگی‌ها، آن‌ها را مناسب کاربردهای متعددی چون محافظ‌های کاتالیزوری، صافی برای فلزات مذاب و گازهای داغ، پوشش نسوز در برابر حرارت، کاشتنی دندان‌ی و جداسازی مواد زیستی مثل پروتئین و DNA کرده است. سه ماده معمول از نانوذرات متخلخل سرامیک، Carbolite، Starlight SLK1000، N-light N<sub>3</sub>، مورد بررسی گرفته‌اند که SLK1000 و C ۲۰/۱۶ از مولیت و N-light N<sub>3</sub> از کوارتز مشتق شده‌اند. داروهایی که برای ارزیابی حامل‌ها، برای بررسی سرعت آزادسازی استفاده شدند شامل اسیدبنزوتیک، دلتیازم و سدیم بنزوات است [۲۷].

تنوع در ساختار مربوط به فرایند ساخت این مواد است. سرامیک متخلخل اساساً از آلومینیوم و سیلیکا و مقدار اندکی از دیگر عناصر اولیه ساخته می‌شود [۲۷].

### ۴ انواع سامانه کنترل شده رهایش دارو

در رهایش دارو به صورت کنترل شده از هیدروژل‌ها، فرایند تبادل یون و سامانه رهایش دارو بر پایه پلیمر استفاده می‌شود [۲۸-۳۰].

### ۴-۱ رهایش دارو به کمک هیدروژل

از هیدروژل‌ها به عنوان حامل برای کنترل رهایش

هرچند سطح مخصوص و حجم تخلخل‌های این خانواده در مقایسه با M41S کوچک‌تر است اما پایداری مکانیکی و حرارتی بالاتری نسبت به M41S دارند. به کارگیری SBA-15 به عنوان حامل دارورسانی مورد ارزیابی قرار گرفته است. ثابت شده است که شکل ساختاری و اندازه‌ی منافذ در آزادسازی آنتولول اثر دارد [۲۲].

### ۳-۷ سایر ترکیبات سیلیکای متخلخل

TUD-1 (Technische Universiteit Delft): این ماده دارای ساختار سه بعدی و مشابه کف است که بارگیری ایوبروفن در آن به بهبود سرعت رهایش دارو منجر شده است. شرایط سنتز برای این ماده با سایر مواد سیلیکای متخلخل کمی متفاوت است و فرایند ساخت برای این ماده بدون حضور ماده فعال سطحی صورت می‌گیرد که هم از نظر کاهش سمیت و هم از نظر اقتصادی حائز اهمیت است و ظرفیت بالایی دارد و برای بارگیری داروهای کم محلول در آب مناسب است [۲۳].

MCF (Meso Cellular Form) که بارگیری داروی ایوبروفن و وانکومایسین در آن‌ها به طور معنی داری باعث افزایش سرعت انحلال داروهای مذکور شده است نیز گزینه مناسبی برای سامانه نوین دارورسانی است [۱۹].  
M-MSS (Magnetic Mesoporous Silica Spheres) قطر ذرات این ماده در حدود ۱۵۰ نانومتر و اندازه منافذ آن ۴ نانومتر است که برای دارورسانی و ژن درمانی، مناسب است. بارگیری داروی ایوبروفن در این ماده به منظور رهایش آهسته کارآمد گزارش شده است [۲۴].

### ۳-۸ گرافن

در سال‌های اخیر با استفاده از این ماده و مشتقات آن کارهای بسیار جالبی انجام شده است. در سال ۲۰۲۰، روش سازگار با محیط زیست و هم‌چنین بازدهی بالا در دارورسانی داروهای سرطانی مانند کورکومین با استفاده از گرافن فلوئورینه شده (Fluorinated Graphene (FG)) در دمای بالا انجام شده است. در این روش از مایعات یونی اسیدی که به عنوان مواد سازگار با محیط زیست شناخته شده‌اند، برای سنتز نانوحامل یونی در دمای بالا که بیشتر حلال‌های فرار آلی قابل استفاده نیستند، به کار برده شده‌اند. با استفاده از این نانوحامل بازدهی دارورسانی به ۷۸٪ رسیده که نسبت به FG‌های تجاری (۵۴٪) بهبود یافته است [۲۵]. در گزارشی توسط اخوان، در سال ۲۰۱۹، نانوذرات

این حالات مقدار دارو در سامانه گردش خون یا محل تزریق افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند در بعضی موارد ایجاد سمیت کند. به این دلیل فناوری‌های رهایش آهسته و کنترل شده دارو با هدف کنترل نرخ رهایش دارو و هدفمند شدن رهایش دارو به سمت بافت یا محل خاص مطرح شد. البته استفاده از این سامانه‌ها محدودیت‌هایی نیز ایجاد می‌کند که ممکن است شامل پدیدایش مسمومیت‌های جدید در اثر به‌کار بردن مواد تازه در بدن همراه با داروها، تأخیر در پراکنده شدن دارو و نیاز به آزمایش‌های جدید برای بررسی حامل دارویی است [۲۸]. شکل ۴ طرح‌واره‌ای از رفتار متورم شدن-جمع شدن هیدروژل‌های حساس به محیط را نشان می‌دهد. در گزارش سال ۲۰۱۹ به سرپرستی امیدی، هیدروژلی جدید با استفاده از گرافن، کیتوسان و سلولز سنتز و طراحی شده است. هیدروژل سنتز شده، ساختار انعطاف‌پذیر و حساس به pH برای دارورسانی داروهای سرطانی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۹].

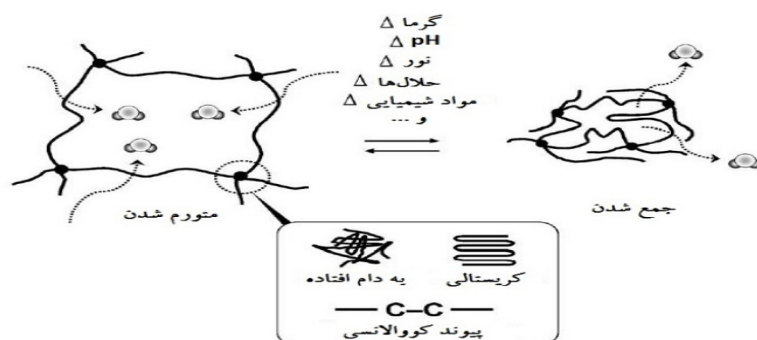
#### ۲-۴ رهایش دارو از طریق فرایند تبادل یونی

یون‌های درون لایه‌های خاک رس توسط فرایند تبادل یون با دارو جایگزین می‌شوند و در بدن با تغییر عواملی از جمله pH آزاد می‌شوند. ایوبروفن و سدیم دیکلوفناک از جمله داروهایی هستند که رهایش آن‌ها توسط هیدروژل‌های چندسازه شامل هیدروتالک مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۹].

#### ۳-۴ سامانه رهایش دارو بر پایه پلیمر

در سامانه رهایش دارو، از پلیمرها (طبیعی و مصنوعی)

داروها در سامانه‌هایی که آزادسازی تحت کنترل پدیده تورم است، استفاده می‌شود. به‌عنوان یکی از سامانه‌های بسیار مورد توجه، پیشرو و پیشقدم در سامانه‌های دارورسانی نوین، هیدروژل‌هایی هستند که حساس به محرک‌های محیطی بوده، می‌توانند تحت تأثیر محرکی خاص مانند کلید، روشن و خاموش عمل کرده، آزادسازی دارو را تحت کنترل درآوردند. این محرک‌های محیطی می‌توانند pH، دما، قدرت یونی، الکتروسیته، مغناطیس، نور یا تفاوت در غلظت ترکیب شیمیایی خاص باشند. در تمام این سامانه‌ها، آزادسازی دارو در مکان‌های خاصی از بدن (مانند pH دستگاه گوارش یا pH اسیدی تر سلول‌های سرطانی) اتفاق می‌افتد. ترکیب کردن هیدروژل‌ها با فن نشان‌دار کردن مولکولی می‌تواند از آن‌ها مواد منحصر به فردی بسازد که نویدبخش آینده سامانه دارورسانی نوین است. سامانه‌های معمولی رهایش دارو در بدن عبارتند از قرص‌ها، کپسول‌ها، کرم‌ها، پمادها، محلول‌ها، ذرات معلق و سامانه‌های تزریقی که استفاده از آن‌ها با وعده‌های متناوب باعث ایجاد نوسان در غلظت داروی خون) گاهی بین دو حد سمی و درمانی (می‌شود که این مشکل همراه با مسائلی نظیر درد تزریق و مشکل بلع قرص‌ها توسط برخی از بیماران موجب توجه به روش‌های مناسب انتقال دارو شده است. غلظت درمانی دارو باید در بیمار به اندازه‌ای باشد که تا زمان مصرف بعدی دارو، نیاز بیمار را برآورده کند. اما متأسفانه مشاهده می‌شود که کاهش یا افزایش بی‌رویه غلظت دارو در بدن، تأثیر گذاری آن را تحت الشعاع قرار می‌دهد. در حقیقت بعد از وارد شدن ناگهانی دارو به بدن، در



شکل ۴ نمایش رفتار متورم شدن-جمع شدن هیدروژل‌های حساس به محیط.

برای بهبود کارایی این سامانه استفاده می‌کنند. مهم‌ترین عامل برای انتخاب پلیمر، زیست‌تجزیه‌پذیر بودن آن است. زیرا وقتی وارد بدن شود، احتیاجی به دست‌کاری دوباره آن نیست و بعد از اتمام فرایند آزادسازی دارو به راحتی از بدن دفع می‌شود. همچنین از روش پلیمری شدن رادیکالی برای سنتز این درشت‌مولکول‌ها استفاده می‌شود. چسبندگی زیستی به‌عنوان چسبندگی بین پلیمر و ساختار زیست‌شناختی تعریف می‌شود. برای ایجاد این حالت چسبندگی، وجود پلیمرها اساسی است [۲۸].

در سال‌های اخیر سامانه رهایش دارو شامل حامل‌های دارای خصلت چسبندگی زیستی، بسیار مهم شمرده شده‌اند. تعدادی از پلیمرهایی که خصلت چسبندگی زیستی دارند عبارتند از پلی(اکریلیک اسید)، پلی- (متااکریلیک اسید)، کربوکسی متیل سلولز و هیدروکسی پروپیل متیل سلولز. از بین این پلیمرها پلی(اکریلیک اسید) (PAA) به‌خصوص در حالت شبکه‌ای شده به‌عنوان گزینه‌ای بسیار خوب به‌علت طبیعت آب‌دوستی، بار منفی و انعطاف‌پذیری بالایش انتخاب شده است. سامانه دارو بر پایه پلیمرها به چهار دسته تقسیم‌بندی می‌شود: سامانه کنترل شده انتشاری، سامانه کنترل شده شیمیایی، سامانه فعال شده با حلال و سامانه کنترل شده مغناطیسی. در گزارش گروه نیکوپور، در سال ۲۰۱۹، سطح نانوذرات طلا با تیوگلیکولیک اسید

## ۵ نتیجه‌گیری

با توجه به موارد گفته شده، آشنایی با انواع روش‌های دارورسانی و سازوکار آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. سامانه‌های هدفمند دارورسانی و چگونگی کنترل رهایش دارو تأثیر قابل توجهی در میزان اثرگذاری دارو و کاهش سمیت دارو دارد. نکته قابل توجه این است که امروزه اهمیت دارورسانی بسیار مورد توجه محققان بوده، در تلاش برای هدفمندسازی و کنترل رهایش داروهای خاص که عوارض جبران‌ناپذیری برای بیمار به دنبال دارند هستند. این امر مستلزم ادغام و هماهنگی بین انواع رشته‌های علمی است. برای توسعه دارورسانی هدفمند نیازمند بررسی فعالیت‌های مرتبط با این موضوع هستیم تا بتوان ایده‌ها را به طرح‌های کاربردی، گسترش یافته و قابل اجرا تبدیل کرد.



## مراجع

۱. حسینی‌زاده سید محمدجواد، مروری بر مهم‌ترین مکانیسم‌ها و سامانه‌های دارورسانی هدفمند، فصلنامه علمی - پژوهشی بیولوژی کاربردی، شماره ۱، ۱۷-۲۸، ۱۳۹۵.
۲. تلیکانی خدیجه، سنتز و تعیین مشخصات هیدروژل‌های پایه کیتوسان در رهایش کنترل شده دارو، دانشگاه گیلان، ۱۳۹۴.
3. Maiti S., Kumar Sen K., Bio-Targets and Drug Delivery Approaches, *Yale J Biol Med.*, 161, 978-994, **2017**.
4. Chong Li., Wang J., Y.Wang Y., Recent Progress in Drug Delivery, *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 9, 1145-1162, **2019**.
۵. ادیب‌کیا خسرو، برزگر جلالی محمد، مروری بر کاربرد جاذب‌های سطحی متخلخل در سامانه‌های دارویی، علوم دارویی، شماره ۲، ۱۰۸-۱۰۳، ۱۳۹۱.
6. Ngoepe M., Choonara Y.E., Integration of Biosensors and Drug Delivery Technologies for Early Detection and Chronic Management of Illness, *Journal Sensors*, 13, 7680-7780, **2013**.
7. Ghasemzadeh H., Rashvand H., Sodium Alginate/Talc-g-Poly Sodium Acrylate Nanocomposite for Delivery of Indomethacin, *International Seminar on Polymer Science and Technology*, **2014**.
8. Lin Y. S., Tsai C. P., Huang H.Y., Kuo C. T., Hung Y., Huang D. M., Chen Y. C., Mou C. Y. Well-ordered mesoporous Silica Nanoparticles as Cell Markers, *Journal of Chemistry Materials*, 17, 4570-4573, **2005**.
9. Theodorescu D., Wittke S., Ross M.M., Walden M., Conaway M., Mischak H., Frierson H., Discovery and Validation of New Protein Biomarkers for Urothelial Cancer: A Prospective Analysis, *The Lancet Oncology*, 7, 230-240, **2006**.
10. Emerich D.F., Thanos C.G., The Pinpoint Promise of Nanoparticle Based Drug Delivery and Molecular Diagnosis, *Biomolecular Engineering*, 23, 171-184, **2006**.
11. Razavi B., Abdollahi A., Roghani-Mamaqani H., Light- and Temperature-Responsive Micellar Carriers Prepared by Spiropyran-Initiated Atom Transfer Polymerization: Investigation of Photochromism Kinetics, Responsivities, and Controlled Release of Doxorubicin, *Polymer*, 122046, **2019**.
12. Mokhtari N., Taymouri S., Mirian M., Dinari M., Covalent Triazine-based Polyimine Framework as a Biocompatible pH-dependent Sustained-release Nanocarrier for Sorafenib: an in Vitro Approach, *Journal of Molecular Liquids*, 111898, **2019**.
13. Khodashenas B., Shokuhi Rad A., Conjugation of Pectin Biopolymer with Au-Nanoparticles as a Drug Delivery System: Experimental and DFT Studies, *Applied Organometallic Chemistry*, 34, 5609, **2020**.
14. Asadzadeh H., Moosavi A., Arghavani J.H., The Effect of Chitosan and PEG Polymers on Stabilization of GF-17 Structure: A Molecular Dynamics Study, *Carbohydrate Polymers*, 237, 116124, **2020**.
15. Ghaffari M., Dehghan G., Baradaran B., Co-delivery of Curcumin and Bcl-2 siRNA by PAMAM Dendrimers for Enhancement of the Therapeutic Efficacy in HeLa Cancer Cells, *Colloids and Surfaces B*, 188, 110762, **2019**.
16. Lajevardi A., Hossaini Sadr M., Badiei A., Armaghan M., Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MIL-100(Fe) nanocomposite: A Nanocarrier for Loading and Release of Celecoxib, *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112996, **2020**.
17. Noorian S.A., Hemmatinejad N., Navarro A.R., Bioactive Molecule Encapsulation on Metal-organic Framework via Simple Mechanochemical Method for Controlled Topical Drug Delivery Systems, *Microporous Materials*, 302, 110199, **2020**.
18. Vallet-Regí M., Balasa F., Colilla M., Manzano M. Bioceramics and Pharmaceuticals: A remarkable synergy, *Solid State Sciences*, 9, 768-776, **2007**.
19. Wang S., Ordered Mesoporous Materials for Drug Delivery, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 1-9, **2009**.
20. Boeckle S., Wagner E., Optimizing Target Gene Delivery: Chemical Modification of Viral Vectors and Synthesis of Artificial Vector Systems, *AAPS J*, 8, 731-742, **2006**.
21. Pooresmaeil M., Javanbakht S., Behzadi Nia S., Namazi H., Carboxymethyl Cellulose/mesoporous Magnetic Graphene Oxide as a Safe and Sustained Ibuprofen Delivery Bio System: Synthesis, Characterization, and Study of Drug Release Kinetic, *Colloids and Surfaces A*, 594, 124662, **2020**.
22. Prasad K., Prathish, K.P., Gladis, J.M., Naidu G.R.K., Rao T.P., Molecularly Imprinted Polymer (Biomimetic) Based Potentiometric Sensor for Atrazine, *Sens, Actuators B Chem*, 123, 65-70, **2007**.
23. Jeong B., Gutowska A., Lessons from Nature: Stimuli-responsive Polymers and their Biomedical Applications, *Trends Biotechnol*, 20, 305-311, **2002**.
24. Millán G.C., Marinero, S.M.L., Castañeda Z.A., Lanao J.M., Drug, Enzyme and Peptide Delivery Using Erythrocytes as Carriers, *J. Controlled Release*, 95, 27-49, **2004**.
25. Kowsari E., Jahanshahi M.J., An Innovative and Eco-friendly Modality for Synthesis of Highly Fluorinated Graphene by an Acidic Ionic Liquid: Making of an Efficacious Vehicle for

- Anti-cancer Drug Delivery, *Applied Surface Science*, 515, 146071, **2020**.
26. Ayazi H., Akhavan O., Graphene Aerogel Nanoparticles for in-situ Loading/pH Sensitive Releasing Anticancer Drugs, *Colloids and Surfaces A*, 186, 110712, **2019**.
27. Miyata T., Asami N., Uragami T., A Reversibly Antigen-responsive Hydrogel, *Nature*, 399, 766–769, **1999**.
28. Kudela P., Koller, V.J., Lubitz. Bacterial Ghost (BGs)-advanced Antigen and Drug Delivery System, *Vaccine*, 28, 5760–5767, **2010**.
29. Omidi S., Pirhayati M., Kakanejadifard A., Co-delivery of Doxorubicin and Curcumin by a pH Sensitive, Injectable, and in Situ Hydrogel Composed of Chitosan, Graphene and Cellulose Nanowhisker, *Carbohydrate Polymers*, 231, 115745, **2019**.
30. Banihashem S., Nezhati M.N., Panahia H.A., Synthesis of Chitosan-grafted-Poly(N vinylcaprolactam) Coated on the Thiolated Gold Nanoparticles Surface for Controlled Release of Cisplatin, *Carbohydrate Polymers*, 227, 115333, **2019**.

## آموزش پلیمر در کره

نویسندگان: چون ه دو و پاتریش تیاتو

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

### واژه های کلیدی:

آموزش پلیمر  
کره جنوبی

### چکیده

آموزش پلیمر در کره جنوبی همگام با صنعتی شدن این کشور، پس از جنگ ۱۹۵۳ کره، با برنامه ریزی جدید توسعه یافته است. پیامدهای جنگ مانند تخریب وسایل تولید باید جبران می شد تا صنعتی شدن و توسعه صنایع پلاستیک روند پویایی پیدا کند. در این مقاله رویکردهای مختلف آموزش پلیمر در دانشگاه ها و انجمن های علمی کره جنوبی مورد بحث قرار می گیرد و به دوره های کوتاه مدت و آموزش پلیمر از طریق شبکه اینترنت پرداخته می شود. تولید صنعتی وسایل الکترونیکی (تلویزیون، تلفن های همراه)، صنایع خودرو سازی و کشتی سازی نیاز به نیروی کار بسیار ماهر مهندسان و دانشمندان علوم دارد که مواد پلیمری لازم را در دسترس قرار دهند. توجه مردم کره به آموزش، از جمله آموزش پلیمر می تواند نقش مهمی در پیشرفت فعلی کره جنوبی داشته باشد.

### مقدمه

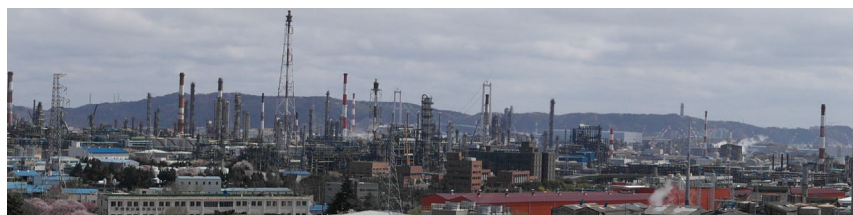
در کره، کفش های لاستیکی اولین محصول نوین پلیمری طی سال های ۱۹۱۰ (شکل ۱) بود. قبل از آن کفش های سنتی از ساقه های برنج و چرم ساخته می شد. واضح است که تولید کفش های لاستیکی و محصولات دیگر باعث راحتی شهروندان و وضعیت بهداشتی آنها شد. به طور مثال، ظروف و وسایل آرایش بانوان از پلاستیک تولید شدند و به دنبال آن مسواک و بدنه رادیو تولید شد. جالب این که جوراب های نایلونی و سایر منسوجات سنتزی در زمان جنگ کره تولید شدند. امروزه صنعت پلیمر کره به ویژه تولید پلی اتیلن

طی دهه ۱۹۶۰ با طرح و برنامه ریزی اقتصادی دولت کره که شامل تاسیس مجتمع پتروشیمیایی اولسان (Ulsan) بود اقتصاد این کشور از رشد زیادی برخوردار شد. بر اساس گزارش جهانی تولید ناخالص ملی کره جنوبی در سال ۱۹۶۲ فقط ۱۰۳/۶ دلار بود و در سال ۲۰۱۳ به ۲۵۹۷۷ دلار رسید. در نتیجه کره جنوبی جایگاه سی ام را در بین قدرت‌های اقتصادی جهان پیدا کرد. کره جنوبی پس از جنگ در رده کشورهای در حال توسعه بود که کمک‌های خارجی دریافت می‌کرد. در دسامبر ۱۹۹۶ به عضویت OECD (سازمان همکاری‌های اقتصادی و توسعه) درآمد و تبدیل به کشوری شد که در حال حاضر به کشورهای در حال توسعه کمک می‌کند. کره جنوبی یکی از کشورهای اصلی دنیا در صنعت الکترونیک است و تلویزیون رنگی و وسایل الکترونیکی مانند تلفن همراه، خودرو و کشتی صادر می‌کند. این پیشرفت‌ها نقش صنایع پلیمر را در اقتصاد کره نشان می‌دهد که بسیاری از محصولات یاد شده از کالاهای مصرفی گرفته تا صنایع ویژه به مواد پلیمر وابسته است. پس از تکمیل مجتمع پتروشیمی اولسان (Ulsan) پلیمرهایی مانند PE, PP, PS, PVC, PET, PAN, BR, SBR تولید شدند (شکل ۲). دومین مجتمع شهر Yosu Chonnam یوسو و چونانم شهر ساحلی جنوب کره ساخته شد (شکل ۳). این سه مجتمع مواد پلاستیکی و لاستیکی برای صنعت الکترونیک و خودرو و کشتی سازی تولید می‌کنند. در حال حاضر کره جنوبی یکی از کشورهای اصلی دنیا در صنعت الکترونیک است و تلویزیون رنگی و وسایل الکترونیک شامل تلفن‌های همراه خودرو و کشتی صادر می‌کند. همگام با رشد صنعت پتروشیمی و پلیمر تقاضا برای نیروهای مهندسی و دانشمندان پلیمر برای راه‌اندازی و



شکل ۱ کفش های لاستیکی کره‌ای برای بچه‌ها، زنان و مردان.

مقام پنجم جهانی را داراست. عربستان سعودی و امارات عربی در دوره‌های بعدی تولید آن را شروع کردند. کره جنوبی فاقد منابع نفت خام است که ماده اولیه پلیمرهاست و شدیداً به واردات نفت خام وابسته است. کره جنوبی در سال ۱۹۴۵ استقلال خود را به دست آورد و دولت کره در سال ۱۹۴۸ تاسیس شد. هنگام دوران تلخ جنگ کره بین سال‌های ۱۹۵۰ تا ۱۹۵۳ بیشتر وسایل صنعتی تخریب شدند. کره جنوبی تقریباً با پشتیبانی خیلی از کشورهای دیگر و سازمان‌های بین‌المللی از صفر شروع کرد و در نتیجه محصولات مختلف پلیمری تولید شد و در سال ۱۹۵۷ قالب‌های اسفنجی پلی یورتان توسط شرکت شیمیایی دونگ شین (Dongshin) تولید شد. فناوری و مواد خام از شرکت بایر آلمان تهیه شد. در سال ۱۹۶۳ نایلون ۶ توسط شرکت نایلون هنگوک (Honkook Nylon) تولید و پلی وینیل کلرید در سال ۱۹۶۶ توسط شرکت پلاستیک دیهان (Daehan) شروع به کار کرد. در سال ۱۹۶۸ پلی اتیلن ترفتالات توسط شرکت نساجی سنتزی دیهان نیز تولید شد.



شکل ۲ مجتمع پتروشیمی اولسان.

پس از جنگ بود که بسیاری از دانشگاه‌های امروزی فعالیت خود را آغاز کردند و کالج‌های فنی تبدیل به دانشگاه شدند. با توسعه مهندسی شیمی و دانشکده مهندسی نساجی در چند دانشگاه آموزش پلیمر در کره شکل گرفت. بسیاری از دانشکده‌های مهندسی شیمی به مهندسی شیمی صنایع شیمیایی و دانشکده‌های شیمی کاربردی تبدیل شدند. به تازگی بعضی از دانشکده‌های مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و زیست‌شناسی تغییر نام داده‌اند و پیرو آن، دوره‌های گرایش پلیمر شروع شد و بسیاری از دانش‌آموختگان پلیمر جذب نیروی کار اصلی صنایع پلیمر کره شدند. اولین دانشکده مهندسی پلیمر در دانشگاه ملی کیونگ پوک (Kyungpook) در سال ۱۹۶۸ شروع به فعالیت کرد. پس از آن در طی سال‌های ۱۹۷۰ سایر دانشگاه‌های ملی و دولتی به ساخت دانشکده‌های مهندسی پلیمر پرداختند. اخیراً نیز بعضی از دانشکده‌های مهندسی پلیمر یا تغییر نام دادند و یا مواد نانو یا بیو را به آن‌ها افزوده‌اند چون همزمان با مهم شدن مواد الکترونیکی مواد نانو و بیو مطرح شدند. لازم به ذکر است که بیشتر دانشکده‌ها مدرک کارشناسی ارشد و دکتری با دروس انگلیسی ارائه می‌دهند و ورود دانشجویان خارجی امکان‌پذیر است. بسیاری از دانشکده‌های شیمی در کره دانش‌آموختگان متخصص پلیمر را به عنوان عضو هیئت علمی استخدام کرده‌اند و به تدریج دوره‌های "مقدمه‌ای بر شیمی پلیمر"، سنتز پلیمر و خواص فیزیکی پلیمرها را تدریس می‌کنند. به تازگی دانشکده‌ها (یا کالج‌ها) مهندسی زیست پزشکی را افزوده‌اند چون پژوهش و کاربرد مواد زیست پلیمر و زیست پلاستیک‌ها از اهمیت روز افزونی برخوردارند. بعضی از دوره‌های معمول آموزش پلیمر در دانشکده‌های مهندسی شیمی شامل موارد زیر است: شیمی پلیمر، مهندسی پلیمر، خواص فیزیکی پلیمرها، مواد پلیمر در زیست پزشکی.

رشته‌های درسی در دانشکده‌های علوم پلیمر و مهندسی متنوع‌ترند و از دوره‌های تخصصی بیشتری نسبت به دانشکده‌های مهندسی شیمی برخوردارند. دوره‌های رایج شامل شیمی پلیمر، پلیمر در آزمایشگاه، خواص فیزیکی پلیمرها، فراورش پلیمرها، سنتز پلیمرها، تجزیه و تحلیل دستگاهی پلیمرها. پلیمرهای عامل‌دار، زیست پلیمرها و پلیمرهای زیست پزشکی در بعضی دانشکده‌های دانشگاه‌ها نیز تدریس می‌شوند. مواد



شکل ۳ مکان‌های سه مجتمع پتروشیمی در کره.

تولید و نگهداری توسعه صنعت پلیمر فزونی یافت. واضح است که آموزش پلیمر به پیشرفت و توسعه صنعت در کره سهم مهمی داشته است. انگیزه قوی آموزشی در کره نیز بسیار مهم است. میزان ورود به دانشگاه (مرحله سوم نظام آموزشی) حدود ۶۹٪ دانش‌آموختگان را در برمی‌گیرد و از سطح متوسط "سازمان همکاری‌های اقتصادی توسعه" که ۵۸٪ است به مراتب بالاتر است. آموزش پلیمر در کره در سال ۱۹۹۷ بازنگری شد و در اینجا فقط به اصلاح و ایجاد تغییر از آن زمان پرداخته می‌شود. آموزش همگانی در کره از سطح ابتدایی تا عالی است. مدارس ابتدایی شامل ۶ سال است. در این مدت دانش‌آموزان یادگیری اولیه را فرا می‌گیرند و در مرحله متوسطه که شامل دو دوره ۳ ساله است، در دوره اول آن با علوم آشنا می‌شوند و در دوره دوم ۳ ساله رشته‌های تخصصی علوم پایه را انتخاب می‌کنند. آموزش در مدرسه متوسطه بسیار فشرده است به طوری که دانش‌آموزان باید برای ورود به دانشگاه آمادگی لازم را داشته باشند. ورود به دانشگاه خود نیاز به امتحان ورودی دارد. در بخش‌های بعدی به آموزش پلیمر که بسیاری از دانشگاه‌ها و موسسات پژوهشی انجمن‌های علمی ارائه می‌دهند می‌پردازیم با تاکید بر تجربه ما آموزش دوره‌های برخط (Online) کامپیوتر و دوره کوتاه مدت در پلیمر شرح داده می‌شود.

## آموزش پلیمر در دانشگاه‌ها

آموزش پلیمر در کره پس از جنگ کره شروع شد.

## آموزش پلیمر توسط انجمن‌های علمی و پژوهشگاه‌های تخصصی

آموزش پلیمر در کره منحصر به فرد است زیرا نه فقط به دانشجویان کالج آموزش می‌دهد بلکه برای استخدام شدگان صنایع پلیمر و بخش دولتی نیز خدمت می‌کند. بسیاری از نیروهای استخدامی صنایع شیمیایی در صنایع پلیمر مشغول هستند و بسیاری دوره‌های پلیمر را در مدرسه، کالج یا دانشگاه سپری نکرده‌اند، اما به دانش اولیه و علوم و فراورش پلیمر نیاز دارند. این استخدام شدگان شامل دانشمندان و مهندسان و هم بازرگانان است که در تولید، تحقیق و توسعه و بازاریابی زمینه‌های مختلف در پلیمر بلکه الکترونیکی، خودرو، پزشکی و وسایل پزشکی و سایر زمینه‌ها فعالیت می‌کنند. بسیاری از انجمن‌های علمی بطور فعال در آموزش و نشر علوم پایه و تکنولوژی

درسی در بین دانشکده‌های علوم پلیمر و مهندسی یکسان نیست. امروزه آموزش پلیمر در بسیاری از دانشکده‌های مختلف شامل دانشکده‌های شیمی، مهندسی شیمی و دانشکده‌های مرتبط با علوم پلیمر، مهندسی انجام می‌شود. دانشمندان پلیمر و مهندسی که با پیشینه پلیمر تخصصی دارد استخدام صنایع پلیمری کره جنوبی می‌شوند. در سال‌های اخیر دولت کره دست به چند ابتکار موفقیت آمیز زده است که آموزش پلیمر کشور کره را از طریق برنامه "مغز کره ۲۱ (BK ۲۱)" و دانشگاه با رتبه جهانی (WCU) ارتقا دهد. بسیاری از این اقدام‌ها مسیرهای جدیدی در آموزش پلیمر را گشودند. بنیاد پژوهشگاهی علوم پایه سبب افزایش پژوهش و آموزش در علوم مرتبط با پلیمر شد. این ابتکارات مسلماً برای دانشمندان نسل بعد مفید خواهد بود.

جدول ۱ دانشگاه‌هایی که در کره جنوبی دارای دانشکده‌های مرتبط با پلیمرند.

---

دانشگاه ملی پوسان Busan - دانشکده علوم و فناوری پلیمر - دانشکده علوم و مهندسی مواد آلی
دانشگاه ملی چون بوک Chunbuk - دانشکده علوم و تکنولوژی نانوپلیمر - دانشکده مواد و مهندسی الیاف آلی
دانشگاه ملی چونام Chunnam - دانشکده پلیمر و مهندسی سامانه الیاف
دانشگاه چوسون Chuson - دانشکده مهندسی بیوپزشکی و پلیمر
دانشگاه ملی چونگ نام Chungnam - دانشکده علوم و مهندسی پلیمر - سامانه مواد آلی پیشرفته و نساجی
دانشگاه دنکوک Dankook - دانشکده علوم و مهندسی پلیمر - دانشکده مهندسی سامانه الیاف
پژوهشگاه علوم و فناوری گوانگجو Gwangju - علوم و مهندسی مواد
دانشگاه هانیانگ Hanyang - دانشکده آلی و مهندسی مواد
دانشگاه این‌ها Inha - دانشکده مهندسی و فناوری پلیمر و دانشکده مهندسی مواد آلی کاربردی
پژوهشگاه پیشرفته کره در علوم و فناوری - دانشکده علوم و مهندسی مواد آلی
دانشگاه کیونگ هی Kyunghee - دانشکده مهندسی مواد پیشرفته برای اطلاعات و الکترونیکی
دانشگاه ملی کیونگ پوک Kyungpook - دانشکده علوم و مهندسی پلیمر - دانشکده مهندسی سامانه الیاف
دانشگاه ملی سئول Seoul - دانشکده مواد و مهندسی مواد
دانشگاه ملی سون چون Sunchon - دانشکده مواد و مهندسی پلیمر
سونگ کیونگوان Sungkyunkwan - دانشکده مواد و مهندسی پلیمر

---

پهنای باندهای ارتباطات اینترنتی است. آموزش از طریق اینترنت بسیار فعال است، گرچه تعدادی دانشگاه با شیوه برخط وجود دارد ولی به دلیل نیاز به آزمایشگاه‌ها هنوز تدریس مهندسی و علوم طبیعی در سطح درجه دانشگاهی مقدور نبوده است. به هر جهت یکی از راه‌های آموزش و نشر دانش فناوری‌ها و اطلاعات پلیمری از طریق اینترنت انجام می‌شود. در سال ۲۰۰۰ شبکه‌ای برای دوره پلیمر شروع به کار کرد که بنام "شیمی و فناوری پلیمر" است و برای سال‌هاست که به آموزش می‌پردازد.

(<http://www.chemistryculture.org/cypolychemtech.html>)

این سایت به ارائه اخبار می‌پردازد و بطور مشخص محتوای کتاب‌های شیمی و فناوری پلیمرها را در دسترس متقاضیان قرار می‌دهد (جدول ۲) و بطور دائم بروز رسانی می‌شود. این شبکه هم دارای ویدیو و هم فایل‌های صوتی است، گرچه دروس زیادی به زبان انگلیسی در اینترنت وجود دارد ولی تعداد کمتری از

با شیوه‌های مختلف مشغولند. مهم‌ترین نهاد "انجمن پلیمر کره (www.polymer.or.kr) (PSK) است. این انجمن برنامه‌های آموزشی متنوع و گسترده‌ای را برای اعضای آن در دسترس قرار می‌دهد. برنامه‌های انجمن برای اعضا در جهت کسب دانش و اطلاعات لازم درباره فناوری رایج مفید هستند و در عین حال به شبکه دانشمندان و مهندسان پلیمر می‌پیوندند. نمونه چنین برنامه‌هایی به شرح زیر است.

- آکادمی پلیمر

برنامه‌ای دو روزه متشکل از سخنرانی روی مباحث علوم و تکنولوژی پلیمر.

- دوره تکنولوژی‌های جدید

این برنامه تکنولوژی‌های جدید را در دسترس اعضا قرار می‌دهد که یک‌روزه است.

- سمینار تجزیه پلیمرها، این سمینار روش‌های تجزیه و اطلاعات روی مواد پلیمر را در طی دو روز در دسترس همگان قرار می‌دهد.

مسئله زبان در آموزش پلیمر با توجه به واژه‌های متعدد به زبان انگلیسی موضوعی مورد بحث است. ترجمه واژه‌های پلیمری از انگلیسی به زبان کره‌ای که متخصصان و دانشجویان کره بتوانند اصطلاحات پلیمر را درک کنند بسیار مهم است. در نتیجه انجمن پلیمر کره دست به انتشار لغت نامه انگلیسی/کره‌ای و کره‌ای/انگلیسی زده است.

بسیاری از فارغ‌التحصیلان و دانشمندان در گام نهادن به توسعه و آموزش پلیمر علاقمندند و بسیاری از دانشجویان نیز وارد صنایع پلیمر شده‌اند. انجمن‌های علمی نقش بسیار مهمی در آموزش بسیار پرهیجان پلیمر ایفا می‌کنند. این انجمن‌ها شامل: انجمن شیمی صنعتی و مهندسان کره، انجمن لاستیک کره در زیست مواد و انجمن پلی یورتان کره با برگزاری دوره‌های کوتاه مدت، کارگاه‌ها، گردهمایی‌ها و کنفرانس‌های فنی سالانه مرتبط با پلیمرها برای اعضا فعال هستند. پژوهشگاه‌ها مانند پژوهشگاه علوم و تکنولوژی کره و پژوهشگاه فناوری شیمیایی تحقیقاتی کره در آموزش پلیمر سهم مهمی به ویژه در فراهم کردن فرصت کاری و کسب درجه علمی بالاتر داشته‌اند. سخنرانی‌های برخط (کامپیوتری Online) برای آموزش پلیمر با سرعت نفوذ اینترنت در کره جنوبی در بالاترین سطح در مقیاس جهانی مطرح است. کره جنوبی دارای پر سرعت‌ترین

جدول ۲ موضوع و محتوای سخنرانی‌های برخط.

مقدمه
کاربرد پلیمرها
مقدمه‌ای بر پلیمرها
خواص فیزیکی پلیمرها و روش‌های آزمون
فراورش پلیمرها
افزودنی‌ها
وزن مولکولی پلیمرها
پلیمرهای طبیعی
شیمی نفت
سنتز مونومرها
پلیمرشدن مرحله‌ای
پلیمرشدن رادیکالی
پلیمرشدن یونی
پلیمرشدن کئوردیناسیون
پلیمرشدن حلقه گشایی
واکنش‌های پلیمرها
شناسایی پلیمرها
فناوری نانو و پلیمرهای جدید

(همچنان ادامه دارد) برگزار شده است. دوره‌های کوتاه مدت سبب جلب بسیاری شرکت کننده شده است و تعداد شرکت کنندگان تا آن سال ۴۰۰۰ نفر است. هر بار تعداد شرکت کننده به ۱۰۰ نفر می‌رسد. دوره‌های کوتاه مدت باعث انتشار دانش پایه، معرفی راه حل‌هایی برای مسایل و ارائه اطلاعات جدید روی فناوری‌های جدید است و معرفی مباحث سخنرانی روی موضوعات مختلف مرتبط با پلیمر است.

### نتیجه گیری

آموزش پلیمر در دانشگاه‌ها و انجمن‌های علمی کشور کره همچنان فعال پیش می‌رود و از بسیاری شیوه‌های آموزشی برای دانشجویان و استخدام شدگان بهره‌گیری می‌کند. آموزش پلیمر باعث تربیت نیروهای متخصص ورزیده‌ای برای راه‌اندازی، نگهداری و توسعه بیشتر صنایع پلیمر در کره شده است. در نتیجه آموزش پلیمر سهم قابل توجهی در توسعه اقتصاد کره جنوبی داشته است. البته ضروری است که همچنان دانش نوین فناوری‌ها را بتوان از طریق برنامه‌های آموزشی پلیمر به زبان بومی در دسترس دانشجویان و متخصصان قرار داد.

### مرجع

Choon H. Do., Patrich Theato, Macromal Symp, 355, 68-74, 2015.  
doi:10.1002/masy.201500088.

درس‌ها به زبان کره‌ای است در نتیجه تارنمای دروس پلیمر به زبان کره‌ای از ضروریات است. این شبکه برای عموم کاملاً باز است و نیازی به ورود نام کاربری و رمز ندارد. از این لحاظ به عهده فرد است که مایل باشد از شبکه استفاده کند. امتیاز این شبکه این است که اغلب سوال‌های زیاد کاربران را منعکس می‌کند.

### دوره‌های کوتاه مدت در ارائه مباحث پلیمر

آموزش رایگان پلیمر بطور پیوسته از سال ۱۹۹۵ توسعه پیدا کرده است. این دوره شامل سخنرانی روی مباحث پتروشیمی دوبار در سال برگزار می‌شود و موضوع آنها شامل پلی اولفین‌ها، استایرینی‌ها، پلیمرهای گرماسخت، پلیمرشدن به روش امولسیون، افزودنی‌ها برای پلاستیک‌ها، پلاستیک‌های مهندسی، پلیمرها در تولید انرژی و پلیمرهای تجدیدپذیر است. این دوره‌های دو روزه معمولاً شامل ۱۲ سخنرانی است. سخنرانان معمولاً از افراد برجسته علمی و مهندسی‌اند که از صنایع مرتبط با موضوع، پژوهشگاه‌ها و صنایع وابسته دعوت می‌شوند. شرکت کنندگان معمولاً از صنعت و بعضی دیگر دانشجویان فارغ التحصیل و یا پروفیسورها و مالکان صنایع کوچک‌اند. اهداف اصلی این افراد آشنایی با روش‌های جدید از فناوری‌های جدید و کسب اطلاعات است. برای مدت ۲۰ سال سخنرانی‌های مرتبط با پتروشیمی تا سال ۲۰۱۵