



مجله علمی و تکنولوژی

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال هفتم، شماره ۱
شماره پیاپی ۲۵، بهار ۱۴۰۱، بها، ۳۰۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه:

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

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

فهرست مطالب:

... سخن نخست « ۳

مقالات علمی

فروسپال‌ها: ویژگی، نحوه ساخت و کاربرد ۵
زینب زمانی، زهرا طالب پور
معرفی مواد هوشمند حافظه‌دار ساخته شده با ۱۵
مهرناز فرخ پور، محمد آزادی
مروری بر بازیافت مکانیکی پلی لاکتیک اسید: چالش‌ها ۲۹
فرزانه طباطبائی
مروری بر کاربرد نقاط کوانتومی کربن (CQDs) ۴۱
فرزاد مهرجو
غشاهای بر پایه پلی سولفون در جداسازی لیپوپروتئین ۵۳
رحیم دهقان، جلال برزین، سید حسین ابطحیان، بهنام دارابی، حمیدرضا قادری
چندسازه‌های پلی اکسومتالات/پلیمر ۶۵
مرضیه کاویان، میلاد غنی، جهانبخش رؤف

... تبلیغات

..... ۷۵

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

شش سال از انتشار بی وقفه فصل‌نامه علمی-ترویجی "پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران" زیر نظر انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران می‌گذرد. انتشار به موقع فصل‌نامه در موضوعات جذاب و روزآمد علوم، فناوری و مهندسی پلیمر با هدف آشنایی مخاطبان با این موضوعات و جلب علاقه‌مندی محققان به‌ویژه جوانان به پژوهش در زمینه‌های نو و مورد نیاز کشور، مرهون عنایات شما بزرگواران در جامعه علمی پلیمری کشور است که نتیجه مطالعات خود را به صورت مقالات علمی-ترویجی با کیفیت مطلوب به دبیرخانه ارسال می‌کنید، همچنین، انتشار منظم فصل‌نامه، نتیجه تلاش‌های شبانه‌روزی اعضای دبیرخانه مجله، ویراستار ارجمند و سایر دست‌اندرکاران انتشار فصل‌نامه است. در سال هفتم امیدواریم به یاری باری تعالی و حمایت‌های روزافزون شما عزیزان شاهد شکوفایی بیشتر فصل‌نامه باشیم.

نتیجه عملکرد کمی و تا حدودی کیفی فصل‌نامه در شش سال گذشته در جدول ذیل نمایش داده شده است. طی شش سال گذشته، ۳۱۹ مقاله دریافت شده، که ۱۷۳ مقاله پذیرش، ۱۱۲ مقاله عدم پذیرش و ۳۴ مقاله مرجوع شده است. علل عمده عدم پذیرش‌ها، اول صبغه علمی-پژوهشی برخی مقالات بوده است که با حفظ هویت علمی-ترویجی فصل‌نامه در تضاد است. دوم ارسال مقالاتی با محتوای قدیمی و متکی به مراجع تاریخ گذشته که نه تنها برای مخاطبان پیام جدیدی ندارد، بلکه برای محققان فعال در این عرصه‌ها ملال‌آور و دور از انتظار است. سوم عدم توجه به پیشرفت سریع موضوعات علمی جذاب و عدم بهره‌گیری از مراجع روزآمد در نگارش و تدوین مقالات.

سال	ارسال مقاله	پذیرش مقاله	عدم پذیرش	مرجوعی
۱۳۹۵	۵۴	۲۸	۱۹	۷
۱۳۹۶	۶۰	۲۸	۳۰	۲
۱۳۹۷	۴۴	۲۹	۱۴	۱
۱۳۹۸	۴۷	۲۸	۱۴	۵
۱۳۹۹	۵۶	۳۲	۱۳	۱۱
۱۴۰۰	۵۸	۲۸	۲۲	۸
تعداد کل	۳۱۹	۱۷۳	۱۱۲	۳۴

راهبرد فصل‌نامه در سال هفتم کماکان حفظ صبغه علمی-ترویجی خود و استقبال از مقالات کیفی اساتید، دانشجویان، پژوهشگران و صنعتگران کشور با موضوعات روز پلیمری دنیا، متمرکز بر آخرین دست‌آوردها و طرح‌چالش‌های جدید است. دست‌اندرکاران نشریه لازم می‌داند از عنایات و مشارکت فعال شما عزیزان سپاسگزاری کند.

با آرزوی توفیق الهی

مهرداد کوکی

مدیر مسئول

واژه‌های کلیدی:

فروسیال،
قالب‌های پلیمری قابل تنظیم،
میکروروبات‌ها،
سامانه‌های ریزسیال

فروسیال‌ها: ویژگی، نحوه ساخت و کاربرد آن‌ها در صنایع پلیمری

زینب زمانی^۱، زهرا طالب‌پور^{۲*}

^۱ تهران، دانشگاه الزهرا(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، دانشجوی کارشناسی

ارشد شیمی تجزیه

^۲ تهران، دانشگاه الزهرا(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، استاد شیمی تجزیه

چکیده ...

مواد هوشمند، موادی هستند که رفتار خود را در پاسخ به محرک‌های خاص به صورت سازمان یافته تنظیم می‌کنند. فروسیال‌ها دسته‌ای از مواد هوشمند هستند، که رفتار آن‌ها در حضور میدان مغناطیسی تغییر می‌کند. این مواد تعلیق کلوییدی از نانوذرات فرومغناطیس در سیال حامل قطبی یا غیرقطبی هستند که از سه جزء اصلی نانوذرات مغناطیسی، عوامل پایدارکننده و مایع حامل تشکیل شده‌اند. به منظور دستیابی به فروسیال با پایداری بالا، سازگاری بین اجزای آن همواره امری ضروری است. با توجه به کاربرد فروسیال، می‌توان از انواع مختلفی از هر یک از این اجزا استفاده کرد. این مواد، به دلیل دارا بودن خواص منحصربه‌فرد مانند ویژگی‌های سوپرپارامغناطیس، رفتار مشابه مایع، خواص نوری و حرارتی قابل تنظیم و سازگاری با سایر مواد، توجه محققان را به خود جلب کرده‌است. در حال حاضر از فروسیال‌ها در ساخت قالب‌های پلیمری به طور گسترده استفاده می‌شود و در زمینه‌های مختلف مهندسی مانند درزگیرهای مغناطیسی، بلندگوها، سخت‌افزار رایانه و هوا فضا، در حوزه‌ی پزشکی در تحویل دارو برای گرما درمانی و تصویربرداری با تشدید مغناطیسی و در فرایندهای جداسازی در سامانه‌های ریزسیال کاربردهایی را به خود اختصاص داده است. در این مقاله به بررسی فروسیال‌ها، روش سنتز و برخی از کاربردهای آن‌ها پرداخته می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ztalebpour@alzahra.ac.ir

۱ مقدمه

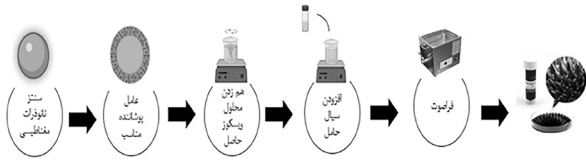
از قرن گذشته تاکنون، تلاش‌های بسیاری برای توسعه‌ی مواد هوشمند با اندازه‌هایی در حد میکرو یا نانو که به محرک‌های خارجی مانند عوامل شیمیایی، نور، دما، pH، نیروهای مکانیکی، مغناطیس و غیره واکنش‌های سریع و حساس نشان می‌دهند، انجام شده است [۱]. دسته‌ای از مواد که در این راستا به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است، فروسیال‌ها ((Ferrofluids (FF)) هستند که واکنش قوی به میدان‌های مغناطیسی خارجی نشان می‌دهند. امروزه این مواد هم در زمینه تحقیقات علمی و هم در زمینه تولید صنعتی مورد توجه روزافزون قرار گرفته‌اند [۲]. در نگاهی کلی، فروسیال‌ها تعلیق کلئیدی از نانوذرات فرومغناطیسی در مایعات حامل قطبی یا غیرقطبی هستند که در اثر اعمال میدان مغناطیسی به‌طور یکنواخت مغناطیس می‌شوند [۱]. تهیه و استفاده از فروسیال‌ها اولین بار در سال ۱۹۶۰ توسط ناسا آغاز شد. آن‌ها از این مواد در سوخت موشک برای به حرکت درآوردن آن با میدان مغناطیسی در جاذبه صفر استفاده کردند [۳].

از برجسته‌ترین ویژگی‌های فروسیال‌ها دارا بودن ویژگی‌های سوپرپارامغناطیسی و رفتار مشابه مایع به‌طور همزمان است که باعث می‌شود فروسیال‌ها به میدان‌های مغناطیسی به نسبت ضعیف، پاسخ مغناطیسی قوی و سریع داشته باشند. این ویژگی‌ها به همراه سازگاری فروسیال‌ها با سایر مواد، آن‌ها را برای کاربردهای مختلف، مورد توجه قرار داده است [۴ و ۵].

۲ سنتز فروسیال

در سنتز فروسیال از ذرات مغناطیسی، مواد پوشاننده و مایعات حامل مختلف استفاده می‌شود. انتخاب ترکیبات فروسیال به هدف استفاده آن‌ها بستگی دارد. به‌طور معمول ترکیب فروسیال شامل ۵٪ پودرهای مغناطیسی، ۱۰٪ عوامل تثبیت‌کننده و ۸۵٪ مایع حامل است [۶].

روش کلی سنتز برای تهیه فروسیال به این طریق است که سطح نانوذرات مغناطیسی تهیه‌شده ابتدا با ماده مناسب پوشاننده می‌شوند و محلول گرانو حاصل برای چند دقیقه به‌شدت تکان داده می‌شود. پس از اختلاط، محلول با افزودن سیال حامل، رقیق شده تا محلول کلئیدی به دست آید. این محلول کلئیدی برای دقایقی بیش‌تر تحت فراصوت قرار می‌گیرد تا فروسیال پایدار شود [۷]. طرح‌واره‌ای از مراحل سنتز فروسیال در شکل ۱ نشان داده شده است. به‌منظور آشنایی با هر یک از اجزای فروسیال، در ادامه به‌صورت جداگانه به آن‌ها پرداخته می‌شود.



شکل ۱ مراحل سنتز فروسیال

۲-۱ نانوذرات مغناطیسی

مواد مختلفی به‌عنوان اجزای مغناطیسی برای تولید فروسیال استفاده می‌شود. انتخاب مواد مغناطیسی مختلف، به‌شدت عملکرد مغناطیسی فروسیال را تعیین می‌کند. به‌تازگی، تحقیقات قابل‌ملاحظه‌ای در راستای استفاده از نانوذرات مغناطیسی فلز و اکسید فلز با توزیع اندازه خاصی انجام شده است. اما هم‌چنان، فریت‌ها، به‌ویژه مگنتیت (Magnetite)، بیش‌تر در تهیه‌ی فروسیال‌ها استفاده می‌شوند. سازگاری مناسب نانوذرات با مایع حامل و عوامل پوشاننده برای افزایش پایداری سامانه تعلیق، ضروری است [۸].

۲-۲ مواد پوشش سطحی

رفتار ذرات مغناطیسی می‌تواند تحت تأثیر محیط اطراف قرار گیرد. هم‌چنین رسوب‌گذاری و تجمع، دو پدیده‌ی مهم مربوط به ثبات فروسیال‌ها هستند. به همین منظور از عوامل پایدارکننده مانند مواد پوشش‌دهنده‌ی سطح اعم از سیلیکا، اولئیک‌اسید، پلی‌اتیلن‌گلیکول و دکستران، استفاده می‌شود [۹].

مواد پوشش‌دهنده‌ی سطح، پایداری فیزیکی و شیمیایی نانوذرات مغناطیسی را با افزایش حلالیت ذرات در سیال پایه و جلوگیری از اکسایش سطح آن‌ها بهبود می‌بخشد [۷]. این مواد باید با توجه به ویژگی‌های دی‌الکتریک مایع حامل انتخاب شوند. یکی از راه‌های پایداری نانوذرات استفاده از مواد فعال سطحی (Surfactant) هست که در این حالت به فروسیال حاصل، فروسیال پوشاننده‌شده با ماده‌ی فعال سطحی (Surfacted Ferrofluid (SFF)) می‌گویند. در SFF، ذرات مغناطیسی با مواد فعال سطحی پوشاننده می‌شوند تا از تجمع آن‌ها جلوگیری شود. مواد فعال سطحی مختلف، متفاوت عمل می‌کنند، اما در اصل این مواد، پوسته‌ای در اطراف نانوذره ایجاد می‌کنند، که سایر ذرات روکش‌دار را دفع کند [۱۰]. تعلیق کلئیدی سنتز شده‌ی جدید، ویژگی‌هایی را در کاربردهای مختلف از خود نشان می‌دهند [۱۱].

۲-۳ سیال حامل

جدا از سنتز و پایداری نانوذرات مغناطیسی، آماده‌سازی فروسیال

(HBD) و پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی (HBA) تشکیل می‌شوند که حاوی انواع گونه‌های کاتیونی یا آنیونی هستند [۱۸]. خواص قابل تنظیم DES آن‌ها را به گزینه‌ی امیدوارکننده‌ای در فروسیال‌ها تبدیل می‌کند که به‌طور هم‌زمان هم باعث ایجاد خواص مایع مانند و هم افزایش پایداری فروسیال می‌شود [۱۹].

۳ کاربردهای فروسیالات

از اوایل دهه ۱۹۶۰، کنترل و دستکاری خواص و رفتار فروسیال‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی موضوع امیدوارکننده برای کاربردهای پیشرفته بوده است [۲۰]. بر اساس پیشرفت چشمگیر در جنبه‌های نظری و فنی، زمینه‌های کاربرد فروسیالات تا حد زیادی گسترش یافته است.

فروسیال‌ها دارای کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف مهندسی، پزشکی و جداسازی هستند. هم‌چنین محققان از ویژگی فروسیال‌ها و ترکیب آن‌ها با مواد نوری یا پلیمری، برای ایجاد انواع مختلفی از مواد کامپوزیت مانند قالب‌های پلیمری و میکروروبات‌ها استفاده کردند [۲۱]. در شکل ۲، تعدادی از این کاربردها آورده شده است. در ادامه به برخی از این کاربردها به خصوص در صنایع پلیمری اشاره می‌شود.

۳-۱ ایجاد قالب‌های پلیمری قابل تنظیم توسط فروسیال‌ها

زمانی که قطره‌ی فروسیال روی سطح آب‌گریز و در معرض میدان مغناطیسی خارجی مثل آهن‌ربا قرار گیرد، به شکل قطرات مخروطی تغییر شکل می‌دهد و در نزدیکی میدان، شکاف قطره دیده می‌شود (شکل ۳ الف) [۲۲و۲۴]. این اتفاق به دلیل «ناپایداری در میدان عمودی» در فروسیال رخ می‌دهد [۲۳]. این الگوی قطره‌ای توسط میدان مغناطیسی خارجی قابل کنترل است [۲۴]. با تغییر فاصله‌ی بین آهن‌ربا و فروسیال برای تنظیم قدرت میدان مغناطیسی، طول قطرات تغییر می‌کنند. زمانی که این فاصله کاهش می‌یابد، میدان مغناطیسی شدت بیشتری دارد؛ بنابراین قطرات به‌طور عمودی کشیده و نوک قطرات تیزتر می‌شوند. در شکل ۳ ب و ج به ترتیب تصاویر نوری از تقسیم

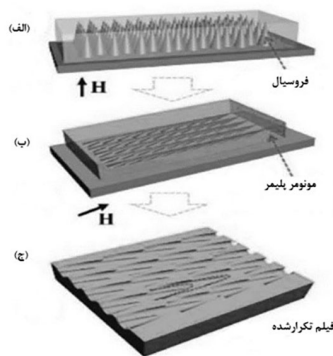
به محیطی نیاز دارد که در آن پودرهای مغناطیسی قابل تعلیق باشند. مایعات حامل این محیط را تأمین می‌کنند. ثبات فروسیال با نوع مایع حامل ارتباط تنگاتنگی دارد. مایع حامل مناسب باید برخی از الزامات را برای دستیابی به فروسیال پایدار برآورده کند. فشار بخار، دمای جوش و نقطه انجماد، عوامل مهمی هستند که براساس هدف استفاده از فروسیال هنگام انتخاب مایع باید به آن‌ها توجه کرد. هم‌چنین، مایع انتخاب شده باید با فاز مغناطیسی واکنش‌پذیر نباشد [۱۲].

با توجه به این‌که استفاده از حلال‌های آلی به دلیل سمی بودن آن‌ها برای محیط‌زیست مشکل‌ساز است، برخی از محققان مایعات یونی ((Ionic Liquids (ILs)) را به‌عنوان مایع حامل در فروسیال‌ها استفاده کرده‌اند [۱۳]. اولین فروسیال تهیه‌شده بر اساس پراکندگی نانوذرات ماگمیت (Maghemite) و فریت کبالت در ILها، در سال ۲۰۰۹ انجام شد [۷]. باوجود ویژگی‌های منحصربه‌فرد ILها، مانند پایداری حرارتی خوب، حالیت قابل تنظیم و فشار بخار ناچیز، آن‌ها از محدودیت‌هایی مانند هزینه‌ی بالا، تجزیه‌پذیری پایین، سمیت و مسیر پیچیده سنتز رنج می‌برند [۱۴]. برخی از مطالعات نشان داده‌اند که با جایگزینی حلال‌های فوق‌مولکولی (Supramolecular Solvent (SUPRAS)) می‌توان این اشکالات را برطرف کرد [۱۵]. حلال فوق‌مولکولی مایع نانو ساختار غیرقابل امتزاج در آب است که از طریق پدیده‌های خودبه‌خودی و متوالی فرایند خودآرایی با تغییر قدرت یونی، دما و pH مولکول‌های دوگانه‌دوست (Amphi- phile) تولید می‌شود. این حلال‌ها از مواد فعال سطحی سازگار با محیط‌زیست و ارزان قیمت بدون نیاز به هیچ‌گونه عملیات پیچیده یا دستگاه خاصی ساخته می‌شوند [۱۶]. SUPRASها، علاوه بر این‌که باعث ایجاد خواص مشابه مایع در فروسیال می‌شوند، لایه‌ای محافظتی در اطراف نانوذرات ایجاد می‌کنند که از تجمع نانوذرات جلوگیری کرده، ثبات فروسیال‌ها را بهبود می‌بخشد [۱۷].

حلال‌های دیگری که به‌عنوان جایگزین سبز برای حلال‌های آلی سمی معرفی شده‌اند، حلال‌های یوتکتیک عمیق ((Deep Eutectic Solvent (DES)) هستند. حلال سازگار با محیط‌زیست است که به دلیل داشتن خواص برجسته‌ای مانند تجزیه‌پذیری زیستی، فراریت کم، سمیت کم، پایداری، قابلیت حل شدن خوب، هزینه کم و روش آماده‌سازی ساده، به‌عنوان مایع یونی سبز طبقه‌بندی می‌شود. DESها به‌طور معمول مخلوطی از دو یا چند پیش‌ماده‌ی غیرسمی یا کم‌تر سمی با نقطه ذوب بسیار پایین‌تر از ترکیبات تشکیل‌دهنده آن‌ها هستند. حلال‌های DES از ترکیب مواد دهنده‌ی پیوند هیدروژنی

کاربردهای فروسیال			
مهندسی	پزشکی	جداسازی	صنایع پلیمری
<ul style="list-style-type: none"> درزگیرهای مغناطیسی بلندگوهای دینامیک 	<ul style="list-style-type: none"> تحويل دارو روش تصویربرداری بافتندید مغناطیسی 	<ul style="list-style-type: none"> سالمتهای ریزسیال روش‌های استخراج 	<ul style="list-style-type: none"> قالب پلیمری قابل تنظیم میکرو ربات

شکل ۲. برخی از کاربردهای فروسیال‌ها.

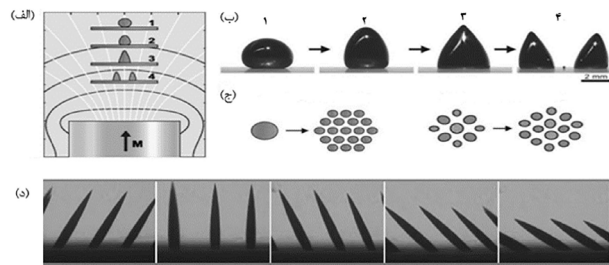


شکل ۴ الف) تشکیل قطرات مخروطی در اثر اعمال میدان مغناطیسی عمودی ب) چرخش قطرات به سمت پایین با تغییر جهت میدان مغناطیسی از محور اصلی خود و ج) بستر پلیمری حاصل [۲۴].

مخروطی تبدیل می شود (شکل ۴ الف). با چرخش آهنربا به سمت پایین، میدان مغناطیسی از جهت محور طولی اصلی خود به سمت صفحه عرضی به پایین متمایل می شود (شکل ۴ ب). سپس، با جامد کردن بستر پیش پلیمری تحت اشعه ی فرابنفش و شستن قطرات فروسیال، ساختار معکوس الگوی قطرات فروسیال روی پلیمر منتقل می شود. در نهایت، پلیمر حاصل به عنوان قالبی برای ساخت ریزآرایه ها با کاربردهای مختلف مانند دستکاری قطرات و میکرواپتیک ها استفاده می شود [۲۵].

۳-۲ ایجاد ربات های نرم با پاسخ مغناطیسی توسط فروسیال ها

با ترکیب مزایای فروسیال ها و مواد نرم می توان ربات های نرم با پاسخ مغناطیسی با شکل های مختلف ساخت و به طور گسترده از آن ها استفاده کرد [۲۶]. در جدول ۱ به برخی از ربات های نرم واکنش گر مغناطیسی ستونی، مارپیچ و مژده مانند که بر اساس هندسه طبقه بندی شده اند، اشاره شده است. این ربات ها به طور



شکل ۳ پاسخ دینامیک قطرات فروسیال به میدان مغناطیسی خارجی الف) طرح تقسیم قطرات فروسیال تحت میدان مغناطیسی (شدت میدان از ۱ به ۴ افزایش می یابد، ب) تصاویر نوری تقسیم قطرات فروسیال، ج) طرح الگوهای پیچیده تقسیم قطرات فروسیال و د) شکل قطرات در میدان مغناطیسی شیب دار با جهت گیری های مختلف [۴].

قطرات فروسیال و طرح الگوی پیچیده ی آن ها نشان داده شده است. علاوه بر این، از آن جا که قطرات تمایل دارند، در امتداد خط القایی مغناطیسی قرار گیرند، زمانی که میدان مغناطیسی از محور اصلی خود به سمت پایین بچرخد، قطرات بلافاصله به سمت سطح عرضی کج می شوند (شکل ۳ د). با این رویکرد، الگوهای متعددی از قطرات فروسیال ایجاد می شود.

بر این اساس، Luoran Shang و همکارانش روش ساده برای ساخت بستر پلیمری از طریق قالب های سرهم بندی شده فروسیال EFH1 (فروسیالی است که سیال حامل آن، هیدروکربن سبک است) ارائه دادند [۲۴]. در این بررسی، قطره فروسیال برپایه ی حلال آلی بر روی بستر غوطه ور شده در محیط پیش پلیمری غیر قابل امتزاج و غیر مغناطیسی قرار می گیرد. هنگامی که آهنربای استوانه ای بزرگ در زیر بستر قرار گیرد، میدان مغناطیسی عمودی نسبتاً همگنی ایجاد شده و فروسیال طبق نکاتی که پیش تر به آن اشاره شد، به آرایه منظمی از قطرات

جدول ۱ ربات های نرم با پاسخ مغناطیسی [۱].

عملکرد	فرایند ساخت	جزء پلیمری	هندسه
کنترل جریان، حسگر، دستکاری بدون اتصال، حمل و نقل پزشکی	قالب گیری به کمک ذرات مغناطیسی	پلی دی متیل سیلوکسان	مژده مانند
دستگاه های پزشکی، دستکاری قطرات و انتقال نوری	قالب گیری، چاپ انتقالی	پلی اتیلن گلیکول، پلی دی متیل سیلوکسان	ستونی
دستگاه های هدف گیری و تحویل، میکروموتورها، حسگرهای زیستی و ابزار جراحی	پلیمری شدن دو فوتونی و ریزسیال لوله باز	ژلاتین متاکریلویل، پلی اتیلن گلیکول دی آکریلات و سدیم آلزینات	مارپیچ

می‌شوند و می‌توان آن‌ها را به‌عنوان ریزسیال‌های جریان پیوسته و ریزسیال‌های دیجیتال طبقه‌بندی کرد [۲۸]. به همین طریق، ریزسیال‌های مغناطیسی را نیز می‌توان به ریزسیال‌های مغناطیسی جریان پیوسته و دیجیتال تقسیم کرد که در هر دو، میدان مغناطیسی به‌عنوان عامل تحریک و مواد مغناطیسی به‌عنوان اجسام محرک وجود دارند [۱].

ریزسیال‌های مغناطیسی جریان پیوسته، با کمک نیروهای مغناطیسی معمولاً با جریان‌ها یا قطرات پیوسته‌ی تولیدشده سروکار دارند [۲۹]. ورود فروسیال‌ها در ریزسیال‌های جریان پیوسته اختلاط، پمپاژ، تمرکز و تشکیل قطرات را تسهیل می‌کند [۳۰]. در این سامانه، فروسیال می‌تواند به‌عنوان فاز پراکنده یا فاز پیوسته باشد.

به‌عنوان فاز پراکنده، فروسیال هم اثر مغناطیسی گرانبه (Magnetoviscous) (افزایش میدان مغناطیسی باعث افزایش گرانبه سیال و ایجاد قطرات بزرگ‌تر می‌شود) و هم اثر کشش مغناطیسی (افزایش کشش مغناطیسی باعث ایجاد قطرات کوچک‌تر می‌شود) را تجربه می‌کند [۱]. تأثیر هم‌زمانی این دو عامل باعث ایجاد قطرات با اندازه‌های یکنواخت می‌شود، اما اگر یکی از این دو عامل بر دیگری غلبه کند، قطراتی با اندازه‌های بزرگ‌تر یا کوچک‌تر ایجاد می‌شوند. به‌عنوان فاز پیوسته، فروسیال می‌تواند ساخت قطرات پلیمری را تسهیل کرده، شکل قطرات را تنظیم کرده، توسط میدان مغناطیسی طراحی شده، قطرات را در زنجیره‌هایی با طول معین، جمع کند [۳۱]. بر اساس ریزسیال مغناطیسی جریان پیوسته، پایگاه‌های (Platform) متعددی برای به دام انداختن موجودات زیستی [۳۲]، محصورسازی و جداسازی سلول‌ها [۳۳] و ایجاد میکروکپسول [۳۴] ساخته شده است.

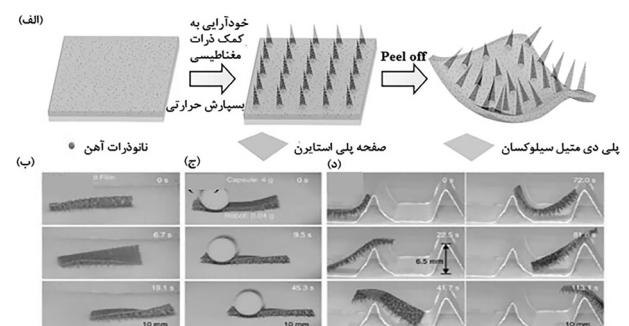
به‌طور مثال Navi و همکاران، پایگاه ریزسیالی مغناطیسی را با کاربرد محصورسازی سلول‌ها، جداسازی و دستکاری آن‌ها ارائه دادند [۳۳]. در این پایگاه، سلول‌ها ابتدا از طریق سامانه دو فازی آبی با قطرات دکستران محصور شدند و هر دو نوع قطرات خالی و قطرات دارای سلول با استفاده از مخلوط کوپلیمر ۳ بلاکه PEG-PPG-PEG و فروسیال EMG-607 (فروسیال برپایه‌ی آب به‌همراه ماده‌ی فعال سطحی کاتیونی) به‌عنوان فاز پیوسته، وارد عمل شدند. به‌دلیل مغناطیسی شدن فروسیال و وجود میدان مغناطیسی تدریجی، مغناطیس محیط تقویت می‌شود و در این بین، قطرات دارای سلول که اندازه‌ی بزرگ‌تری دارند، بیش‌تر از قطرات خالی منحرف می‌شوند و جداسازی اتفاق می‌افتد. شکل ۶ طرح‌واره‌ی فرایند جداسازی در این ریزسیال را نشان می‌دهد.

گسترده در تحویل دارو، خالص‌سازی آب، انتقال نوری و ... استفاده می‌شوند [۱].

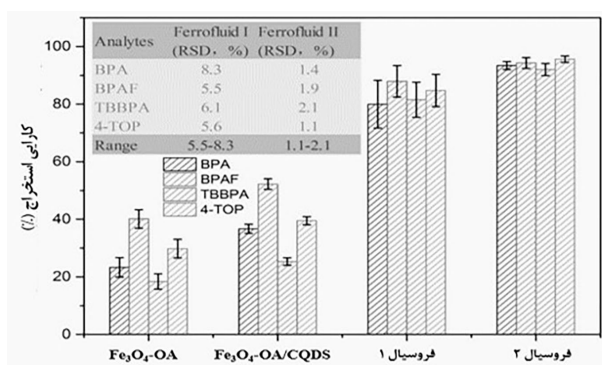
Haojian Lu و همکاران، میلی‌ربات نرم با چندین پای مژه‌مانند ساخته‌اند. این میلی‌ربات نرم چندپایی با جامد کردن مخلوط پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، هگزان و ذرات فرومغناطیس تحت میدان مغناطیسی تولید می‌شود [۲۷]. شکل ۵ الف، فرایند ساخت میکروربات حاصل را نشان می‌دهد. در این فرایند از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌دلیل زیست‌سازگاری بالا، خاصیت ارتجاعی عالی و فوق‌آب‌گریز بودن، به‌عنوان بستر ربات‌ها استفاده شده است. در ابتدا، مخلوطی از پیش‌پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، هگزان و ذرات مغناطیسی، تهیه‌شده، روی صفحه‌ی پلی‌استایرنی به‌خوبی توزیع می‌شود. سپس، یک آهن‌ربا در زیر صفحه‌ی پلی‌استایرن قرار می‌گیرد تا در حضور میدان، پایه‌های کوچک مخروطی شکل ایجاد شود. پس از تشکیل پایه‌ها، به‌منظور جامد شدن پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، صفحه‌ی پلی‌استایرن به مدت ۱ ساعت تحت دمای ۸۰ درجه قرار می‌گیرد. مدهای حرکتی ربات حاصل با استفاده از آهن‌ربای دائمی به‌طور دقیق از راه دور قابل تنظیم است. همان‌طور که در شکل ۵ ب تا د دیده می‌شود، چنین ربات‌هایی در هنگام حمل بارهای سنگین یا غلبه بر موانع از قابلیت حرکت فوق‌العاده‌ای برخوردار هستند، بنابراین در طیف وسیعی از کاربردها از جمله تشخیص در مناطق با دسترسی ضعیف و حمل‌ونقل پزشکی در داخل بدن قابل استفاده هستند.

۳-۳ استفاده از فروسیال‌ها در سامانه‌های ریزسیال

ریزسیال‌ها به‌طور معمول به‌عنوان فناوری نوظهور برای مدیریت و کنترل سیال‌ها در مقیاس نانولیترا تا میکرولیتر شناخته



شکل ۵ میلی‌ربات نرم با پاسخ مغناطیسی با چندین پایه مژه‌مانند: (الف) طرح فرایند ساخت، (ب) حرکت ربات روی سطح مرطوب با لایه مایع، (ج) حرکت ربات با بارگذاری خارجی و (د) عبور ربات از موانع [۲۷].

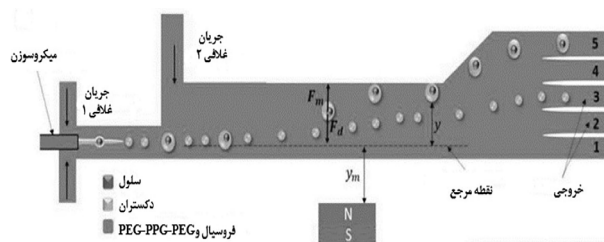


شکل ۷ مقایسه‌ی کارایی استخراج در استفاده از جاذب مغناطیسی و فروسیال [۳۹].

استفاده از ابزارهای خاص یا سایر تجهیزات پیچیده را قبل از تشخیص حذف می‌کنند [۳۸].
Dezhi Yang و همکاران از فروسیال متشکل از نانوکامپوزیت Fe_3O_4 -OA/CQDs و مایع یونی به‌عنوان سیال حامل در روش d-SPE برای استخراج ترکیبات فنولی از نمونه‌های آب و شیر استفاده کردند [۳۹]. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، استفاده از فروسیال حاوی نانوذرات مغناطیسی پوشانده شده با اولئیک اسید (OA) و اصلاح‌شده با نقاط کوانتومی کربن (Carbon Quantum Dots (CQDs)) (فروسیال ۲) نسبت به استفاده از فروسیال حاوی نانوذرات به همراه اولئیک اسید (فروسیال ۱)، بهبود در پراکندگی فروسیال و به دنبال آن بهبود در کارایی استخراج را به همراه دارد. از طرفی به‌طور کلی، هنگام استفاده از فروسیال نسبت به حالتی که از جاذب مغناطیسی (Fe_3O_4 -OA) یا (Fe_3O_4 -OA/CQDs) به‌تنهایی استفاده می‌شود، کارایی استخراج به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد.

با توجه به این یافته‌ها، در حال حاضر فروسیال‌ها به‌طور گسترده به‌عنوان موادی قدرتمند برای مقابله با چالش‌های پیش‌رو در LPME و d-SPE معمولی پذیرفته شده‌اند [۳۸].

همچنین، استفاده از مواد پلیمری مناسب به‌عنوان پوششی برای نانوذرات مغناطیسی در فروسیال در هر دو روش LPME و SPME، باعث افزایش کارایی فرایندهای استخراج می‌شود. به‌طور مثال، Boon Yih Hui و همکاران در روش ریزاستخراج فاز مایع پخش‌شده، از فروسیالی متشکل از نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) پوشانده شده با پلیمر بتا-سیکلو دکسترین عامل‌دار شده با مایع یونی $(Poly(cyclodextrin-ionic Liquid))@Fe_3O_4$ و حلال SUPRASS غیرقطبی به‌عنوان سیال حامل، به‌منظور استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از نمونه‌های



شکل ۶ فرایند کپسول‌سازی و جداسازی سلولی [۳۳].

۳-۴ استفاده از فروسیال‌ها در روش‌های آماده‌سازی نمونه

اغلب برای تعیین ترکیبات هدف به‌خصوص در مقادیر بسیار کم در نمونه‌های مختلف به‌دلیل وجود بافت‌های پیچیده و حضور مزاحمت‌های مختلف، به مراحل آماده‌سازی نمونه نیاز است. یکی از این مراحل، روش‌های استخراجی است. استفاده از فنون ریزاستخراج به‌دلیل نزدیک‌تر شدن به شیمی سبز و کوتاه‌تر شدن زمان استخراج از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. اما این روش‌ها نیز مشکلاتی را به همراه دارند.

به‌طور مثال جداسازی حلال استخراجی در روش ریزاستخراج فاز مایع ((Liquid Phase Microextraction (LPME)) نیاز به یک مرحله سانتریفیوژ دارد که باعث طولانی‌شدن زمان روش استخراجی می‌شود. هم‌چنین، جداسازی جاذب در روش استخراج فاز جامد پخش‌شده ((Dispersive Solid Phase Extraction (d-SPE)) هم مشکل‌ساز است و چالشی در روش‌های استخراجی به حساب می‌آید [۳۵]. بنابراین دانشمندان فنون استخراجی را با جاذب‌های مغناطیسی ترکیب کرده‌اند تا پس از فرایند استخراج بتوان آن‌ها را به‌راحتی بازیابی کرد [۳۶].
فروسیال‌ها برای اولین بار در سال ۲۰۱۰ در روش‌های ریزاستخراجی استفاده شدند. از مزایای استفاده از فروسیالات در روش‌های استخراجی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:
- از آنجایی‌که فروسیال‌ها دارای ویژگی‌های سیال و جاذب‌های مغناطیسی به‌صورت هم‌زمان هستند، مواد مهمی برای استخراج‌های تجزیه‌ای به حساب می‌آیند. مزیت بارز این ویژگی این است که مایع را می‌توان با کمک موقعیت و قدرت میدان مغناطیسی جابه‌جا کرد. بنابراین، فروسیال می‌تواند در نقطه مورد نظر، بسیار دقیق، قرار گیرد.

- می‌توان فروسیال‌ها را به سرعت در فاز آبی تزریق کرد. بنابراین، سطح وسیعی از ذرات در معرض ترکیب هدف قرار می‌گیرد و سینتیک استخراج تسریع شده و زمان استخراج کاهش می‌یابد [۳۷].

هستند. خواص مغناطیسی قابل تنظیم فروسیال‌ها، آن‌ها را برای استفاده در صنایع پلیمری مناسب می‌سازد. همچنین ادغام این مواد با سامانه‌های ریزسیال، کاربردهایی را در زمینه‌ی دستکاری قطرات و سیال‌ها به خود اختصاص می‌دهد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی فروسیال‌ها را می‌توان به راحتی با تغییر نوع نانوذرات مغناطیسی، عوامل پوشاننده و مایعات حامل تغییر داد. بدیهی است انتخاب سیال حامل مناسب در دستیابی به فروسیال پایدار، همواره امری مهم تلقی می‌شود. بهبود در درک فیزیک، شیمی و علم مواد در فروسیال‌ها، به توسعه‌ی این دسته از مواد و ایجاد دستگاه‌های مبتنی بر فناوری هوشمند، کمک می‌کند. هم‌چنان لازم است، در مورد شکل‌گیری این مواد و نیز کارایی آن‌ها در کاربردهای متفاوت، تحقیقاتی صورت گیرد. انتظار می‌رود این مواد منحصربه‌فرد با خواص غیرمعمول خود، هم‌گام با اختراعات آینده باشند.

غذایی استفاده کردند [۴۰]. به‌طور کلی، پلیمر β CD-IL به دلیل برهم‌کنش‌های آب‌گریز و $\pi \rightarrow \pi$ می‌تواند انتخابی عالی به‌عنوان مواد پوششی باشد. برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین SUPRASS و حفرات بتاسیکلودکسترتین، باعث بهبود شرایط استخراج با فروسیال می‌شود.

۴ نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی دسته‌ای از مواد هوشمند پاسخ‌گو به میدان مغناطیسی تحت عنوان فروسیال‌ها، خصوصیات و کاربردهای آن‌ها به‌خصوص در صنایع پلیمری پرداخته شد. از آن‌جا که فروسیال‌ها تعلیق کلوییدی از ذرات مغناطیسی در ابعاد نانو هستند، خواص ترموفیزیکی منحصربه‌فردی را از خود نشان می‌دهند و از گذشته تاکنون دامنه‌ی کاربردی گسترده‌ای را در زمینه‌های مختلف مهندسی تا پزشکی به خود اختصاص داده‌اند و هم‌چنان هم در حال تکامل در زمینه‌های مختلف

مراجع

- Zhang X., Sun L., Yu Y., Zhao Y., Flexible Ferrofluids: Design and Applications, *Advanced Materials*, 31, 1–35, **2019**.
- Torres-Díaz I., Rinaldi C., Recent Progress in Ferrofluids Research: Novel Applications of Magnetically Controllable and Tunable Fluids, *Soft Matter*, 10, 8584–8602, **2014**.
- Romero Calvo Á., H. J. Hermans T., Cano Gómez G., Parrilla Benítez L., Ángel Herrada Gutiérrez M., Castro-Hernández E., Ferrofluid Dynamics in Microgravity Conditions, *2nd Symposium on Space Educational Activities*, 42, 11-13, **2018**.
- V. I. Timonen J., Latikka M., Leibler L., H. A. Ras R., Ikkala O., Switchable Static and Dynamic self-assembly of Magnetic Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Science*, 341, 253–257, **2013**.
- Holm C., Weis J., The Structure of Ferrofluids: A Status Report, *Current Opinion in Colloid & Interface Science.*, 10, 133–140, **2005**.
- Gharehbaghi M., Davoudabadi Farahani M., Shemirani F., Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction Based on an Ionic Liquid Ferrofluid, *Analytical Methods*, 6, 9258–9266, **2014**.
- Nayebi R., Shemirani F., Ferrofluids-based Microextraction Systems to Process Organic and Inorganic Targets: The State-of-The-Art Advances and Applications, *Trends in Analytical Chemistry*, 138, 116-232, **2021**.
- Joseph A., Mathew S., Ferrofluids: Synthetic Strategies, Stabilization, Physicochemical Features, Characterization, and Applications, *Chempluschem*, 79, 1382–1420, **2014**.
- Khairul M. A., Doroodchi E., Azizian R., Moghtaderi B., Advanced Applications of Tunable Ferrofluids in Energy Systems and Energy Harvesters: A Critical Review, *Energy Conversion and Management*, 149, 660–674, **2017**.
- Khoramian S., Saeidifar M., Zamanian A., Saboury A.A., Synthesis and Characterization of Biocompatible Ferrofluid Based on Magnetite Nanoparticles and Its Effect on Immunoglobulin G as an Immune Protein, *Journal of Molecular Liquids journal*, 273, 326–338, **2019**.
- Karimzadeh I., Aghazadeh M., Dalvand A., Doroudi T., Kollivand H., Ganjali M., Norouzi P., Effective Electrosynthesis and In Situ Surface Coating of Fe₃O₄ Nanoparticles with Polyvinyl Alcohol for Biomedical Applications, *Materials Research Innovations*, 23, 1–8, **2019**.
- Yang C., Liu Z., Yu M., Bian X., Liquid Metal Ga-Sn Alloy Based Ferrofluids with Amorphous nano-sized Fe-Co-B Magnetic Particles, *Journal of Materials Science*, 55, 13303–13313, **2020**.
- Priyananda P., Sabouri H., Jain N., S. Hawkett B., Steric Stabilization of γ -Fe₂O₃ Superparamagnetic Nanoparticles in a Hydrophobic Ionic Liquid and the Magnetorheological Behavior of the Ferrofluid, *Langmuir*, 34, 3068–3075, **2018**.
- Kunz W., Häckl K., The Hype with Ionic liquids as Solvents, *Chemical Physics Letters Journal*, 661, 6–12, **2016**.
- Shamsipur M., Zohrabi P., Hashemi M., Application of a Supramolecular Solvent as the Carrier for Ferrofluid Based Liquid-phase Microextraction for Spectrofluorimetric Determination of Levofloxacin in Biological Samples, *Analytical Methods*, 7, 9609–9614, **2015**.
- Musarurwa H., Tawanda Tavengwa N., Supramolecular Solvent-based Micro-extraction of Pesticides in Food and Environmental Samples, *Talanta*, 223, 9609-9614, **2021**.
- Zohrabi P., Shamsipur M., Hashemi M., Hashemi B., Liquid-phase Microextraction of Organophosphorus Pesticides Using Supramolecular Solvent as a Carrier for Ferrofluid, *Talanta*, 340–346, **2016**.
- Cai T., Qiu H., Application of Deep Eutectic Solvents in Chromatography: A Review, *Trends in Analytical Chemistry*, 120, 115623, **2019**.
- Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A., Deep Eutectic Solvents Are not Only Effective Extractants, *Trends in Analytical Chemistry*, 129, 115956, **2020**.
- Papell S. S., Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles, <https://patents.google.com/patent/US3215572A/en>, **1965**.
- Yu Y., Shang L., Gao W., Zhao Z., Wang H., Zhao Y., Microfluidic Lithography of Bioinspired Helical Micromotors., *Angewandte Chemie*, 56, 12127–12131, **2017**.
- Banerjee U., K. Sen A., Shape Evolution and Splitting of Ferrofluid Droplets on a Hydrophobic Surface in the Presence of a Magnetic Field, *Soft Matter*, 14, 2915–2922, **2018**.
- Kadau H., Schmitt M., Wenzel M., Wink C., Maier T., Ferrier-Barbut I., Pfau T., Observing the Rosensweig Instability of a Quantum Ferrofluid., *Nature*, 530, 194–197, **2016**.
- Shang L., Yu Y., Gao W., Wang Y., Qu L., Zhao Z., Chai R., Zhao Y., Bio-Inspired Anisotropic Wettability Surfaces from Dynamic Ferrofluid Assembled Templates, *Advanced Functional Materials*, 28, 1–8, **2018**.
- Peng Lee C., Hsin Chen Y., Feng Lai M., Ferrofluid-molding Method for Polymeric Microlens Arrays Fabrication,

- Microfluidics and Nanofluidics*, 16, 179–186, **2014**.
26. Ye Z., Sun Y., Zhang H., Song B., Dong B., A Phototactic Micromotor Based on Platinum Nanoparticle Decorated Carbon Nitride, *Nanoscale*, 9, 18516–18522, **2017**.
27. Lu H., Zhang M., Yang Y., Huang Q., Fukuda T., Wang Z., Shen Y., A Bioinspired Multilegged Soft Millirobot that Functions in Both Dry and wet Conditions, *Nature Communications*, 9, 39-44, **2018**.
28. Wang H., Zhao Z., Liu Y., Shao C., Bian F., Zhao Y., Biomimetic Enzyme Cascade Reaction System in Microfluidic Electrospray Microcapsules, *Science Advances*, 4, 1-7, **2018**.
29. Zhang Y., Nguyen N., Magnetic Digital Microfluidics - A Review, *Lab on a Chip*, 17, 994–1008, **2017**.
30. Yang R., Hou H., Wang Y., Fu L., Micro-magnetofluidics in Microfluidic Systems: A Review, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 224, 1–15, **2016**.
31. Zhu T., Cheng R., R. Sheppard G., Locklin J., Mao L., Magnetic-Field-Assisted Fabrication and Manipulation of Nonspherical Polymer Particles in Ferrofluid-Based Droplet Microfluidics, *Langmuir*, 31, 8531–8534, **2015**.
32. Wang Y., Wu R., B. Varma V., Wang Z., Seah Y.P., Wang Z., Wang R.V., Flowing Label-free Bacteria Trapped by Small Magnetic Fields, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 260, 657–665, **2018**.
33. Navi M., Abbasi N., Jeyhani M., Gnyawali V., S. H. Tsai S., Microfluidic Diamagnetic Water-in-water Droplets: A Biocompatible Cell Encapsulation and Manipulation Platform, *Lab on a Chip*, 18, 3361–3370, **2018**.
34. Q. Alorabi A., D. Tarn M., Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I., N. Paunov V., Pamme N., On-chip Polyelectrolyte Coating onto Magnetic Droplets—towards Continuous Flow Assembly of Drug Delivery Capsules, *Lab on a Chip*, 17, 3785–3795, **2017**.
35. Shi Z., Zhang Y., Kee Lee H., Ferrofluid-based Liquid-phase Microextraction., *Journal of Chromatography. A*, 1217, 7311–7315, **2010**.
36. Corps Ricardo A., Abujaber F., Guzmán Bernardo F., C. Rodríguez Martín-Doimeadios R., Ríos Á., Magnetic Solid Phase Extraction as a Valuable Tool for Elemental Speciation Analysis, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 27, e00097, **2020**.
37. Kabeer M., Hakami Y., Asif M., Alrefaei T., Sajid M., Modern Solutions in Magnetic Analytical Extractions of Metals: A Review, *Trends in Analytical Chemistry*, 130, 115987, **2020**.
38. Fasih Ramandi N., Shemirani F., Selective Ionic Liquid Ferrofluid Based Dispersive-solid Phase Extraction for Simultaneous Preconcentration/Separation of Lead and Cadmium in Milk and Biological Samples, *Talanta*, 131, 404–411, **2015**.
39. Yang D., Li X., Meng D., Yang Y., Carbon Quantum Dots-modified Ferrofluid for Dispersive Solid-Phase Extraction of Phenolic Compounds in Water and Milk Samples, *Journal of Molecular Liquids*, 261, 155–161, **2018**.
40. Yih Hui B., Zain N., Mohamad S., Varanusupakul P., Osman H., Raoov M., Poly (cyclodextrin-ionic Liquid) Based Ferrofluid: A New Class of Magnetic Colloid for Dispersive Liquid Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Food samples Prior to GC-FID Analysis, *Food Chemistry*, 314, 126214, **2020**.

واژه‌های کلیدی:

تولید افزایشی،
چاپگر چهاربعدی،
نانوفناوری،
مواد هوشمند،
مواد حافظه‌دار

معرفی مواد هوشمند حافظه‌دار ساخته‌شده با نانوفناوری و چاپگرهای چهاربعدی

مهرناز فرخ پور، محمد آزادی *

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مکانیک

چکیده ...

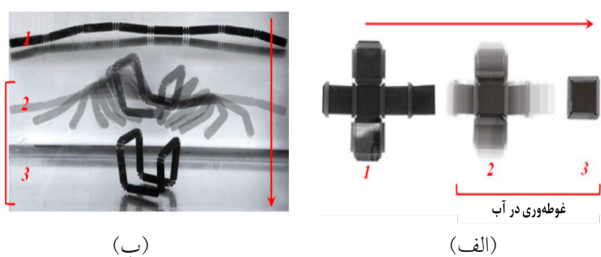
در این مقاله مروری، به چاپگرهای چهاربعدی بر اساس فرایند تولید افزایشی با تأکید بر نانوفناوری پرداخته شده است. امروزه چاپ مواد برای ساختارهای پیچیده سه‌بعدی، مورد استفاده قرار می‌گیرد اما به‌عنوان فناوری جدیدتر و پیشرفته‌تر، از فناوری چاپ چهاربعدی در ایجاد مواد هوشمند استفاده می‌شود. بنابراین پس از معرفی انواع روش‌های چهاربعدی، چاپ در مقیاس نانو و چاپ نانوکامپوزیت‌ها نیز بررسی می‌شود. همچنین در این مطالعه، به کاربردهای چاپ چهاربعدی با تأکید بر نانوفناوری، به‌منظور تولید مواد هوشمند حافظه‌دار اشاره شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_azadi@semnan.ac.ir

امروزه، فناوری‌های ساخت، نقش حیاتی در رشد اقتصادی، کاربردهای صنعتی و پیشرفت‌های علمی دارند [۱]. فناوری فرایند تولید افزایشی، ابتدا توسط چارلز هال (Charles Hall) در سال ۱۹۸۳ میلادی معرفی شد [۱،۲]. روش تولید افزایشی شامل افزوده شدن ماده به صورت لایه به لایه برای ایجاد شکل مورد نظر است [۳]. طی چند دهه اخیر، روش‌های تولید افزایشی به دلیل توانایی در ساخت سریع هندسه‌های پیچیده، تنوع مواد قابل استفاده و هدررفت کم نسبت به روش‌های قدیمی ساخت مورد توجه قرار گرفته است [۳،۴]. به طور کلی، تولید افزایشی با استفاده از تجهیزات ساده می‌تواند اشکال پیچیده را با دورریز کمتر تولید کند که این امر باعث صرفه‌جویی چشمگیر در مصرف ماده و افزایش انعطاف در طراحی می‌شود [۵]. از جمله روش‌های تولید افزایشی می‌توان به استریولیتوگرافی (SLA: Stereolithography) [۶]، مدل‌سازی رسوب ذوبی (FDM: Fused Deposition Modeling) [۷]، نمونه‌سازی سریع با ذوب لیزری انتخابی (SLS: Selective Laser Sintering) [۸]، نوشتن با جوهر مستقیم (DIW: Direct Ink Writing) [۹] و چاپ جوهرافشان (Printing) [۱۰] اشاره کرد. انواع سازوکار تغذیه در چاپ شامل اکستروژن ماده (Material Extrusion)، پلیمری‌شدن نوری (Vat Photopolymerization)، ورق‌چینی لایه‌ای (Sheet Lamination)، ماده‌پرانی (Material Jetting)، حامل پرانی (Binder Jetting)، جوش بستر پودری (PBF: Powder Bed Fusion) و نشست‌دهی با انرژی مستقیم (DED: Direct Energy Deposition) است [۱۱].

مفهوم چاپ چهاربعدی نخستین بار توسط اسکایلر تیبیتس (Skylar Tibbitts) در سال ۲۰۱۳ مطرح شد. در حالی که در ۳۰ سال گذشته فناوری چاپ در فرایند تولید افزایشی محبوب بوده است، اخیراً پیشرفت جدیدی در تولید افزایشی که شامل ساخت اجسام با قابلیت تغییر شکل پس از چاپ است، مورد توجه قرار گرفته است. به نوعی، بعد چهارم در چاپ چهاربعدی زمان است؛ به نحوی که خواص، شکل و یا کاربرد جسم چاپ‌شده در طی زمان می‌تواند تغییر کند. این تغییرات می‌تواند در پاسخ به محرک‌های محیطی نظیر حرارت، نور، رطوبت، غلظت اسید (pH)، اشعه فرابنفش، میدان مغناطیسی، نیرو و غیره رخ دهد. در شکل ۱ دو نمونه چاپ چهاربعدی شده حساس به آب آورده شده است. تغییر شکل اجسام چهاربعدی، می‌تواند به شکل صورت پیچش (Twisting)، خمش (Bending)، جمع شدگی (Shrinking) و گسترده شدن (Spreading) باشد [۱۲، ۱۷-۱۵].

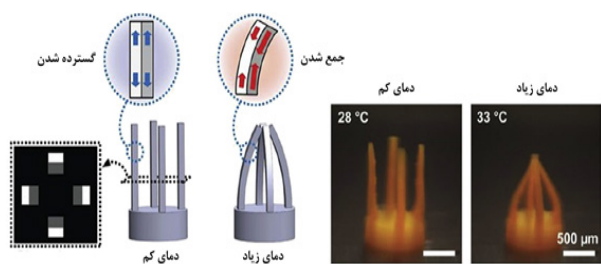


شکل ۱ تغییر شکل در محیط آبی طی زمان: الف) از دوبعدی به سه‌بعدی، ب) از یک‌بعدی به سه‌بعدی [۱].

در شکل ۲ یک نمونه گیره حساس به دما با سازوکار جمع شدن و گسترده شدن نشان داده شده است.

عموماً از مواد هوشمند (Smart Materials) در چاپ چهاربعدی استفاده می‌شود. مواد هوشمند برای تغییر شکل نیازمند به تغییرات محیطی مانند گرما و رطوبت هستند. هرچند از مواد عمومی (General Materials) نیز می‌توان برای استفاده در فرایند چاپ چهاربعدی استفاده کرد. مواد عمومی تحت تنش‌های از پیش تعیین شده، تغییر شکل به خصوصی می‌دهند. این تغییر شکل در حین فرایند چاپ با توجه به واکنش‌های شیمیایی و نفوذ رزین (Resin Diffusion) در بین لایه‌ها برنامه‌ریزی می‌شود. بنابراین، مواد عمومی با کمک تغییر شکل کنترل شده در مکان‌های متفاوت تحت تنش‌های مهندسی شده می‌توانند جایگزین استفاده از مواد هوشمند در چاپ چهاربعدی شوند [۱۸].

فناوری‌های مورد استفاده در چاپ چهاربعدی همانند فناوری‌های چاپ سه‌بعدی است در حالی که بعد چهارم مربوط به طبیعت مواد مورد استفاده در چاپ است. برای مثال جوهرهای قابل استفاده در چاپ چهاربعدی معمولاً شامل مونومرها (Monomers)، مواد آغازگر (Initiators)، پرکننده‌ها (Fillers) و حامل‌ها (Binders) هستند. لازم است ترکیبات هر کدام از جوهرها خواص شیمیایی و مکانیکی مورد نیاز در چاپ افزایشی از قبیل حساسیت حرارتی، زاویه تماس و محدودیت‌های کشش سطحی را دارا باشد [۱۸]. در شکل ۳ کاربردهای



شکل ۲ تغییر شکل گیره در برابر دما.



شکل ۳ کاربردهای چاپ چهاربعدی در صنعت [۲۱-۱۹].

افزایشی و کاربرد، دسته بندی کردند [۲۸]. در مطالعه مروری دیگری، مومنی و همکاران بررسی جامعی از روند چاپ چهاربعدی ارائه می دهند و مفاهیم عملی و ابزارهای مرتبط را که در این زمینه نقش برجسته ای دارند خلاصه کردند. همچنین در این پژوهش جنبه های جدید و کمتر بررسی شده چاپ چهاربعدی نیز برای تحقیقات آینده مورد مطالعه و سازماندهی قرار گرفته است. همچنین بیان کردند چاپ چهاربعدی سه ویژگی خاص شامل خودآرایی (Self-assembly)، چندمنظوره بودن (Multi-functionality) و قابلیت تعمیر خود (Self-repair) را دارد که تحقیقات بیشتری در رابطه با قابلیت تعمیر خود نسبت به دو مورد دیگر نیاز است. علاوه بر این برای پیش بینی تغییر شکل در طول زمان، جلوگیری از برخورد اجزای سازه در طی مراحل خودآرایی و کاهش مراحل سعی و خطا از مدل سازی ریاضی استفاده می شود [۲۹].

۲ چاپ چهاربعدی

فناوری فرایند تولید افزایشی به دلیل ویژگی های خاص نظیر زمان کوتاه فرایند، هزینه پایین، ساخت سفارشی و کاهش مصرف مواد اولیه در صنایع متفاوت کاربرد دارد [۳۰، ۳۱]. به علاوه، این فناوری همچنان در صف نوآوری صنعتی قرار دارد، می تواند به عنوان فناوری انقلابی باعث پیشرفت صنعت ساخت و تولید شود. از منظر طراحی ساختار، فرایند چاپ بستر بسیار کارآمدی را به منظور تولید سازه های پیچیده برای طراحان فراهم می کند و این فناوری عمده در زمینه مهندسی به کار برده می شود [۱]. در سال های اخیر، چاپ چهاربعدی از جنبه های متفاوت مزایایی نسبت به چاپ سه بعدی پیدا کرده است که عمده آن به دلیل رشد سریع در زمینه مواد هوشمند و ساختارهای چند ماده است [۳۲]. در مقایسه با چاپ سه بعدی، فرایند چاپ چهاربعدی مفهوم جدیدی را به عنوان تغییر در پیکربندی جسم چاپ شده با گذشت زمان و تحت تأثیر محرک خارجی در نظر می گیرد [۳۳]. عنصر اصلی چاپ چهاربعدی مواد هوشمند هستند که ویژگی هایی نظیر انعطاف پذیری، توانایی تغییر شکل و اندازه را به جسم چاپ شده در پاسخ به محرک خارجی می دهد [۱].

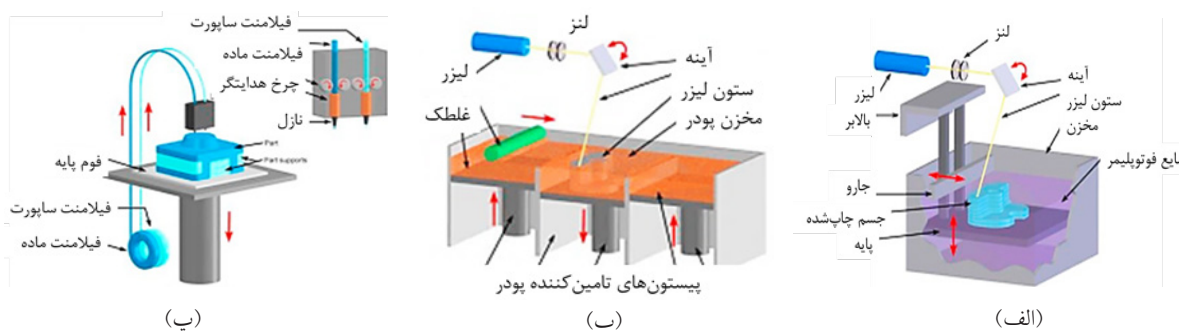
۲-۱ مبانی فناوری چاپ چهاربعدی

چاپگرها از لحاظ ماده ورودی به سه دسته پایه-جامد، پایه-مایع و پایه-پودر دسته بندی می شوند. روش های پایه-جامد شامل FDM روش های پایه-پودر شامل SLS و SLM می شود. همچنین انواع روش های پایه-مایع SLA، پردازش تور دیجیتال (DLP)، نوشتن با جوهر مستقیم (DIW) و جوهرافشان (Inkjet)

رایج چاپ چهاربعدی آورده شده است. در صنعت تولید افزایشی، پلیمرها مواد اساسی هستند. افزودن نانوذرات تقویت کننده به ساختار پلیمر باعث بهبود خواص فیزیکی، افزایش سختی، استحکام، خواص کششی و خواص مقاومت به ضربه این مواد می شود [۲۲، ۲۳]. به طور کلی نانوکامپوزیت ها به عنوان مواد جامدی که از ترکیب دو یا چند فاز متفاوت تشکیل شده اند به طوری که حداقل یکی از این فازها در ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر باشند [۲۳]. وجود یک فاز با ابعاد نانو در ساختار نانوکامپوزیت ها باعث بهبود خواص مکانیکی [۲۴]، حرارتی [۲۵]، الکتریکی [۲۶] و شیمیایی [۲۷] می شود. امروزه پیشرفت های فناوری چاپ غالباً بر روی مواردی همچون بهبود سامانه های چاپ با توانایی چاپ مواد جدید، افزایش سرعت چاپ و بهبود ابزار چاپگر و دستیابی به ابعاد نانو و میکرو در چاپ متمرکز شده است [۵].

در یک مطالعه مروری کوانچین و همکاران مهم ترین پیشرفت های اخیر در حوزه چاپ چهاربعدی از جمله ویژگی ها و آخرین دستاوردها در این زمینه را بررسی کردند. در ادامه به کمک روش تجزیه و تحلیل نقاط قوت، نقاط ضعف، فرصت ها و محدودیت ها (Strengths, Weaknesses, Opportunities, and Threats Analyze Method: SWOT) تجزیه و تحلیل مقایسه ای و سطح بندی که شامل بررسی روش های پردازش، مواد، هزینه تجهیزات و نیازهای بازار می شود را انجام دادند. همچنین کاربردهای چاپ چهاربعدی و مسیر رشد در آینده را بررسی کردند که نشان داد فناوری چاپ چهاربعدی می تواند در کاربردهای متفاوتی نظیر پزشکی و درمان، رباتیک و مهندسی در آینده مورد استفاده قرار گیرد [۱].

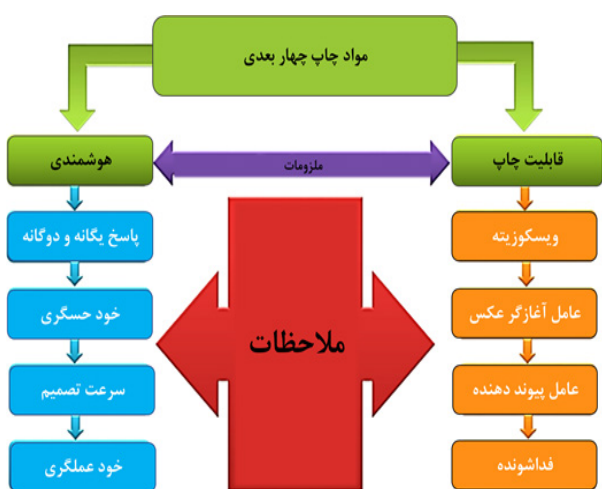
رایاته و جین (Rayate and Jain) در مطالعه ای مروری، مواد پیشرفته کامپوزیتی مورد استفاده در چاپ چهاربعدی و کاربرد آن ها را بررسی و از لحاظ ترکیب ماده، نوع محرک، فرایند تولید



شکل ۴ انواع فناوری رایج برای چاپ در فرایند تولید افزایشی: (الف) مدل‌سازی رسوب ذوبی، (ب) نمونه‌سازی سریع با ذوب لیزری انتخابی و (پ) استریولیتوگرافی [۱].

هستند [۳۴]. طرح‌واره کلی چند نمونه رایج چاپ سه‌بعدی در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۱ جمع‌بندی مختصری از مطالعات انجام شده بر روش‌های تولید افزایشی آورده شده است.

سازه چهاربعدی در حقیقت سازه سه‌بعدی چاپ‌شده‌ای است که در طول زمان قابلیت تغییر شکل، خواص و کارکرد دارد. مفهوم چاپ چهاربعدی به پنج عامل نوع چاپگر، ماده تحریک‌پذیر، محرک خارجی، سازوکار اثر و مدل‌سازی ریاضی وابسته است [۴۲، ۴۳]. اخیراً از فناوری‌های چاپ FDM، SLS و SLA و Inkjet در صنعت چاپ چهاربعدی استفاده شده است [۴۴-۴۶]. کارایی و تغییر سازه چهاربعدی به ترکیبی مناسب از مواد هوشمند مانند نانوکامپوزیت‌های هوشمند، آلیاژهای حافظه‌دار و پلیمرها وابسته است [۴۷، ۴۸]. در شکل ۵ مشخصات لازم مواد مورد استفاده در چاپ چهاربعدی آورده شده است. در



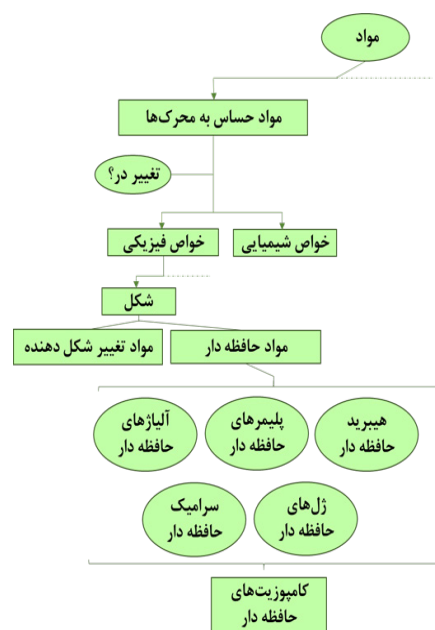
شکل ۵ ویژگی‌های مواد مورد استفاده در چاپگرهای چهاربعدی [۵].

جدول ۱ مروری بر مطالعات انجام‌شده بر روش‌های تولید افزایشی.

روش	پایه مواد	روش لایه‌گذاری	مشخصه اصلی	مواد	مرجع
FDM	جامد	رسوب مواد جامد	کم هزینه، پسماند کم	کامپوزیت ترموپلاستیک (PLA, ABS, PU)	[۳۵]
SLS	پودر	لایه پودر	ذرات نرم کننده	فلز و آلیاژها و سرامیک	[۳۶]
SLM		لایه پودر فلزی	ذوب کامل	پلیمر و کامپوزیت	[۳۷]
SLA	مایع	پخت لایه مایع	پخت فرابنفش، دقت بالا	فلز و آلیاژها، سرامیک و کامپوزیت	[۳۸]
DLP		پخت لایه مایع	سرعت بالا، سازه بدون مواد کمکی	الاستومر و فراماده	[۳۹]
DIW		پخت لایه سیال	جوهر تیکسوتروپیک، خود پشتیبانی	پلیمر، سرامیک و موم، کامپوزیت و پلی‌الکترولیت	[۴۰]
Inkjet		انجماد لایه مایع	قابلیت چاپ چندگانه، دقت بالا، سازه پیچیده	Werowhite, Max, Visijet M3, Crystal, MED620, MED625FLX	[۴۱]

جدول ۲ مواد هوشمند به کار رفته در چاپ چهاربعدی [۱۷،۵۰].

مواد	محرک خارجی	نوع پاسخ	کاربرد
آلیاژ هوشمند فلزی	دما	شکل	محرک موتور
سرامیک	جریان	مقاومت	ترمیستور/جریان بیش از حد
مواد خود ترمیم کننده	نیرو	نیرو	علم طراحی و ساخت هوشمان
پلیمر	رطوبت	ظرفیت	حسگر رطوبت
مواد پیروالکترونیک	دما	علائم الکتریکی	حسگر
گال پلیمری	غلظت اسید	انبساط و انقباض	عضله مصنوعی
مواد پیزوالکترونیک	تغییر شکل، کرنش	علائم الکتریکی	حسگر ارتعاشات



شکل ۶ دسته‌بندی مواد هوشمند مورد استفاده در چاپ چهاربعدی [۲۹].

انجام شده بر روی انواع مواد هوشمند و محرک‌های مربوط به آنان در مراجع [۲،۱۸] به صورت مروری مورد مطالعه قرار گرفته است. در چاپ چهاربعدی، علاوه بر مواد هوشمند و چاپ افزایشی، برای پیش‌بینی دقیق رفتارهای شکل‌گیری با گذشت زمان، مدل‌های ریاضی نیز مورد نیاز است [۴۹].

شکل ۶ نیز دسته‌بندی مواد هوشمند نشان داده شده است. این مواد می‌توانند به شکل پودر، الیاف، موم‌های قابل چاپ یا مایع باشند [۵]. مروری بر چند ماده هوشمند استفاده شده در چاپ چهاربعدی در جدول ۲ آورده شده است. همچنین در جدول ۳ چاپ سه‌بعدی و چاپ چهاربعدی مقایسه شده‌اند. بررسی‌های

جدول ۳ تجزیه و تحلیل مقایسه چاپ سه‌بعدی و چاپ چهاربعدی [۱].

چاپ سه‌بعدی	چاپ چهاربعدی	دسته‌بندی
چاپ لایه‌به‌لایه یک سازه دو بعدی	گسترش یافته چاپ سه بعدی	روش چاپ
چاپگر سه بعدی	چاپگر چهار بعدی مواد هوشمند	نوع چاپگر
گرمانرم، سرامیک، فلز، کاغذ، غذا، پلیمر، نانومواد و مواد زیستی	مواد هوشمند، مواد چندگانه، پلیمرهای حافظه دار و مواد پیشرفته	ماده
جسم سه بعدی دیجیتال رسم شده یا اسکن شده	جسم سه بعدی دیجیتال با قابلیت تغییر شکل	طراحی
دستگاه‌ها، اکستروژن مواد و لیزر انتخابی پخت	افشانک، حامل و لیزر انتخابی اصلاح شده	تجهیزات جانبی
ندارد	تغییر در شکل، رنگ و کارکرد	انعطاف ساخت قطعات
ثابت	هوشمند و متحرک	وضعیت محصولات
کم	زیاد	هزینه تجهیزات
متوسط	متوسط-زیاد	نیاز بازار
طراحی و مهندسی، صنایع هوایی، پزشکی، علم طراحی و ساخت هوشمان، نظامی و دفاعی	ساخت و ساز، پزشکی، مبلان، حمل و نقل، هواپیمایی، هوا فضا، دستگاه زیست پزشکی، رباتیک و سایر موارد	کاربرد

۲-۲ دستگاه‌های چاپگر چهاربعدی

در چاپگرهای رایج، موادی مانند پلیمر پلی لاکتیک اسید (PLA) و آکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) مطابق با پارامترهای چاپ مانند شکل افشانک و دما که پیش از این در چاپگر تنظیم شده است، بهینه شده‌اند. چاپ مواد هوشمند یا چاپ چهاربعدی با چاپگرهای رایج به دلیل به هم چسبیدن مواد و متراکم شدن در طی چاپ، بسیار دشوار است. بنابراین لازم است تغییراتی در چاپگرها اعمال شود تا مشخصه‌های لازم برای چاپ چهاربعدی در آن ایجاد شود [۵]. در این رابطه استفاده از افشانک پوشش داده شده برای چاپگر چهاربعدی و به منظور چاپ پلی‌یورتان حرارتی (TPU) به روش اکستروژن مذاب در مرجع [۵۱] گزارش شده است. با توجه به ضریب انبساط حرارتی بالاتر پلی‌یورتان حرارتی (TPU) و به منظور جلوگیری از گرفتگی در افشانک در این چاپگر از بستر گرم‌کننده (Heating Bed) برای ایجاد جریان ثابت گرما استفاده شده است. این جریان ثابت گرما، همچنین از جاری شدن پلی‌یورتان حرارتی (TPU) مذاب روی سطح سردتر که باعث ایجاد حفره در جسم چاپ شده می‌شود، جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، به منظور جلوگیری از سرریز شدن جریان پلی‌یورتان حرارتی (TPU) مذاب و کاهش اصطکاک افشانک چاپگر با پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) پوشش داده شده است و نزدیک دستگاه گرمایشی که دارای حفاظ ۱/۲ تا ۱/۵ برابر طولانی‌تر از افشانک‌های مورد استفاده برای چاپ PLA و ABS است، قرار دارد [۵۱].

پارچه، مواد هوشمند، توسعه ماشین‌ها از لحاظ سرعت و ابعاد چاپ و فناوری چاپ چهاربعدی می‌شود. در حالی که مواردی مانند سازگاری و ارتقای ماشین، امنیت عمومی، تأثیر بر محیط زیست، حقوق مالکیت معنوی، مشکلات نرم‌افزاری، صنعت رقابتی و نیاز به بهبود دائم و تهدید برای نیروی کار سنتی از تهدیدهای این صنعت به شمار می‌رود [۵۲].

در رابطه با تحلیل SWOT چاپ چهاربعدی، از نقاط قوت چاپ چهاربعدی می‌توان کارایی مواد و فرایند ساخت، پیش‌بینی رشد مثبت بازار، چاپ چندرنگ، چاپ چندماده، زمان مناسب، بر پایه چاپ سه‌بعدی چندماده‌ای و استفاده از مواد هوشمند را نام برد. نقاط ضعف این صنعت شامل فناوری‌های جدید در چاپ سه‌بعدی، محدودیت و گرانی مواد هوشمند، گرانی سخت‌افزارهای چاپگر برای عموم، دقت در تغییر شکل و ضعف در هندسه‌های پیچیده می‌شود. فرصت‌های چاپ چهاربعدی مواردی مانند کاربرد در حمل‌ونقل، کاربرد در شرایط و مکان خاص مانند منطقه جنگی، قابل استفاده در کاشتنی‌ها (Implants) و صنایع دارویی، مفهوم ساختمان و شهر هوشمند و فناوری چاپ پنج‌بعدی است. و در نهایت، سازگاری ماشین‌آلات، مشکلات ایمنی و بهداشت عمومی، تأثیر بر محیط‌زیست، حقوق مالکیت معنوی، حق چاپ، حق ثبت اختراع، علامت تجاری، حکم نرم‌افزار و مسائل اخلاقی از تهدیدات چاپ چهاربعدی است [۵۲]. مقایسه امتیاز چاپ سه‌بعدی و چاپ چهاربعدی در جدول ۴ آمده است.

۳ نانو فناوری در چاپ چهاربعدی

۳-۱ چاپ نانوکامپوزیت‌ها

در هر یک از روش‌های چاپ به صورت تولید افزایشی، مواد در ابعاد نانو برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرند. نانوکامپوزیت‌ها بر روی عوامل چاپ نظیر خواص

۲-۳ تجزیه و تحلیل SWOT چاپ چهاربعدی

برای مقایسه چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی ابتدا از روش تجزیه و تحلیل SWOT کمک گرفته شده است. از این نوع تحلیل برای بررسی عوامل داخلی و خارجی موثر و مخرب برای دستیابی اهداف یک پژوهش استفاده می‌شود. در ادامه به ترتیب مزایا، نقاط ضعف، فرصت‌ها و تهدیدهای صنعت چاپ آورده شده است. از عوامل داخلی مثبت و مزایای چاپ سه‌بعدی می‌توان به صرفه اقتصادی، دسترسی مناسب، بازار رو به رشد، کارایی فرایند تولید، ساخت آسان مدل سفارشی و کیفیت بالای تولید اشاره کرد. در برابر آن، گران بودن برخی تجهیزات، طولانی شدن زمان تولید، تفاوت کیفیت در چاپگرهای متفاوت، نیاز به یادگیری کار با نرم‌افزار و تجهیزات، محدودیت در ابعاد چاپ، محدود بودن مواد قابل استفاده و نیاز به محیط کنترل شده از نقاط ضعف این روش است. فرصت‌های چاپ سه‌بعدی شامل قابلیت سفارشی‌سازی طرح، زیاله پلاستیکی بازیافتی، چاپ موادی غیر از پلاستیک مانند فلز، پلاستیک، چوب یا

جدول ۴ امتیازدهی چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی بر اساس معیار SWOT [۱].

پارامتر SWOT	چاپ سه بعدی	چاپ چهار بعدی
نقاط قوت	۹	۷
نقاط ضعف	۷	۶
فرصت‌ها	۸	۹
تهدیدها	۷	۷
امتیاز کل	۳۱	۲۹

نانولوله‌های کربنی شامل نوآوری در مواد، بهبود خواص سطحی پلیمر و نانولوله‌های کربنی، یکپارچگی مواد، تجهیزات و قابلیت چاپ است [۵۶].

۲-۳ چاپ چهاربعدی در ابعاد نانو

در کنار مواردی مانند قابلیت چاپ مواد جدید یا افزایش سرعت چاپ، امروزه پیشرفت در فناوری‌های چاپ عمدتاً در جهت دستیابی به توانایی چاپ در ابعاد میکرو و نانو متمرکز شده است. چاپ چهاربعدی در مقیاس نانو هنوز به شکل مناسبی بررسی نشده است. الکتروریسی (Electrospinning)، روش بسیار انعطاف‌پذیری است که می‌تواند با استفاده از ولتاژ بالا، محلول‌ها یا مذاب را به الیاف پیوسته در ابعاد نانو یا میکرو تبدیل کند و به ساخت سریع در صنعت چاپ در مقیاس نانو کمک کند. الکتروریسی که تنها روش موجود برای تولید انبوه الیاف طولانی پیوسته است، با استفاده از ولتاژ بالای مایع درون لوله باریک فلزی را که از چهار قسمت اصلی پمپ سرنگ (با سرنگ داخلی آن)، افشانک فلزی، منبع تغذیه ولتاژ بالا و جمع‌کننده (که معمولاً رسانا است) ساخته شده، شارژ می‌کند [۵۷].

درحالی که در روش‌های رایج چاپ مانند رسوب ذوب‌شده، از دمای بالا برای ذوب الیاف گرم‌انرم استفاده می‌کنند، در روش چاپ الکتروریسی، افشانک متحرک متصل به ولتاژ بالا است و با سرنگی که محلول پلیمری را به افشانک منتقل می‌کند، تغذیه می‌شود. به دلیل تبحر سریع و القای الکترواستاتیک، نانوالیاف می‌توانند به کمک فرایند مونتاژ هدایت شده، به اشکال و ساختارهای میکروسکوپی سه‌بعدی تبدیل شوند. این روش قادر به ایجاد اشیای سه‌بعدی و با کیفیت بالا در مقیاس نانو است. همچنین در روش چاپ رسوب ذوب‌شده افشانک در نزدیکی بستر قرار دارد. روش الکتروریسی، روش چاپ بدون تماس است و برای سطوح پیچیده مناسب است. این امر می‌تواند باعث کاهش آسیب احتمالی افشانک در هنگام برخورد با بستر شود. سازه‌های تولیدشده به روش الکتروریسی باعث بهبود خواص نانوکامپوزیت‌ها و بهبود خواصی مانند سرعت بازسازی بافت و تکثیر سلولی، خواص مکانیکی مانند سفتی و استحکام و همچنین نفوذپذیری می‌شوند [۵۷]. طرحواره روش رسوب ذوب‌شده و الکتروریسی در شکل ۸ آمده است. در جدول ۵ مقایسه این روش‌ها آمده است.

۴ کاربردهای چاپ چهاربعدی

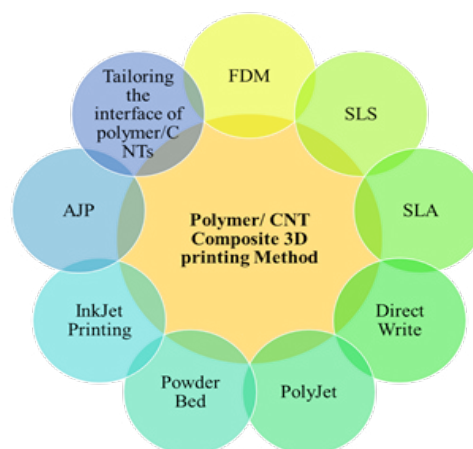
فناوری چاپ چهاربعدی این امکان را دارد که فضای فعلی تجارت را تغییر دهد. به عنوان مثال، فرایند فعلی به ساختار چاپ

مواد، گرانروی پلیمر، خواص حرارتی پلیمر، چسبندگی بین لایه‌ها و برهم‌کنش مواد تأثیر می‌گذارد [۲۳].

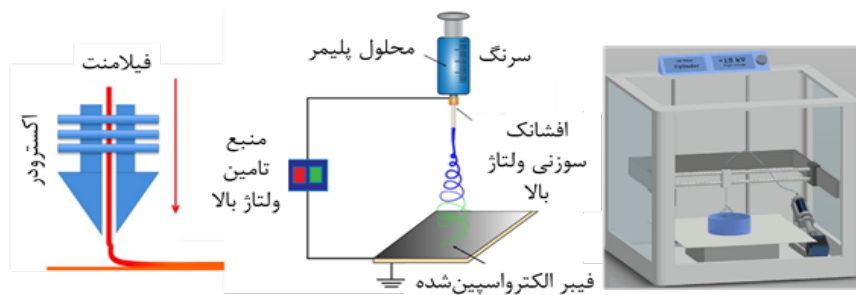
مواد و سازه‌های فلزی به دلیل دارا بودن خواص حرارتی، خواص الکتریکی و خواص مغناطیسی ویژه همیشه در ساخت دستگاه‌های هوشمند مورد توجه بوده‌اند [۵۳]. اما روش تولید افزایشی مواد فلزی با آلیاژهای خاص سازگار است که به تجهیزات گران‌قیمت و پیچیده نیازمند است [۵۴]. به عنوان جایگزین، نانوکامپوزیت‌های پلیمری مغناطیسی به دلیل خواص برجسته از جمله پایداری، قابلیت ارتجاعی، وزن سبک، زیست‌سازگاری مناسب، سهولت سنتز، پردازش انعطاف‌پذیر و خواص مغناطیسی قابل کنترل در چند سال گذشته، گزینه مناسب جایگزین بوده است. هیدروژل‌های رسانا و نانوکامپوزیت‌ها از مواد پرکاربرد در رباتیک، مهندسی بافت و طراحی حسگرها هستند. نانوکامپوزیت‌های حساس به جریان الکتریکی را می‌توان با افزودن مواد رسانا از جمله نانوذرات فلزی و نانومواد کربن مثل نانولوله کربنی (CNT: Carbon Nano Tube)، گرافن و کربن سیاه) در ماتریس‌های پلیمری تولید کرد [۵۵].

یکی از نانومواد که به سرعت در حال پیشرفت است، نانولوله یکی از نانولوله‌های کربنی دارای خواص قابل توجهی هستند و به خاطر چگالی جرمی کم، خصوصیات الکتریکی متنوع، انعطاف‌پذیری زیاد، مدول‌های کششی زیاد و نسبت ابعاد بالا به شکل وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. انواع روش‌های چاپ نانولوله‌های کربنی در شکل ۷ آورده شده است [۵۶].

چشم‌انداز و نیازهای آینده برای تحقیقات روی نانوکامپوزیت شامل بهبود کیفیت چاپ افزایشی، یافت رویکردهای جدید برای غلبه بر محدودیت‌های چاپ افزایشی، کارایی، امنیت و پایداری تولید است. محدودیت‌ها و تحقیقات آینده برای



شکل ۷ روش‌های ساخت نانولوله‌های کربنی به کمک تولید افزایشی [۵۶].



شکل ۸ مقایسه طرح‌وار روش‌های چاپ رسوب ذوب‌شده و الکترورسی.

چاپ چهاربعدي شده اجازه مي‌دهد بعد از استفاده از حالت اوليه، دوباره به شکل اصلي درآيد [۵۲].

۴-۱ کاربردهای چاپ چهاربعدي در رشته پزشکی

دانشگاه ميشیگان نسخه چاپی سه‌بعدي ای ایجاد کرد که با گذشت زمان جذب بدن می‌شود. این آتل زیست‌پزشکی که با استفاده از فناوری چاپ سه‌بعدي چاپ شده است، با حرکت و رشد بدن، با گذشت زمان تغییر شکل داده و سازگار می‌شود. کاشت این ساختار چاپ چهاربعدي شده که باید با سامانه ایمنی بدن سازگار باشد و قادر به سازگاری بافت‌های خارجی اطراف بدن باشد، به صورت موفقیت‌آمیز انجام شده است [۵۲].

این فرایند با مدل مجازی نای از طریق سی‌تی‌اسکن بیمار و مدل طراحی مجرای استینت مجازی با نرم‌افزار تصویربرداری پزشکی به نام Mimics آغاز شد. از پلی‌کاپرولاکتون (PCL) به‌عنوان ماده‌ای زیستی برای چاپ با کمک چاپگر سه‌بعدي Formiga P100 استفاده شد [۵۲].

به احتمال زیاد، آینده فناوری چاپ چهاربعدي شامل انواع کاشت و جراحی ترمیمی است. فواید آن کمک به بیماران دارای مشکلات تنفسی، محققان در حال استفاده از آن‌ها برای اصلاح و تغییر شکل اسکلت انسان مانند بازسازی صورت یا بازسازی گوش‌ها هستند [۵۲].

۴-۲ کاربردهای چاپ چهاربعدي در صنعت هوانوردی و رباتیک

اسکایرلر تیبتیس از گروه فناوری نوظهور و گروه طراحی شرکت ایرباس برای توسعه ورودی مخصوص هوا با یکدیگر همکاری کردند. این همکاری با ایرباس، ورودی هوای جدیدی ایجاد کرده است که به‌طور خودکار تنظیم می‌شود تا جریان هوایی را که برای خنک کردن موتور استفاده می‌شود، کنترل کند. درحالی که ورودی‌های تهویه هوا در حال حاضر ساکن هستند و جریان

جدول ۵ مقایسه روش‌های چاپ رسوب ذوب‌شده و الکترورسی.

تجهیزات	چاپگر سه‌بعدي FDM	الکترورسی	الکترورسی سه‌بعدي
حرکت در جهت x-y-z	✓	-	✓
کنترل الیاف	✓	-	-
افشانک ولتاژ بالا	-	✓	✓
کنترل محلول	-	✓	✓
کنترل ولتاژ بالا	-	✓	✓
کنترل محیط	✓	✓	✓
مدل سه‌بعدي دیجیتال	✓	-	✓

چهاربعدي اجازه می‌دهد تا در صورت قرار گرفتن در معرض آب گسترش یابد و هنگامی که ساختار اجازه خشک‌شدن دارد، تمایل به باز شدن و بازیافت شکل اولیه خود دارد. با این حال، هنگامی که فرایند مشابه بارها و بارها تکرار می‌شود، مواد با گذشت زمان تخریب می‌شوند و فرایند بی‌نهایت قابل تکرار نیست برای کنترل روند جهت‌پذیری و برگشت‌پذیری، تحقیقات و توسعه بیشتری باید انجام شود [۵۲].

توانایی خودمتغیربودن مواد منجر به کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف می‌شود. برای هر مشاغل کاهش هزینه تولید و افزایش سود برای ماندن در فضای رقابتی شدید ضروری است. مفهوم فناوری چاپ چهاربعدي همراه با چاپ سه‌بعدي بستری را برای اجرای ایده‌های جدید تجاری فراهم می‌کند که می‌تواند روند فعلی بازار را با کاهش سرمایه مورد نیاز، صرفه‌جویی در وقت، فضای کمتری برای نگهداری از شرکت و افزایش کارایی تجارت سازگار و رقابت، دچار تغییر کند. چاپ چهاربعدي باعث حفظ محیط زیست می‌شود زیرا قابلیت تغییر شکل جسم

مواد زیستی در کاربردهای پزشکی که هنوز به توسعه بیشتر نیاز دارند. در حال حاضر، چاپگرهای موجود در زمینه مواد جدید یا کاربردهای صنعتی با چالش مواجه هستند. بنابراین، چالش‌های متعددی برای پیشرفت نسل بعدی فناوری تولید افزایشی وجود دارد که عمدتاً مورد توجه قرار می‌گیرند که به شرح زیر ذکر شده است [۱]:

- پیشبرد سرعت و وضوح چاپ و کاهش مصرف انرژی و هزینه‌ها.

- بهبود دقت ابعاد محصول چاپ شده و اندازه مقیاس (به‌عنوان مثال، در مقیاس نانو)

- تولید مواد چاپ به‌صورت جدید با ویژگی‌های برتر (همچون فراماده چندگانه)

- چاپ یکپارچه با سایر فرایندهای سنتی یا فناوری چندپردازشی (به‌عنوان مثال، فناوری افزایشی و فناوری کاهشی) به‌عنوان فناوری ترکیبی یا سه‌گانه

برای فناوری چاپ چهاربعدی از مواد هوشمند برای طراحی و کاربرد سازه قابل تغییر استفاده می‌شود. استفاده از چاپ چهاربعدی در حوزه پزشکی برای تحقق نیازهای بالقوه در حال افزایش است. مواد هوشمند به‌عنوان سنگ بنای چاپ چهاربعدی در نظر گرفته شده‌اند. با این حال، در ساختارهای چاپ چهاربعدی هنوز چالش‌های متنوعی وجود دارد که می‌توان در آینده بر آن غلبه کرد. این صنعت در سال‌های آینده می‌تواند کمک‌های شگرفی در پزشکی، مهندسی و سایر زمینه‌های بالقوه داشته باشد [۱]. برای ایجاد آینده موفق در رابطه با چاپ چهاربعدی نیاز به تهیه مواد جدید و کاملاً قابل تنظیم است که بتواند به طیف وسیعی از محرک‌های خارجی پاسخ دهد تا تغییر شکل مربوط را به‌دست آورد. همچنین به توسعه نرم‌افزار جدید در چاپ چهاربعدی برای انواع مختلف فنون چاپ چهاربعدی نیاز است. توسعه نرم‌افزار در این زمینه نیاز به در نظر گرفتن مبانی مواد هوشمند، روش چاپ، الزامات هندسی و ساختاری محصول و سازوکار تغییر شکل در روش چاپ چهاربعدی دارد. فنون چاپ چهاربعدی باید بسیار پیشرفت کنند که با مواد مختلف سازگار شوند و با یک ماده خنثی نشوند. چاپ چهاربعدی در بسیاری از زیرشاخه‌های مهندسی پزشکی ظرفیت زیادی دارد. با این حال، برای توسعه سریع‌تر فنون چاپ زیستی مقرون به صرفه‌تر، تلاش‌های فراوانی لازم است [۳]. چاپ چهاربعدی، فناوری برتر در مقایسه با فرایند ساخت سنتی از لحاظ کیفیت و عملکرد محصول است. چشم‌انداز آینده فناوری چاپ چهاربعدی به‌طور خلاصه به شرح زیر است [۱].

- تولید مواد هوشمند جدید با ویژگی‌های پیشرفته

هوا با سرعت هواپیما متفاوت است [۵۲].

ریشه طراحی مستلزم توانایی تولید قطعات واکنشی و بسیار حساس است. چاپ چهاربعدی به این ماشین‌آلات امکان سازگاری و پویایی پیشرفته‌تر برای انجام کار پیچیده را به طور موثر می‌دهد. گروهی از محققان دانشگاه‌های آمریکا ربات‌های اریگامی را تولید کردند که ربات‌هایی با قابلیت تنظیم مجدد هستند و می‌توانند خود را به شکل دلخواه درآورند و به دور خود بخرزند. نمونه اولیه ربات کاملاً از قطعات قابل چاپ تشکیل شده بود [۵۲].

مواد هوشمند را می‌توان در برنامه‌های بی‌شماری از دستگاه‌های زیست‌پزشکی برای رهاسازی دارو تا تا علم طراحی و ساخت هوشمان (Robotic) قابل برنامه‌ریزی در محیط‌های خاص از جمله در ارتفاعات، فضا و شرایط آب‌وهوایی شدید مانند طغیان، برف و محیط‌های غیرقابل سکونت استفاده کرد. رباتیک نرم از چگونگی انطباق موجودات زنده با محیط خود بهره می‌برد. مواد بسیار سازگار هستند و به آن‌ها امکان می‌دهد رفتار موجودات زنده را تقلید کنند. رباتیک را می‌توان به‌عنوان محرک، حسگر و کنترل‌کننده طبقه‌بندی کرد [۵۸].

۴-۳ کاربرد نانوفناوری در چاپ چهاربعدی

کاربرد روش الکترونیسی و نانوفناوری در صنعت چاپ افزایشی به‌صورت زیر است [۵۷]:

* زیست‌پزشکی

- مهندسی بافت و توسعه دارویی

- نانومواد چهاربعدی

* کاربرد در انرژی

- باتری‌ها

- سلول‌های سوختی

- ابرخازن‌ها

* کاتالیزورها

* تصفیه‌کننده‌ها

* صنایع غذایی

* لوازم آرایشی

* عایق‌های صوتی

۵ محدودیت‌ها و دیدگاه آینده

اگرچه چاپ هوشمند، فناوری نوینی است، اما در بسیاری از صنایع، قابلیت به‌کارگرفته شدن دارد. برای فناوری چاپ، از نظر مواد مورد استفاده یا محیط کار برای کاربردهای خاص و تحت شرایط شدید خارجی محدوده‌هایی وجود دارد نظیر

معروف است، به عنوان فناوری پیشرفته در مقایسه با فناوری ساخت سنتی (یا کاهشی)، توسعه یافته است. از فناوری چاپ برای تولید ساختار ثابت در مختصات سه بعدی استفاده شده است و چاپ چهاربعدی به عنوان فناوری پیشرفته در ترکیب مواد هوشمند و فناوری تولید افزایشی در نظر گرفته می شود. در این مطالعه انواع روش چاپ چهاربعدی، معرفی شد. در ادامه چاپ در ابعاد نانو و چاپ نانوکامپوزیت ها بررسی شد. همچنین برخی از کاربردهای چاپ چهاربعدی در صنایع متفاوت بیان شد و در نهایت محدودیت ها، چالش ها و افق پیش روی صنعت چاپ افزایشی بررسی شد.

- بهبود کارکرد در حوزه پزشکی و کاشتنی
- افزایش کارایی محرک های خارجی
- تحقیق در مورد عملکرد خودکنترل کننده ها مانند خودرشدکننده و خودواکنش دهنده
- بهبود طول عمر محصول چاپ شده، زمان چرخه بازیافت و ظرفیت چرخه از پیش برنامه ریزی شده
- بررسی چاپ سازه های پیچیده

۶ نتیجه گیری

تولید به روش چاپ هوشمند که به فناوری چاپ چهاربعدی

مراجع

1. Quanjina M., Rejaba M., Idrisa M.S., Kumar N.M., Abdullaha M.H., Reddy G.R., Recent 3D and 4D Intelligent Printing Technologies: A Comparative Review and Future Perspective, *Procedia Computer Science*, 167, 1210–1219, **2020**.
2. Mitchell A., Lafont U., Hołynska M., Semprimoschnig C., Additive Manufacturing - A Review of 4D Printing and Future Applications, *Additive Manufacturing*, 24, 606–626, **2018**.
3. Joshi S., Rawat K., Karunakaran C., Rajamohan V., Mathew T., Koziol K., Thakur T., Balan A.S.S., 4D Printing of Materials for the Future: Opportunities and Challenges, *Applied Materials Today*, 18, 100490, **2020**.
4. Pinho A.C., Buga C.S., Piedade A.P., The Chemistry Behind 4D Printing, *Applied Materials Today*, 19, 100611, **2020**.
5. Deshmukh K., Houkan M.T., Mariam AlMaadeed A., Sadasivuni K., 3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials - Chapter 1: Introduction to 3D and 4D Printing Technology: State of the Art and Recent Trends, *Elsevier Inc.*, Qatar, **2020**.
6. Melchels F.P.W., Feijen J., Grijpma D.W., A Review on Stereolithography and Its Applications in Biomedical Engineering, *Biomaterials*, 31, 6121–6130, **2010**.
7. Chia H.N., Wu B.M., Recent Advances in 3D Printing of Biomaterials, *Journal of Biological Engineering*, 9, 4, **2015**.
8. Yuan S., Shen F., Chua C.K., Zhou K., Polymeric Composites for Powder-based Additive Manufacturing: Materials and Applications, *Progress in Polymer Science*, 91, 141–168, **2019**.
9. Tian X., Jin J., Yuan S., Chua C.K., Tor S.B., Zhou K., Emerging 3D-printed Electrochemical Energy Storage Devices: A Critical Review, *Advanced Energy Materials*, 7, 1700127, **2017**.
10. Cummins G., Desmulliez M.P.Y., Inkjet Printing of Conductive Materials: A Review, *Circuit World*, 38, 193–213, **2012**.
11. C L., Toit D., Choonara Y.E., Kumar P., Pillay V., 4D Printing and Beyond: Where to from here, *Advanced 3D-Printed Systems and Nanosystems for Drug Delivery and Tissue Engineering*, 139–157, **2020**.
12. Javaid M., Haleem A., Significant Advancements of 4D Printing in the Field of Orthopaedics, *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 11, 4, 485–490, **2020**.
13. Alshahrani H., Review of 4D Printing Materials and Reinforced Composites: Behaviors, Applications and Challenges, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6, 167–185, **2021**.
14. Yuan Siang L., Wan Ting S., Lay Poh T., Yunlong W., Yuekun L., Huaqiong L., 4D Printing and Stimuli-responsive Materials in Biomedical Applications, *Acta Biomaterialia*, 92, 19–36, **2019**.
15. Gladman A.S., Matsumoto E.A., Nuzzo R.G., Mahadevan L., Lewis J.A., Biomimetic 4D Printing, *Nature Material*, 15, 413–418, **2016**.
16. Tibbits S., Design to Self-assembly, *Architectural Design*, 82, 68–73, **2012**.
17. Tibbits S., 4D Printing: Multi-material Shape Change, *Architectural Design*, 84, 116–121, **2014**.
18. Ryan K., Down M., Banks C., Future of Additive Manufacturing: Overview of 4D and 3D Printed Smart and Advanced Materials and Their Applications, *Chemical Engineering Journal*, 32290-7, 1385–8947, **2020**.
19. Falahati M., Ahmadvand P., Safaee S., Chang Y., Lyu Z., Chen R., Li L., Lin Y., Smart Polymers and Nanocomposites for 3D and 4D Printing, *Materials Today*, 40, 215–245, **2020**.
20. Somolinos C.S., 4D Printing: An Enabling Technology for Soft Robotics, Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, **2020**.
21. Pei, E., Loh, G.H., Technological Considerations for 4D Printing: An Overview, *Progress in Additive Manufacturing*, 3, 95–107, **2018**.
22. Kumar R., Singh R., Singh M., Kumar P., On ZnO nano Particle Reinforced PVDF Composite Materials for 3D Printing of Biomedical Sensors, *Journal of Manufacturing Processes*, 60, 268–282, **2020**.
23. Hansen C.J., 3D and 4D Printing of Nanomaterials - Chapter 2: Processing Considerations for Reliable Printed Nanocomposites, *Elsevier Inc.*, Netherlands, **2020**.
24. Compton B.G., Hmeidat N.S., Pack R.C., Heres M.F., Sangoro J.R., Electrical and Mechanical Properties of 3D-printed Graphene-reinforced Epoxy, *JOM*, 70, 292–297, **2018**.

25. De Leon A.C., Chen Q., Palaganas N.B., Palaganas J.O., Manapat J., Advincula R.C., High Performance Polymer Nanocomposites for Additive Manufacturing Applications, *Reactive and Functional Polymers*, 103, 141–155, **2016**.
26. Choi H.W., Zhou T., Singh M., Jabbour G.E., Recent Developments and Directions in Printed Nanomaterials, *Nanoscale*, 7, 3338–3355, **2015**.
27. Zhou X., Liu C.J., Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives, *Advanced Functional Materials*, 27, 1701134, **2017**.
28. Rayatea A., Jain P.K., A Review on 4D Printing Material Composites and Their Applications, *Materials Today: Proceedings*, 5, 20474–20484, **2018**.
29. Momeni F., Hassani M.N., Liu X., Ni J., A Review of 4D Printing, *Materials and Design*, 122, 42–79, **2017**.
30. Bogers M., Hadar R., Bilberg A., Additive Manufacturing for Consumer-centric Business Models: Implications for Supply Chains in Consumer Goods Manufacturing, *Technological Forecasting and Social Change*, 102, 225–239, **2016**.
31. Conner B.P., Manogharan, G.P., Martof A.N., Rodomsky L.M., Rodomsky C.M., Jordan, D.C., Limperos J.W., Making Sense of 3-D Printing: Creating a Map of Additive Manufacturing Products and Services, *Additive Manufacturing*, 1, 64–76, **2014**.
32. Jacobsen M., Clearing the Way for Pivotal 21st-Century Innovation, in *Giftedness and Talent in the 21st Century*: Springer, Switzerland, 163–179, **2016**.
33. Hawkes E., An B., Benbernou N.M., Tanaka H., Kim S., Demaine E.D., Rus D., Wood R.J., Programmable Matter by Folding, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, 12441–12445, **2010**.
34. Rastogi P., Kandasubramanian B., Breakthrough in the Printing Tactics for Stimuli-Responsive Materials: 4D Printing, *Chemical Engineering Journal*, 366, 264–304, **2019**.
35. Khatri B., Lappe K., Habedank M., Mueller T., Megnin C., Hanemann T. Fused Deposition Modeling of Abs-barium Titanate Composites: A Simple Route Towards Tailored Dielectric Devices, *Polymers*, 10, 666, **2018**.
36. Olakanmi E.O., Cochrane R., Dalgarno K., A Review on Selective Laser Sintering/melting (SLS/SLM) of Aluminium Alloy Powders: Processing, Microstructure, and Properties, *Progress in Materials Science*, 74, 401–477, **2015**.
37. Liu, Y., Y. Yang, Wang D., A study on the Residual Stress During Selective Laser Melting (SLM) of Metallic Powder, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 87, 647–656, **2016**.
38. Song X., Chen Y., Lee T. W., Wu S., Cheng L. Ceramic Fabrication Using Mask-Image Projection-based Stereolithography Integrated with Tape-casting, *Journal of Manufacturing Processes*, 20, 456–464, **2015**.
39. Ge L., Dong L., Wang D., Ge Q., Gu, G., A Digital Light Processing 3D Printer for Fast and High-precision Fabrication of Soft Pneumatic Actuators, *Sensors and Actuators A: Physical*, 273, 285–292, **2018**.
40. Lewis J.A., Direct Ink Writing of 3D Functional Materials, *Advanced Functional Materials*, 16, 2193–2204, **2006**.
41. Sochol R.D., Sweet E., Glick C.C., Venkatesh S., Avetisyan A., Ekman K.F., Raulinaitis A., Tsai A., Wieners A., Korner K., Hanson K., Long A., Hightower B.J., Slatton G., Burnett D.C., Massey T.L., Iwai K., Lee L.P., Pisterbi K.S.J., Lin L., 3D Printed Micro-fluid-circuitry via Multi-Jet-based Additive Manufacturing, *Lab on a Chip*, 16, 668–678, **2016**.
42. Zhou Y., Huang W.M., Kang S.F., Wu X.L., Lu H.B., Fu J., Cui H., From 3D to 4D Printing: Approaches and Typical Applications, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 29, 4281–4288, **2015**.
43. Zhang Z., Demir K.G., Gu G.X., Developments in 4D-Printing: A Review on Current Smart Materials, Technologies, and Applications, *International Journal of Smart and Nano Materials*, 1–20, **2019**.
44. Zhang Q., Yan D., Zhang K., Hu, G. Pattern Transformation of Heat-shrinkable Polymer by Three-dimensional (3D) Printing Technology, *Scientific Reports*, 5, 8936, **2015**.
45. Miao S., Cui H., Nowicki M., Xia L., Zhou X., Lee S. J., Zhu W., Sarkar K., Zhang Z., Zhang L. G., Stereolithographic 4D Bioprinting of Multi Responsive Architectures for Neural Engineering, *Advanced Biosystems*, 2, 1800101, **2018**.
46. Dadbakhsh S., Speirs M., Kruth J. P., Schrooten J., Luyten J., Van Humbeeck J., Effect of SLM Parameters on Transformation Temperatures of Shape Memory Nickel-Titanium Parts, *Advanced Engineering Materials*, 16, 1140–1146, **2014**.
47. Kim K., Zhu W., Qu X., Aaronson C., McCall W.R.,

- Chen S., Sirbuly D.J., 3D Optical Printing of Piezoelectric Nanoparticle-Polymer Composite Materials, *ACS Nano*, 8, 9799–9806, **2014**.
48. Meier, H., Haberland, C., Frenzel, J., Zarnetta, R., Selective Laser Melting of NiTi Shape Memory Components, *Innovative Developments in Design and Manufacturing: CRC Press*, 251–256, **2009**.
49. Momeni F., Ni J., Laws of 4D Printing, *Engineering*, 6, 9, 1035–1055, **2020**.
50. Khoo Z. X., Teoh J.E.M., Liu Y., Chua C. K., Yang S., An J., Leon K., Yeong W.Y., 3D Printing of Smart Materials: A Review on Recent Progresses in 4D Printing, *Virtual and Physical Prototyping*, 10, 103–122, **2015**.
51. Choi J., Kwon O.C., Jo W., Lee H.J., Moon M.W., 4D Printing Technology: A Review, *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2, 159–167, **2015**.
52. Gurung D., Technological Comparison of 3D and 4D Printing, Arcada University, Finland, **2017**.
53. Sirringhaus H., Shimoda T., Inkjet Printing of Functional Materials, *MRS Bulletin*, 28, 802–806, **2003**.
54. Wang X., Guo Q., Cai X., Zhou S., Kobe B., Yang J, Initiator-integrated 3D Printing Enables the Formation of Complex Metallic Architectures, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 2583–2587, **2013**.
55. Shin M., Hoon Song K., Burrell J., Cullen D. Burrell J., Injectible and Conductive Granular Hydrogels for 3D Printing and Electroactive Tissue Support, *Advanced Science*, 6, 1901229, **2019**.
56. Agarwala S., Goh G.L., Goh G.D., Dikshit V., Yeong W.Y., 3D and 4D Printing of Polymer/CNTs-based Conductive Composites - Chapter 10: Fabrication of 3D and 4D Polymer Micro- and Nano-structures Based on Electrospinning, Elsevier Inc., Netherlands, **2020**.
57. Radacsi N., Nuansing W., 3D and 4D Printing of Polymer/CNTs-based Conductive Composites-Chapter 7: 3D and 4D Printing of Polymer/CNTs-based Conductive Composites, Elsevier Inc., Netherlands, **2020**.
58. Chen A., Yin R., Cao L., Yuan C., Ding H.K., Zhang W.J., Soft Robotics: Definition and Research Issues, in: *24th Int. Conf. Mechatronics Mach. Vis. Pract.*, 366–369, **2017**.

مروری بر بازیافت مکانیکی پلی لاکتیک اسید: چالش‌ها و دستاوردهای اخیر

فرزانه طباطبائی*

کرج، شرکت شمیم پلیمر، دپارتمان تحقیق و توسعه

چکیده...

روند روبه‌رشد استفاده از پلی لاکتیک اسید (PLA)، فناوران را به تحقیق گسترده در زمینه‌ی ارزشمندی‌سازی پسماندهای آن با بهترین کیفیت تشویق می‌کند. به‌طور کلی، بازیافت مکانیکی PLA یکی از مقرون‌به‌صرفه‌ترین روش‌های بازیابی این پلیمر است. اما مواد بازیافتی معمولاً برای کاربردهای کم‌اهمیت مصرف می‌شوند که علت آن تخریب حرارتی-مکانیکی ذاتی پلیمر در حین بازیافت است که عمدتاً باعث بریدگی زنجیرها و واکنش‌های ترنس استریفیکاسیون درون مولکولی و بین مولکولی می‌شود. از این رو، بازیافت مکانیکی بر توزیع جرم مولکولی و متعاقباً بر خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی PLA بازیافتی تأثیر منفی می‌گذارد. در این مقاله، مروری بر پژوهش‌های دهه‌ی اخیر در زمینه‌ی اثرات بازیافت مکانیکی بر خواص PLA شامل تغییرات ساختاری، مورفولوژیکی، مکانیکی، رئولوژیکی و حرارتی انجام شد. همچنین مروری بر سه روش اصلی ارزشمندی‌سازی PLA بازیافتی شامل اصلاح حرارتی، اصلاح‌های شیمیایی در حضور پایدارکننده‌ها، عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر و عوامل شاخه‌ای‌کننده و در انتها مخلوط کردن PLA بازیافتی با نانوافزودنی‌ها یا سایر پلیمرها برای ارتقای خواص انجام شد. در ادامه، به دلیل استفاده‌ی گسترده از الیاف طبیعی برای بهبود عملکرد PLA، قابلیت بازیافت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. در انتها به دو کاربرد مهم PLA بازیافتی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی پرداخته شد.

واژه‌های کلیدی:

پلی لاکتیک اسید،
بازیافت مکانیکی،
تخریب حرارتی-مکانیکی،
ارزشمندی‌سازی پسماند،
بسته‌بندی مواد غذایی،
چاپ سه‌بعدی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

f.tabatabaee@aut.ac.ir

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، بازیافت پلاستیک‌ها به دلیل کاهش اثرات زیست‌محیطی، انرژی و مواد خام برای تولید پلیمر، به‌عنوان مهم‌ترین راهکار مدیریت پسماند، توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است. پلی‌لاکتیک اسید (PLA) یکی از پلاستیک‌های زیستی است که تحقیقات بسیاری را در زمینه قابلیت بازیافت به خود اختصاص داده است. PLAها، پلی‌استرهای گرمانرمی هستند که از پلیمری شدن حلقه‌گشای لاکتید به دست می‌آیند. لاکتید دایمر اسید لاکتیک به دست آمده از تخمیر کربوهیدرات‌های موجود در ذرت، نیشکر یا سیب‌زمینی است [۱]. علت تحقیقات گسترده پیرامون PLA و مصرف روزافزون این پلیمر، داشتن خواص مهمی نظیر زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی و نوری قابل قبول است [۲]. برای مثال، PLA می‌تواند جایگزین مناسبی برای کالاهای شناخته‌شده مانند بطری‌های پلی (اتیلن ترفتالات) (PET) در صنعت بسته‌بندی باشد. طی ارزیابی مقایسه‌ای که میان PLA و PET برای مصرف به‌عنوان بطری‌های آب آشامیدنی انجام شده است، عملکرد زیست‌محیطی بطری‌های PLA از نظر پتانسیل گرمایش جهانی، کاهش وابستگی به انرژی فسیلی و کاهش سمیت انسانی بهتر از بطری‌های PET بوده است [۳].

ویژگی مهم PLA زیست‌تخریب‌پذیری آن است؛ بدین ترتیب که PLA تحت شرایط خاص مانند حضور اکسیژن و رطوبت، تجزیه زیستی می‌شود. در نتیجه، این خاصیت اثرات منفی زیست‌محیطی پسماندهای این پلیمر را به شکل قابل توجهی کاهش می‌دهد. اما با این حال مسئله‌ی بازیافت آن به دلایل زیر حائز اهمیت است. اولین دلیل، امکان استفاده‌ی مجدد از پسماندهای PLA یکبار مصرف‌شده است؛ زیرا توصیه می‌شود قبل از این که در نهایت در تأسیسات دفع زیستی دور انداخته شوند، عمر مفید آن‌ها افزایش داده شود. دومین دلیل این است که اگر بازیافت پسماندهای صنعتی PLA محقق نشود، تأثیر زیست‌محیطی پایین آن به خطر خواهد افتاد [۴].

به طور کلی دو روش مهم بازیافت مکانیکی و بازیافت شیمیایی پسماندهای PLA وجود دارد. معایب بازیافت شیمیایی، هزینه‌بر بودن به دلیل مصرف انرژی بالا و داشتن فرایند پیچیده است. در رابطه با PLA، به دلیل این که تخریب حرارتی و دی‌پلیمری شدن هیدروترمال معمولاً به دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز دارد، مقدار زیادی انرژی لازم است و اغلب باعث همپارشی (Isomerization) می‌شود [۵،۶]. پیمونته (Piemonte) و همکارانش بازیافت مکانیکی و بازیافت شیمیایی PLA را مقایسه کردند. با توجه به این تحقیق، بازیافت مکانیکی

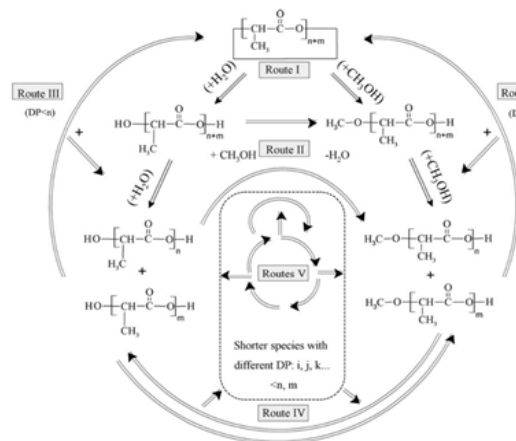
در ارتباط با سلامت انسان، کیفیت بوم‌سازگان و منابع، نتایج بهتری از بازیافت شیمیایی داشت. با این حال، PLA تولید شده توسط بازیافت مکانیکی کیفیت پایین‌تری نسبت به PLA تولید شده توسط بازیافت شیمیایی نشان داد که اهمیت مطالعه روی روش‌های ارزشمندسازی PLA (Valorization) بازیافت مکانیکی شده را دوجندان می‌کند [۵].

بازیافت مکانیکی، ساده‌ترین و ارزان‌ترین راه برای بازیافت PLA مصرف‌شده است که شامل بازیابی، دسته‌بندی، آسیاب مجدد و بازفرآوری (Reprocessing) مذاب پسماندهای آن می‌شود [۷]. چالش در هنگام بازیافت مکانیکی، تخریب حرارتی-مکانیکی ذاتی در حین بازفرآوری است که ممکن است ساختار پلیمری را تغییر دهد و در نهایت منجر به افت خواص محصولات بازیافتی شود. در واقع، طی بازیافت مکانیکی، پلیمرها تحت تأثیر عوامل تخریب‌کننده مانند تنش برشی، گرما، اکسیژن، نور فرابنفش، باقیمانده‌ی کاتالیزور و آب قرار می‌گیرند. در نتیجه، تغییراتی در خواص شیمیایی و فیزیکی پلیمر ایجاد می‌شود که پایداری، کیفیت عملکردی و خواص طولانی‌مدت پلیمرهای بازیافتی را در طول چرخه‌ی عمر آن‌ها تغییر می‌دهد. بنابراین، محصولات بازیافتی اکستروژده شده با کیفیت بالا به سختی به دست می‌آیند. تخریب عنوان‌شده ممکن است وزن مولکولی پلیمر را کاهش دهد و در نتیجه رفتار حرارتی، خواص گرانبه‌کشان و مکانیکی پلیمرهای بازیافتی تغییر باید. تعدادی راه‌حل برای جلوگیری از این موضوع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که تخریب حرارتی-مکانیکی PLA را از طریق چندین مسیر به حداقل برسانند [۸].

در این مقاله‌ی مروری، تمرکز بر بازیافت مکانیکی PLA با تأکید بر ارتباط بین تغییرات در سطح مولکولی و عملکرد ماکروسکوپی مواد بازیافتی است. علاوه بر این، روش‌های مختلف ارزشمندسازی پسماندهای PLA مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش بعدی به دلیل اهمیت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی، به تحقیقات پیرامون قابلیت بازیافت مکانیکی این زیست‌کامپوزیت‌ها پرداخته شده است. در انتها، بررسی دو کاربرد مهم PLA بازیافت مکانیکی شده در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی انجام شده است.

۲ بازیافت مکانیکی PLA

فرایند بازیافت مکانیکی پسماندهای PLA شامل مراحل جداسازی، آسیاب، شستشو، خشک‌کردن، اکستروژن، خنک‌سازی، گرانول‌سازی و الک کردن PLA (Sieving) بازیافتی است. شکل ۱ طرحواره‌ی از واحدهای مختلف بازیافت



شکل ۳ سازوکار تخریب پیشنهادی برای PLA بازیافتی [۹].

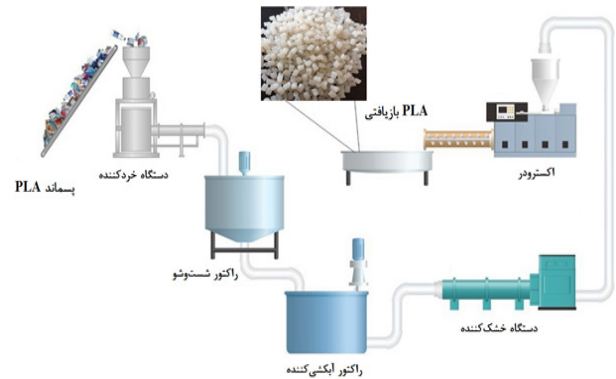
به آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱ تأثیر بازیافت مکانیکی بر خواص PLA

در این بخش، اثر بازیافت مکانیکی بر سطوح مختلف خواص PLA از جمله تغییرات ساختاری، مورفولوژی، مکانیکی، رئولوژیکی و حرارتی مورد بررسی قرار می‌گیرد تا با دیدی کلی نسبت به تأثیر تخریب حرارتی-مکانیکی پلیمر بر کارایی PLAهای بازیافتی دست یافت.

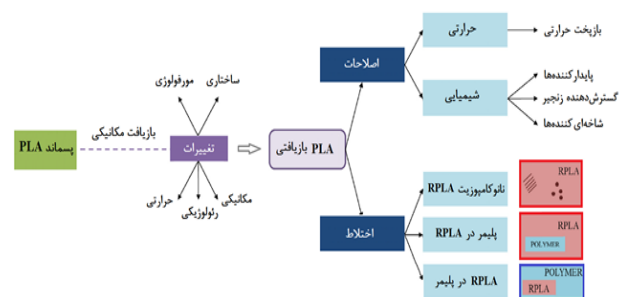
۲-۱-۱ تغییرات ساختاری

به منظور بررسی تغییرات ساختاری طی بازیافت مکانیکی، درجه بندی از PLA پس از چندین مرتبه تزریق توسط آزمون طیفسنجی جرمی MALDI-TOF مورد ارزیابی قرار گرفتند و سازوکار تخریب پیشنهادی به همراه گونه‌های ایجاد شده مطابق با شکل ۳ ارائه شد: ۱- آب‌کافت که منجر به تشکیل لیگومرهای خطی هیدروکسیل و کربوکسیل با طول زنجیر کوتاه تر می‌شود. ۲- استری شدن. ۳- استری شدن ترانس درون مولکولی از انتها و میانه‌ی زنجیر که منجر به تشکیل لیگومرهای حلقوی و یا گونه‌های خطی با طول کوتاه تر می‌شود. ۴- استری شدن ترانس بین مولکولی که موجب تبادل واحدهای استری بین زنجیرهای مختلف می‌شود و در نهایت منجر به ناهمگونی پلیمر می‌شود. ۵- آسیل و آلکیل متصل به اکسیژن در دماهای بالاتر از ذوب، بریدگی‌های زنجیری همولیتیک را آغاز می‌کنند. همچنین واکنش‌های رادیکالی ناشی از اکسیژن که ممکن است بریدگی زنجیره‌ای تصادفی ایجاد کند، عمدتاً منجر به ایجاد گونه‌های خطی مختوم به هیدروکسیل و کربوکسیل می‌شود [۹]. به طور کلی، تمامی نتایج نشان می‌دهد که بازفرآوری PLA به علت بریدگی

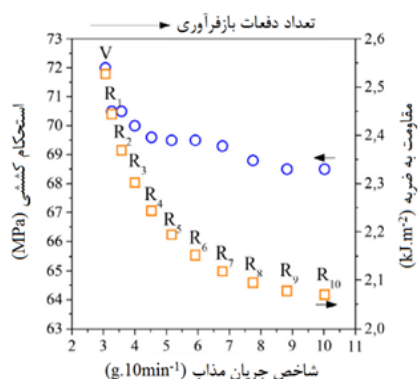


شکل ۱ طرحواره‌ای از واحدهای مختلف بازیافت مکانیکی پسماندهای PLA [۷].

مکانیکی پسماندهای PLA شامل دستگاه خردکننده (Grinder)، راکتور شستشو، راکتور آبکشی کننده، دستگاه خشک کننده و اکسترودر را نشان می‌دهد. بایستی توجه داشت که مرحله‌ی ارزشمندسازی پسماندهای PLA مانند افزودن گسترش دهنده‌ی زنجیر (Chain Extender) در مرحله اکستروژن انجام می‌شود که در بخش ۲-۲ مفصلاً به این موضوع پرداخته خواهد شد [۷]. تحقیقات در زمینه‌ی بازیافت مکانیکی PLA، عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی از طریق مراحل چندگانه تزریق و اکستروژن در طول دوره‌های ۱، ۳، ۵ و ۱۰ مرحله‌ای انجام می‌شود. مواد بازیافتی از طریق مشخصه‌یابی‌های ساختاری، مورفولوژی، خواص رئولوژیکی، حرارتی و مکانیکی مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. از طرفی به منظور بهبود خواص PLA بازیافت مکانیکی شده از روش‌های ارزشمندسازی محصول بازیافتی استفاده می‌شود. شکل ۲ خلاصه‌ای از تغییرات پسماند PLA طی بازیافت مکانیکی و روش‌های ارزشمندسازی پلی لاکتیک اسید بازیافت مکانیکی شده (RPLA) را نشان می‌دهد که در بخش‌های پیش رو



شکل ۲ خلاصه‌ای از تغییرات پسماند PLA طی بازیافت مکانیکی و روش‌های ارزشمندسازی RPLA.



شکل ۵ اثر بازفرآوری بر خواص مکانیکی PLA ۱۰ مرتبه اکستروژن شده و رابطه بین شاخص جریان مذاب با استحکام کششی و مقاومت به ضربه [۱۲].

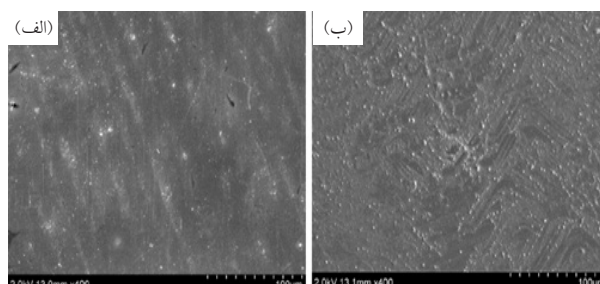
تعداد دفعات بازفرآوری، دمای بلورینگی سرد از ۱۲۵/۱ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌ی یک مرتبه بازفرآوری شده به ۱۱۵/۸ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌ی ده مرتبه بازفرآوری شده کاهش یافت، درحالی‌که دمای ذوب برای نمونه‌های ذکر شده تغییر چندانی نکرد و از ۱۵۰/۹ به ۱۴۸/۵ درجه سانتی‌گراد تغییر اندکی یافت. افزایش بلورینگی ممکن است ناشی از تشکیل تعداد بیشتری از مراکز تبلور باشد که می‌تواند از محصولات تخریب یا از ناخالصی‌های به‌دست‌آمده از PLA در طول چرخه‌های اکستروژن متوالی نشأت گیرند. تأثیر تعداد دفعات اکستروژن بر فرایند تبلور سرد مطابق با شکل ۶ از طریق شکل‌گیری دومین قله مذاب ثابت می‌شود. همچنین با افزایش تعداد دفعات اکستروژن، این قله باریک‌تر می‌شود. حضور قله دوم ذوب در حدود ۱۵۴ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که بلورهایی با ساختاری متفاوت شکل گرفته است [۱۲].

۲-۲ ارزشمندسازی PLA با زیافت مکانیکی شده

به‌منظور بهبود خواص PLA با زیافت مکانیکی شده، انواع اصلاح حرارتی، اصلاح‌های شیمیایی و اختلاط با مواد دیگر مطابق با شکل ۲ انجام می‌شود که در ادامه به تفصیل به این موضوع پرداخته می‌شود. اصلاح‌های شیمیایی شامل اضافه‌کردن افزودنی‌هایی نظیر پایدارکننده‌ها، عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر و عوامل شاخه‌ای‌کننده است. روش اختلاط نیز می‌تواند افزودن نانوافزودنی‌ها، اضافه‌کردن سایر پلیمرها به RPLA یا برعکس باشد.

۲-۲-۱ اصلاح حرارتی

اصلاح حرارتی PLA پیرشده مانند تنش‌زدایی گرمایی

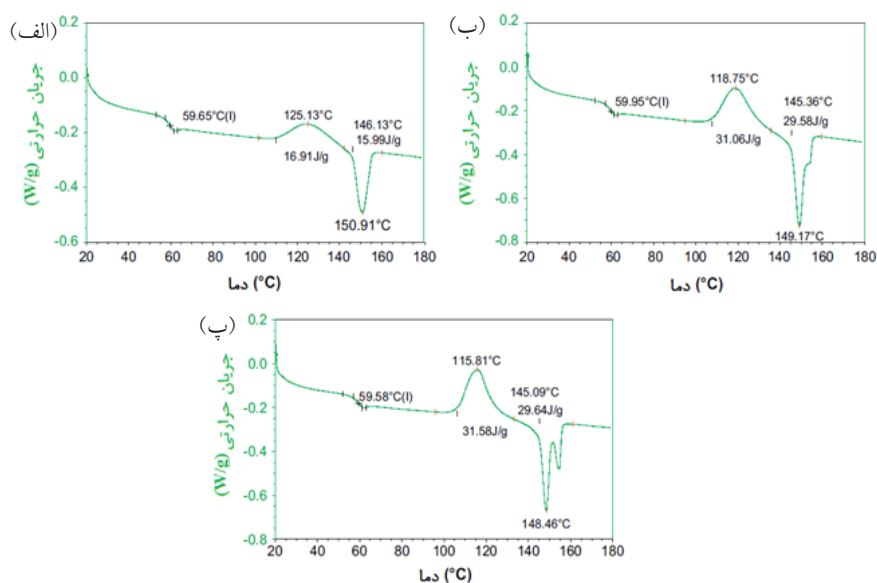


شکل ۴ تصاویر SEM برای (الف) PLA و اولیه بکر PLA (ب) ۵ مرتبه قالب‌گیری تزریقی [۱۱].

زنجیرها منجر به کاهش در جرم مولکولی می‌شود [۱۰]. به‌منظور بررسی توپوگرافی PLA بازفرآوری شده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. مطابق با شکل ۴، PLA که ۵ مرتبه قالب‌گیری تزریقی شده است، در مقایسه با PLA، اولیه بکر جهت‌گیری خطوط نامنظمی دارد. همچنین سطح آن صافی کمتری داشته و در معرض خراش‌های مکانیکی، آسیب‌پذیری بیشتری دارد. این عیوب مورفولوژیکی می‌تواند ناشی از تغییرات ساختاری PLA بازفرآوری شده باشد [۱۱].

۲-۱-۳ تغییرات خواص مکانیکی، رئولوژیکی و حرارتی

همانطور که در شکل ۵ قابل مشاهده است، افزایش تعداد دفعات بازفرآوری PLA باعث کاهش استحکام کششی و مقاومت به ضربه می‌شود. البته بایستی توجه داشت که اختلاف خواص میان دو نمونه متوالی اندک است و بیشترین تفاوت میان PLA اولیه بکر با نمونه‌ی ۱۰ مرتبه بازفرآوری شده توسط اکستروژر است. از طرفی، افزایش تعداد دفعات بازفرآوری PLA منجر به بالارفتن شاخص جریان مذاب می‌شود، به طوری که بهبود جریان‌پذیری به دلیل افزایش بریدگی زنجیرها رخ می‌دهد [۱۲]. اثر بریدگی زنجیرها ناشی از تخریب حرارتی-مکانیکی پلیمر را می‌توان توسط آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، از منظر انتقال‌های حرارتی مختلف بررسی کرد. مطالعه‌ی پدیده‌های تبلور سرد (Cold-crystallization) و ذوب از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. بریدگی زنجیرها به دلیل تخریب حرارتی-مکانیکی ممکن است منجر به ایجاد زنجیرهای کوتاه‌تر شود که به‌عنوان مراکز هسته‌زایی عمل می‌کنند [۸]. نتایج آزمون DSC از دومین پویش حرارتی PLA با نرخ ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در شکل ۶ نمایش داده شده است که PLA توسط اکستروژر یک، شش و ده مرتبه بازفرآوری شده است. انتقال شیشه‌ای PLA وابسته به تعداد دفعات بازفرآوری نبوده و در محدوده‌ی ۵۹ درجه سانتی‌گراد گزارش شد. با افزایش



شکل ۶ نتایج DSC از دومین پویس حرارتی (الف) PLA یک مرتبه اکستروود شده، (ب) شش مرتبه و (پ) ده مرتبه بازفرآوری شده [۱۲].

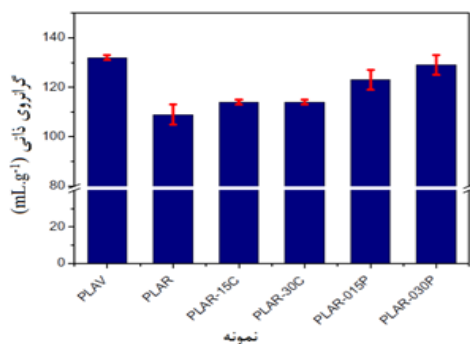
ثانویه مانند فسفیت‌ها، جاذب هیدروپراکسیدها هستند. نتایج نشان داد که اثر هم‌افزایی ضداکسایش‌ها اولیه و ثانویه راه مناسبی برای پایدارسازی حرارتی PLA است. در حضور این ترکیبات، خواصی نظیر مقاومت به ضربه، جریان‌پذیری و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش بهبود می‌یابد. البته بایستی در نظر داشت که وجود آن‌ها هزینه مازاد تحمیل می‌کند. از این رو بایستی نسبت مناسب میان قیمت و میزان بهبود خواص در نظر گرفته شود [۱۴].

در پژوهشی فیلین (Phillin) و همکارانش نشان دادند که در اثر هفت مرتبه قالب‌گیری تزریقی PLA، وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w) از ۱۸۲۶۳۷ به ۶۶۲۰۱ گرم بر مول کاهش یافت. کاهش شدید وزن مولکولی PLA بازیافتی ممکن است به دلیل تجزیه هیدرولیتیک، رادیکالی یا حضور کاتالیزور باقیمانده باشد که می‌تواند واکنش‌های استری شدن ترانس را در حین بازفرآوری در دمای بالا افزایش دهد. همچنین این گروه از محققان از پایدارکننده‌هایی نظیر تروپولون (Tropolone)، پارابنزوکوئینون (p-benzoquinone) و هیدروکوئینون استفاده کرده، با PLA در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در هوا مخلوط کردند. خواص پلیمر پس از زمان‌های متفاوت مخلوط شدن (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه) بررسی شد. نتایج نشان داد که در حضور پایدارکننده‌ها، دمای انتقال شیشه‌ای، مدول یانگ، تنش و کرنش در شکست و همچنین جرم مولکولی PLA به شکل موثری پایدار شدند. شکل ۷ وزن مولکولی PLA خالص و پلیمر

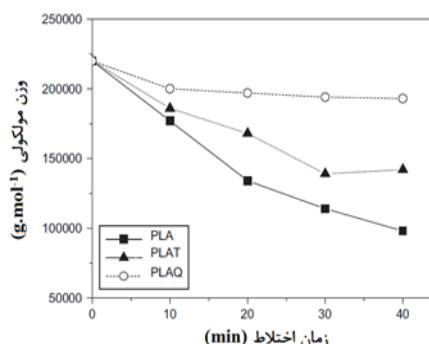
(Thermal Annealing) روشی آسان، ارزان و دوست‌دار محیط‌زیست است. بازفرآوری PLA منجر به تخریب آن و افزایش گروه‌های مختوم به کربوکسیل می‌شود که منجر به کاهش گرانروی ذاتی و پایداری حرارتی می‌شود. بازیافت حرارتی PLA پیرشده از طریق افزایش واکنش‌های تراکمی منجر به حذف گروه‌های مختوم به کربوکسیل و افزایش وزن مولکولی متوسط می‌شود. البته بایستی شرایط فرایندی مناسبی را در نظر گرفت زیرا دماهای بسیار بالا یا زمان‌های اقامت طولانی تأثیر معکوسی خواهد داشت. در پژوهشی، بلترن (Beltrán) و همکارانش نشان دادند که در نمونه‌ی PLA پیرشده اندکی تخریب‌شده، بازیافت حرارتی در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت منجر به بهبود جزئی گرانروی ذاتی اولیه و نزدیک شدن خواص ساختاری، پایداری حرارتی، سختی و یکرز PLA aged به نمونه‌ی PLA اولیه بکر شد [۱۳].

۲-۲-۲ افزودن پایدارکننده‌ها

به‌منظور کاهش تخریب PLA در حین بازفرآوری، از افزودنی‌هایی نظیر پایدارکننده‌ها استفاده می‌شود. ضداکسایش‌ها از جمله افزودنی‌های ضروری در حین فرایندهای ترکیب‌سازی و دانه‌سازی هستند که از طریق خنثی کردن رادیکال‌ها از تخریب جلوگیری می‌کنند. ضداکسایش‌ها اولیه مانند فنل‌های دارای ممانعت فضایی، جاذب رادیکال‌ها هستند و ضداکسایش‌ها



شکل ۸ مقادیر گرانروی ذاتی PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور افزودنی [۱۷].



شکل ۷ وزن مولکولی PLA خالص و پایدار شده به عنوان تابعی از زمان اختلاط با پایدارکننده [۱۵].

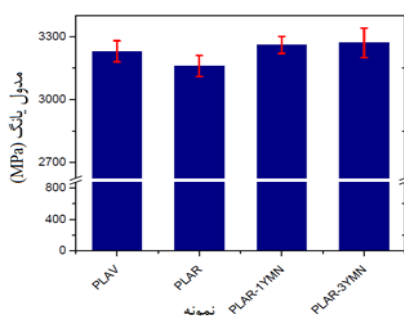
مکانیکی شده در حضور ۰/۱۵ درصد وزنی (PLAR-015P) و ۰/۳ درصد وزنی عامل شاخه‌ای‌کننده پراکسیدی (PLAR-030P) را نشان می‌دهد. گرانروی ذاتی برای نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور دو افزودنی بیشتر از نمونه‌ی فاقد آن‌ها (PLAR) است. این دو افزودنی با باقیمانده‌های PLA واکنش داده، منجر به افزایش اتصالات عرضی، شاخه‌ای شدن و واکنش‌های گسترش زنجیر می‌شوند. اما از طرفی منجر به فرایندهای تخریب نیز می‌شوند. بنابراین اثر کلی افزودنی‌ها وابسته به مقدار مصرفی و میزان تخریب PLA پیرشده پیش از شروع فرایند بازیافت، است [۱۷].

تونا (Tuna) و همکارانش از دو نوع گسترش‌دهنده‌ی زنجیر ایزوسیاناتی (۱،۴-Phenylene Diisocyanate) و نوع تجاری حاوی چند گروه اپوکسیدی (Joncryl ADR-4368) برای بهبود خواص PLA بازیافتی استفاده کردند. Joncryl پلیمر فعال چندعاملی است که ساختار مولکولی PLA را از حالت خطی به ساختار شاخه‌ای یا اتصال عرضی شده تغییر می‌دهد. نتایج این بررسی نشان داد که عوامل گسترش‌دهنده زنجیر باعث بهبود چشمگیر در مدول، استحکام و گرانروی مذاب می‌شوند. همچنین نتایج نشان داد که دی‌ایزوسیانات فعالیت گسترش‌دهندگی زنجیر بالاتری از نوع پلیمری دارد. شکل ۹ مدول ذخیره در مقابل بسامد برای نمونه PLA بازیافتی حاوی ۳ درصد وزنی عامل گسترش‌دهنده زنجیر نشان می‌دهد. به عنوان تابعی از خواص کشسان، مدول ذخیره با افزایش بسامد، افزایش می‌یابد. مدول ذخیره‌ی نمونه‌ی حاوی Joncryl با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد، در حالی که این روند برای نمونه‌ی حاوی دی‌ایزوسیانات کاهش یافته بوده که بیانگر فعالیت شیمیایی متفاوت عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر است. مطابق شکل ۹ (ب)، Joncryl منجر به ایجاد نمودار پله‌ای می‌شود که علت آن ناشی

پایدار شده با تروپولون (PLAT) و پلیمر پایدار شده با کوئینون (PLAQ) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، کوئینون به شدت PLA را پایدار می‌کند و وزن مولکولی با زمان اختلاط کاملاً ثابت می‌ماند. کوئینون‌ها به عنوان پایدارکننده‌های موثرتری در به دام انداختن رادیکال‌ها و حفظ طول زنجیرهای PLA در دماهای فرایندی عمل کردند. از آنجایی که تروپولون پایدارکننده‌ی کاتالیزوری و کوئینون پایدارکننده‌ی اکسیدشونده است، می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیزورهای باقیمانده نقش کم‌رنگی در تخریب PLA داشته، سازوکار اصلی تخریب توسط رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود که به شکل موثری توسط کوئینون‌ها به دام می‌افتند [۱۵].

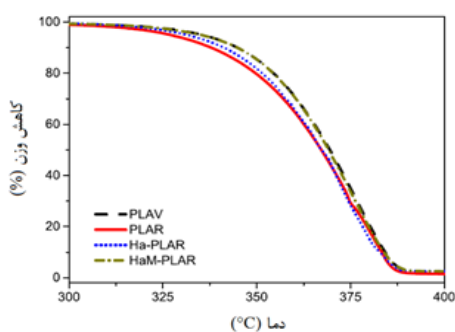
۲-۲-۳ افزودن گسترش‌دهنده زنجیر و شاخه‌ای‌کننده

عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر از طریق ترکیب مجدد زنجیرهای کوتاه PLA بازیافت مکانیکی شده منجر به افزایش وزن مولکولی پلیمر بازیافتی می‌شوند [۱۶]. همچنین تحقیقات نشان داده است که استفاده از عوامل شاخه‌ای‌کننده مانند پراکسیدها، تشکیل رادیکال‌های آزاد را ترغیب می‌کند. بدین ترتیب که این رادیکال‌ها به عنوان عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی عمل کرده، منجر به افزایش وزن مولکولی PLA بازیافتی می‌شوند [۸]. بلترن و همکارانش از دو افزودنی در PLA بازیافت مکانیکی شده استفاده کردند. افزودنی اول عامل گسترش‌دهنده زنجیر برپایه‌ی PLA حاوی گروه‌های اپوکسی فعال و دی‌اندرید بود. افزودنی دوم عامل شاخه‌ای‌کننده‌ی پراکسید آلی با نام دی‌کومیل پراکسید (Dicumylperoxide) بود. شکل ۸ گرانروی ذاتی نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور ۱/۵ درصد وزنی (PLAR-15C) و ۳ درصد وزنی عامل گسترش‌دهنده زنجیر (PLAR-30C) و همچنین نمونه‌های PLA بازیافت

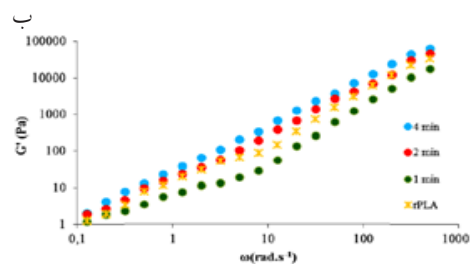
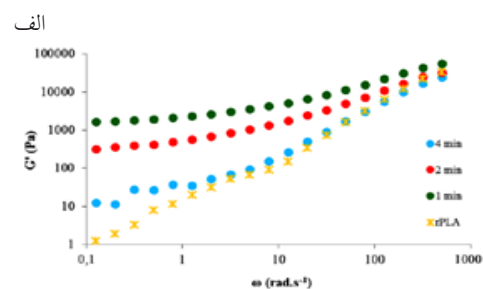


شکل ۱۰ نتایج مدول یانگ برای نمونه‌های مختلف در غیاب و حضور نانوذرات YMN [۲۲].

(YMN) باعث تقویت ماتریس پلیمری شد. همچنین نتایج کلی حاکی از این بود که پلیمر بازیافتی بهبود یافته توسط این نانوذرات برای کاربرد بسته‌بندی مواد غذایی مناسب هستند [۲۲]. در پژوهشی دیگر توسط این محقق، از نانولوله‌های هالوسایت (Halloysite) اصلاح شده با آمینوسیلان استفاده شد که منجر به کاهش تخریب PLA بازیافت مکانیکی شده و بهبود کارایی آن شد. شکل ۱۱ و جدول ۱ نتایج آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) برای نمونه‌های (PLAV) PLA اولیه بکر و نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده (PLAR) را نشان می‌دهد. افزودن هالوسایت منجر به بهبود اندک در پایداری حرارتی PLA بازیافت شده مکانیکی شد. علت اول ناشی از آن است که نانورس (Clay) پراکنده شده در ماتریس پلیمری مانند مانع عمل کرده، در نتیجه تخریب حرارتی PLA را به تأخیر می‌اندازد. علت دوم ناشی از این موضوع است که هالوسایت، گروه‌های کربوکسیلی PLA پیر شده را بلوکه می‌کند. این گروه‌های کربوکسیلی طی مراحل شستشو و پیرش (Ageing) ایجاد می‌شوند و در حین فرایند بازیافت، تخریب پلیمر را تسریع می‌کنند. همچنین در حضور نانولوله‌های سیلانی شده، این گروه‌های کربوکسیلی



شکل ۱۱ منحنی‌های TGA برای نمونه‌های PLA اولیه بکر و نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده [۲۳].



شکل ۹ مدول ذخیره در مقابل بسامد برای نمونه PLA بازیافتی در غیاب و حضور ۳ درصد وزنی عامل گسترش‌دهنده زنجیر الف) دی‌ایزوسیاناتی و ب) Joncryl [۱۸].

از تشکیل ساختار شاخه‌ای با زنجیرهای بلند در PLA بازیافتی توسط این عامل گسترش‌دهنده زنجیر است [۱۸].

۲-۴-۲ اختلاط با نانوافزودنی‌ها

تقویت‌کننده‌های نانویی مساحت سطح مشترک را افزایش داده، منجر به بهبود کمی عملکرد می‌شود. حضور نانوافزودنی‌ها در ساختار پلیمری به لطف برهمکنش میان زنجیرهای پلیمری و تقویت‌کننده‌های نانویی و همچنین بارهای انتقالی، خواص مکانیکی، رئولوژیکی، سدی (Barrier)، الکتریکی و حرارتی ماتریس را اصلاح می‌کند. خواص عالی در غلظت بسیار کم نانوافزودنی‌ها بدون تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر چگالی، هزینه و خواص نوری به دست می‌آید. هنگامی که پلیمرهای بازیافتی با نانوافزودنی‌ها تقویت می‌شوند، خواص ذکر شده بهبود می‌یابد. نانوکامپوزیت‌ها، موادی سبک‌تر و اقتصادی‌تر از کامپوزیت‌های معمولی هستند [۱۹].

افزودن مقدار اندکی نانوذره مانند عامل هسته‌زا عمل کرده، بلوری شدن PLA بازیافتی را تسهیل می‌بخشد، بدون آن‌که متوسط وزن مولکولی را به شکل چشم‌گیری کاهش دهد [۲۰، ۲۱]. بلترن و همکارانش، نانوذرات یربامیت (Yerba Mate) را از پسماند یربامیت استخراج کرده، برای بهبود خواص PLA بازیافت مکانیکی شده استفاده کردند. نتایج مدول یانگ برای نمونه‌های مختلف مطابق با شکل ۱۰ نشان داد که حضور این نانوذرات

جدول ۱ پارامترهای دمایی بدست آمده از آزمون TGA برای نمونه‌ی PLA اولیه بکر و نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده [۲۳].

نام نمونه	PLAV	PLAR	Ha-PLAR	HaM-PLAR
دما				
T_{10} (°C)	۳۴۴/۹	۳۳۷/۹	۳۴۱/۲	۳۴۴/۷
T_{max} (°C)	۳۷۶/۴	۳۷۲/۳	۳۷۳/۲	۳۷۵/۳

مولی بود، منجر به افت عملکرد مکانیکی شد. بنابراین، نتایج نشان داد که به جای بازفرآوری آمیزه‌های PLA/PS، پسماندهای این آمیزه می‌توانند به عنوان افزودنی در حین ترکیب‌سازی پلیمرهای خام یا آمیزه‌های PLA/PS اولیه بکر مناسب باشند [۲۶].

۳ بازیافت PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی

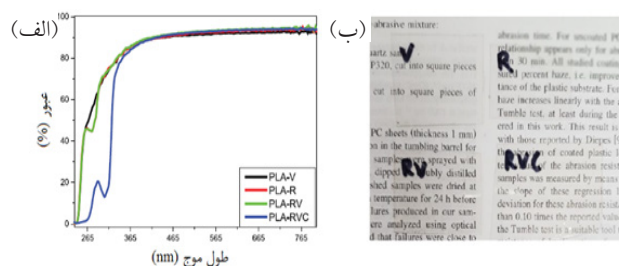
استفاده از الیاف طبیعی برای بهبود عملکرد PLA و کمک به ماندگاری (Sustainability) آن به شکل گسترده‌ای انجام شده است. با این حال، مطالعه روی قابلیت بازیافت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی، موضوعی در دست مطالعه است. بازفرآوری چندمرتب‌ای ممکن است چسبندگی بین‌سطحی میان پرکننده‌ها و ماتریس را افزایش دهد که منجر به افزایش پایداری حرارتی در زیست‌کامپوزیت‌های بازفرآوری‌شده می‌شود. با این حال، به دلیل بازیافت متوالی زیست‌کامپوزیت‌ها ممکن است اثرات تخریبی متفاوتی رخ دهد. این اثرات شامل کاهش طول الیاف و بریدگی زنجیرها در ماتریس هستند که منجر به کاهش جرم مولکولی و افزایش بلورینگی می‌شوند. برای مثال، تحقیقات نشان داد که کامپوزیت‌های PLA/الیاف سلولزی می‌توانند چهار تا پنج مرتبه با موفقیت بدون کاهش قابل توجه در استحکام کششی بازیافت شوند [۲۷]. در کامپوزیت‌های PLA/کتان، با افزایش تعداد دفعات تزریق، جرم مولی، دمای انتقال شیشه‌ای و طول الیاف کاهش یافت؛ اما به دلیل حفظ خواص پس از سه مرتبه تزریق، قابلیت بازیافت این مواد امیدوارکننده بیان شد [۲۸]. همچنین سیسال (Sisal) یکی از الیاف طبیعی اصلی است که برای تقویت پلیمرهای زیستی استفاده می‌شود. مطالعات در رابطه با کامپوزیت‌های PLA/سیسال نشان داد که با افزایش حضور الیاف در زیست‌کامپوزیت‌ها، کیفیت سطح مشترک الیاف با ماتریس پایین می‌آید و نقص‌هایی مانند ترک‌ها، منافذ یا پوسته‌پوسته شدن رخ می‌دهد که تخریب پلیمر در اثر بازفرآوری را تسریع می‌بخشد [۲۹،۳۰].

توسط برهم‌کنش‌های اسید-قلیا با گروه‌های آمینوی نانوذره اصلاح شیمیایی شده، به شکل موثرتری بلوکه می‌شوند. در نتیجه مطابق با جدول ۱، پارامترهای T_{10} و T_{max} برای نمونه‌ی PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور هالوسایت اصلاح‌شده با آمینوسیلان (HaM-PLAR) بیشتر از نمونه در حضور هالوسایت اصلاح‌نشده (Ha-PLAR) است که تأییدی بر بهبود پایداری حرارتی نمونه‌ی حاوی نانوذره‌ی اصلاح‌شده با آمینوسیلان است [۲۳].

۲-۲-۵ اختلاط با سایر پلیمرها

افزودن پلیمرهای دیگر به PLA بازیافتی و یا PLA اولیه بکر بایستی از منظر سازگاری و امتزاج‌پذیری به درستی بررسی شود [۲۴]. یکی از شاخه‌های اصلی بهبود خواص PLA، نحوه‌ی چقرمه کردن آن از طریق روش‌های متنوع نظیر نرم‌کنندگی، هم‌پلیمری شدن و اختلاط مذاب با پلیمرهای منعطف است. طبق تحقیقات، آمیزه‌سازی فعال، موثرترین روش برای بهبود چقرمگی آمیزه‌های PLA به‌ویژه خاصیت مقاومت به ضربه است. در برخی موارد، آمیزه‌های PLA به‌شدت چقرمه، از طریق افزودن مقدار زیادی پلیمرهای نفتی غیرزیست‌تخریب‌پذیر به دست می‌آیند که زیست‌تخریب‌پذیری PLA را به خطر می‌اندازند. همچنین بهبود چقرمگی ضربه معمولاً با کاهش استحکام و سفتی همراه است [۲۵].

تلفیق PLA بازیافت مکانیکی شده با ماتریس‌های پلیمری دیگر به دلیل عملکرد هم‌افزایی که اجزای مختلف می‌توانند به محصول نهایی ارائه دهند، بسیار مورد توجه است. برای مثال آمیزه‌سازی PLA/PS، تولید مقرون‌به‌صرفه PLA را منجر شده و نیز تجزیه‌پذیری بسته‌هایی از جنس PS را افزایش می‌دهد. از این رو، توجه به امکان استفاده مجدد از پسماندهای آمیزه‌ی PLA/PS با نسبت درصد وزنی ۵۰/۵۰ با استفاده از فرآوری چندگانه از طریق اکستروژن و تزریق متمرکز شده است. به‌طور کلی، کاهش گرانیوی ظاهری آمیزه با افزایش دفعات بازفرآوری که ناشی از کاهش جرم



شکل ۱۲ طیف‌های UV-Vis (الف) و تصاویر فیلم‌های (ب) نمونه‌های مختلف [۳۵].

همچنین با توجه به شکل ۱۲ (ب)، فیلم نمونه‌های بازیافتی شفافیت نوری بسیار خوبی دارند، اگرچه که میزان اندکی تاری را نشان می‌دهند [۳۵].

۴-۲ چاپ سه‌بعدی

در سال‌های اخیر، تولید قطعات با استفاده از چاپ سه‌بعدی در صنایع خودروسازی و پزشکی سرعت گرفته است. آزمون‌های مکانیکی نشان داد که چاپ سه‌بعدی با استفاده از PLA بازیافتی گزینه‌ای موفقیت‌آمیز بوده است [۳۶، ۳۷]. اندرسون (Anderson) و همکارانش نشان دادند که در چاپ سه‌بعدی با استفاده از الیاف PLA بازیافتی، استحکام کششی ۱۰/۹ درصد کاهش، استحکام برشی ۶/۸ درصد افزایش و سختی ۲/۴ درصد کاهش یافت؛ اما مدول کششی بدون تغییر باقی ماند. اگرچه میانگین خواص مکانیکی پیش و پس از بازیافت مشابه بود، اما تنوع بیشتری در نتایج الیاف بازیافتی وجود داشت. به علاوه، هنگام چاپ با الیاف بازیافتی، مقداری گرفتگی افشانک وجود داشت، درحالی‌که گرفتگی با الیاف اولیه بکر اتفاق نیفتاد. به‌طور کلی، خواص مکانیکی نمونه‌های چاپ‌شده‌ی سه‌بعدی از الیاف PLA بازیافتی مشابه ویژگی‌های الیاف PLA اولیه بکر بود که باعث ترغیب برای توسعه‌ی بیشتر در زمینه‌ی الیاف بازیافتی برای چاپ سه‌بعدی می‌شود [۳۸].

۵ نتیجه‌گیری

PLAها به تدریج در حال مصرف در زنجیره‌ی پلاستیک‌ها هستند و بنابراین به‌زودی بخش قابل توجهی از پسماندهای پلیمری را دربر خواهند گرفت. تلاش برای یافتن راه‌های بازیابی یا ارزشمندسازی در بهترین کیفیت ممکن، موضوعی جذاب در میان محققان و فناوران است.

بازیافت PLA را میتوان از طریق شیمیایی یا مکانیکی انجام داد. بازیافت مکانیکی جذاب‌ترین روش بازیافت از نظر عملیاتی و اقتصادی است. با این وجود، اکسایش حرارتی-مکانیکی

۴ کاربرد PLA بازیافتی

تولید و مصرف PLA طی سال‌های گذشته به‌طور پیوسته رشد کرده است و از ۲۰۰ کیلو تن در سال ۲۰۱۸ فراتر رفته است [۳۱]. چنین افزایشی را می‌توان به توسعه‌ی درجه‌های جدید با خواص بهبودیافته مربوط دانست که امکان استفاده از PLA را در طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و نساجی فراهم می‌کند [۳۲]. رشد مصرف این پلیمر زیستی، اهمیت بازیافت آن برای تولید کالاهای PLA بازیافتی با کیفیت بالا را افزایش می‌دهد. در ادامه به دو کاربرد مهم PLA بازیافتی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی پرداخته می‌شود.

۴-۱ بسته‌بندی مواد غذایی

PLA پلیمری بر پایه‌ی زیستی است که در کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی یکی از بهترین جایگزین‌ها برای پلیمرهای بر پایه‌ی سوخت فسیلی است. اغلب PLA مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی تنها یک بار مصرف می‌شوند. بنابراین، امکان بازیافت پلیمر استفاده‌شده از طریق فرایند بازیافت مکانیکی منطقی به نظر می‌رسد [۳۳، ۳۴].

بلترن و همکارانش در طول بازفرآوری PLA پیرشده، مقداری PLA اولیه بکر و یک گسترش‌دهنده زنجیر تجاری افزودند. این گسترش‌دهنده زنجیر، مسترچی بر پایه‌ی PLA حاوی گروه‌های اپوکسی فعال و دی‌انیدرید است. طبق انتظار نتایج نشان داد که بازیافت باعث تخریب PLA شده، بر پایداری حرارتی و خواص مکانیکی تأثیر منفی می‌گذارد. با این حال، افزودن PLA اولیه بکر و گسترش‌دهنده‌ی زنجیر منجر به افزایش گرانیوی ذاتی تا ۹ درصد و سختی و یکپارگی تا ۸ درصد در مواد بازیافتی شد. از طرفی خواص نوری نقش کلیدی در کاربردهای بسته‌بندی به ویژه در بسته‌بندی مواد غذایی ایفا می‌کند. شکل ۱۲ (الف) نتایج طیف‌سنجی UV-Vis برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. نمونه PLA-RV از نوع بازیافتی حاوی ۵۰ درصد وزنی PLA اولیه بکر و نمونه PLA-RVC از نوع بازیافتی حاوی ۵۰ درصد وزنی PLA اولیه بکر به همراه ۱/۵ درصد وزنی عامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر است. مطابق با شکل ۱۲ (الف)، نمونه PLA-RVC جذب مهمی در حدود ۳۰۵ نانومتر نشان می‌دهد که ناشی از بخش‌های آروماتیک موجود در گسترش‌دهنده‌ی زنجیر حاوی دی‌انیدرید پیروملیتیک (Pyromellitic Dianhydride) است. این نتایج نشان داد که افزودن این نوع گسترش‌دهنده‌ی زنجیر ممکن است محافظت در برابر پرتو فرابنفش را فراهم کند که از دیدگاه کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مهم است.

زنجیره‌های پلیمری از جمله بریدگی زنجیره‌ی پلیمری و کاهش جرم مولکولی در طول بازفرآوری رخ می‌دهد. معمولاً PLA بازیافت مکانیکی‌شده خواص فیزیکی-مکانیکی و حرارتی ضعیف‌تری در مقایسه با PLA اولیه‌بکر دارد. از این رو، استفاده از راهکارهای مناسب برای ارتقای خواص PLA بازیافتی امری ضروری است. در نتیجه مروری بر روش اصلاح حرارتی PLA بازیافتی مانند بازپخت حرارتی، روش‌های اصلاح شیمیایی در حضور پایدارکننده‌ها، عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر و شاخه‌ای‌کننده و در انتها روش

مخلوط کردن PLA بازیافتی با نانوافزودنی‌ها یا سایر پلیمرها برای ارتقای خواص انجام شد. در ادامه به قابلیت بازیافت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی مختلف پرداخته شد. در انتها از طریق بهبود خواص PLA بازیافتی، مطالعه در زمینه‌ی استفاده از این مواد در کاربردهایی چون بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی صورت گرفت. به‌طور کلی، زمینه‌ی بازیافت مکانیکی PLA و ارتقای خواص PLA بازیافتی، گستره‌ی وسیعی از فرصت‌ها را ارائه می‌دهد و نیازمند تحقیقات و سرمایه‌گذاری‌های بیشتری است.

مراجع

1. Castro-Aguirre E., Iniguez-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R., Poly (lactic acid)-Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 333-366, **2016**.
2. Farah S., Anderson D. G., Langer R., Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications-A Comprehensive Review, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367-392, **2016**.
3. Paping S., Malakul P., Trungkavashirakun R., Wenun P., Chom-in T., Nithitanakul M., Comparative Assessment of the Environmental Profile of PLA and PET Drinking Water Bottles from a Life Cycle Perspective, *Journal of Cleaner Production*, 65, 539-550, **2014**.
4. Soroudi A., Jakubowicz I., Recycling of Bioplastics, Their Blends and Biocomposites: A Review, *European Polymer Journal*, 49, 2839-2858, **2013**.
5. Piemonte V., Sabatini S., Gironi F., Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development?, *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 640-647, **2013**.
6. McKeown P., Jones M. D., The Chemical Recycling of PLA: A Review, *Sustainable Chemistry*, 1, 1-22, **2020**.
7. De Andrade M. F. C., Souza P. M., Cavalett O., Morales A. R., Life Cycle Assessment of Poly (Lactic Acid)(PLA): Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting, *Journal of Polymers and the Environment*, 24, 372-384, **2016**.
8. Badia J., Ribes-Greus A., Mechanical Recycling of Polylactide, Upgrading Trends and Combination of Valorization Techniques, *European Polymer Journal*, 84, 22-39, **2016**.
9. Badia J., Strömberg E., Ribes-Greus A., Karlsson S., Assessing the MALDI-TOF MS Sample Preparation Procedure to Analyze the Influence of Thermo-oxidative Ageing and Thermo-mechanical Degradation on Poly (Lactide), *European Polymer Journal*, 47, 1416-1428, **2011**.
10. Cuadri A., Martín-Alfonso J., Thermal, Thermo-oxidative and Thermomechanical Degradation of PLA: A Comparative Study Based on Rheological, Chemical and Thermal Properties, *Polymer Degradation and Stability*, 150, 37-45, **2018**.
11. Badia J., Strömberg E., Karlsson S., Ribes-Greus A., Material Valorisation of Amorphous Polylactide. Influence of Thermo-mechanical Degradation on the Morphology, Segmental Dynamics, Thermal and Mechanical Performance, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 670-678, **2012**.
12. Żenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Moraczewski K., Stepczyńska M., Karasiewicz T., Characterisation of Multi-extruded Poly (lactic acid), *Polymer Testing*, 28, 412-418, **2009**.
13. Beltrán F. R., Climent-Pascual E., María U., Urreaga J. M., Effect of Solid-state Polymerization on the Structure and Properties of Mechanically Recycled Poly (lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 171, 109045, **2020**.
14. Cavallo E., He X., Luzi F., Dominici F., Cerrutti P., Bernal C., UV Protective, Antioxidant, Antibacterial and Compostable Polylactic Acid Composites Containing Pristine and Chemically Modified Lignin Nanoparticles, *Molecules*, 26, 126, **2021**.
15. Pillin I., Montrelay N., Bourmaud A., Grohens Y., Effect of Thermo-mechanical Cycles on the Physico-chemical Properties of Poly (lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 93, 321-328, **2008**.
16. Benvenuta-Tapia J. J., Vivaldo-Lima E., Reduction of Molar Mass Loss and Enhancement of Thermal and Rheological Properties of Recycled Poly (lactic acid) by Using Chain Extenders Obtained from RAFT Chemistry, *Reactive and Functional Polymers*, 153, 104628, **2020**.
17. Beltrán F. R., Infante C., Orden M. U., Urreaga J. M., Mechanical Recycling of Poly (lactic acid): Evaluation of a Chain Extender and a Peroxide as Additives for Upgrading the Recycled Plastic, *Journal of Cleaner Production*, 219, 46-56, **2019**.
18. Tuna B., Ozkoc G., Effects of Diisocyanate and Polymeric Epoxidized Chain Extenders on the Properties of Recycled Poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 983-993, **2017**.
19. López de Dicastillo C., Velásquez E., Rojas A., Guarda A., Galotto M. J., The Use of Nanoadditives within Recycled Polymers for Food Packaging: Properties, Recyclability, and Safety, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19, 1760-1776, **2020**.
20. Beltrán F. R., Gaspar G., Chomachayi M. D., Jalali- Arani A., Lozano-Pérez A. A., Cenis J. L., Influence of Addition of Organic Fillers on the Properties of Mechanically Recycled PLA, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 24291-24304, **2021**.
21. Tesfaye M., Patwa R., Gupta A., Kashyap M. J., Katiyar V., Recycling of Poly (lactic acid)/Silk Based Bionanocomposites

- Films and its Influence on Thermal Stability, Crystallization Kinetics, Solution and Melt Rheology, *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 580-594, **2017**.
22. Beltrán F. R., Arrieta M. P., Gaspar G., Orden M. U., Martínez Urreaga J., Effect of Lignocellulosic Nanoparticles Extracted from Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) on the Structural, Thermal, Optical and Barrier Properties of Mechanically Recycled Poly (lactic acid), *Polymers*, 12, 1690, **2020**.
23. Beltrán F., De La Orden M., Urreaga J. M., Amino-modified Halloysite Nanotubes to Reduce Polymer Degradation and Improve the Performance of Mechanically Recycled Poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 4046-4055, **2018**.
24. Imre B. Pukánszky B., Compatibilization in Bio-based and Biodegradable Polymer Blends, *European Polymer Journal*, 49, 1215-1233, **2013**.
25. Liu H. Zhang J., Research Progress in Toughening Modification of Poly (lactic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1051-1083, **2011**.
26. Hamad K., Kaseem M., Deri F., Effect of Recycling on Rheological and Mechanical Properties of Poly (lactic acid)/Polystyrene Polymer Blend, *Journal of Materials Science*, 46, 3013-3019, **2011**.
27. Lopez J., Girones J., Mendez J., Puig J., Pelach M., Recycling Ability of Biodegradable Matrices and Their Cellulose-reinforced Composites in a Plastic Recycling Stream, *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 96-103, **2012**.
28. Le Duigou A., Pillin I., Bourmaud A., Davies P., Baley C., Effect of Recycling on Mechanical Behaviour of Biocompostable Flax/Poly (l-lactide) Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 1471-1478, **2008**.
29. Gil-Castell O., Badia J., Kittikorn T., Strömberg E., Martínez-Felipe A., Ek M., Hydrothermal Ageing of Polylactide/Sisal Biocomposites, Studies of Water Absorption Behaviour and Physico-Chemical Performance, *Polymer Degradation and Stability*, 108, 212-222, **2014**.
30. Gil-Castell O., Badia J., Kittikorn T., Strömberg E., Ek M., Karlsson S., Impact of Hydrothermal Ageing on the Thermal Stability, Morphology and Viscoelastic Performance of PLA/Sisal Biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 132, 87-96, **2016**.
31. Chinthapalli R., Skoczinski P., Carus M., Baltus W., Guzman D., Káb H., Biobased Building Blocks and Polymers-global Capacities, Production and Trends, *Industrial Biotechnology*, 15, 237-241, **2019**.
32. Cecchi T., Giuliani A., Iacopini F., Santulli C., Sarasini F., Tirillò J., Unprecedented High Percentage of Food Waste Powder Filler in Poly Lactic Acid Green Composites: Synthesis, Characterization, and Volatile Profile, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 7263-7271, **2019**.
33. Xiao D., Qing S., Chen P., Yu Z., Xiao H., Wang X., Development of Recycled Polylactic Acid/Oyster Shell/Biomass Waste Composite for Green Packaging Materials with Pure Natural Glue and Nano-fluid, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 26276-26304, **2020**.
34. Beltrán F., Lorenzo V., Orden M., Martínez-Urreaga J., Effect of Different Mechanical Recycling Processes on the Hydrolytic Degradation of Poly (l-lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 133, 339-348, **2016**.
35. Beltrán F., Barrio I., Lorenzo V., Del Río B., Martínez Urreaga J., Orden M., Valorization of Poly (lactic acid) Wastes Via Mechanical Recycling: Improvement of the Properties of the Recycled Polymer, *Waste Management & Research*, 37, 135-141, **2019**.
36. Zhao P., Rao C., Gu F., Sharmin N., Fu J., Close-looped Recycling of Polylactic Acid Used in 3D Printing: An Experimental Investigation and Life Cycle Assessment, *Journal of Cleaner Production*, 197, 1046-1055, **2018**.
37. Cisneros-López E., Pal A., Rodriguez A., Wu F., Misra M., Mielewski D., Recycled Poly (lactic acid)-Based 3D Printed Sustainable Biocomposites: A Comparative Study with Injection Molding, *Materials Today Sustainability*, 7, 100027, **2020**.
38. Anderson I., Mechanical Properties of Specimens 3D Printed with Virgin and Recycled Polylactic Acid, *3D Printing and Additive Manufacturing*, 4, 110-115, **2017**.

واژه‌های کلیدی:

نقاط کوانتومی کربن،
نقاط کوانتومی گرافن اکسید،
جداسازی غشایی،
ضد رسوب

مروری بر کاربرد نقاط کوانتومی کربن (CQDs) در فناوری‌های غشایی

فرزاد مهرجو^{*}

بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، گروه محیط زیست

چکیده ...

نقاط کوانتومی کربن (Carbon Quantum Dots)، که نوع جذابی از کربن‌های نانوساختار هستند، اخیراً توجه گسترده‌ای را در زمینه فناوری‌های غشایی برای کاربرد در فرایندهای جداسازی به خود جلب کرده‌اند. آن‌ها دو مزایای منحصربه‌فردی دارند. تولید آن‌ها آسان و ارزان است و خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مانند اندازه‌های بسیار کوچک، زیست‌سازگاری خوب، بی‌اثری شیمیایی بالا، آب‌دوستی قابل تنظیم، غنی از گروه‌های عملکردی سطحی و ویژگی‌های ضد رسوب بسیار مطلوب هستند. محققان با استفاده از این موارد، کاربرد آن‌ها را در طرح‌های مختلف غشاء برای اسمز معکوس (Reverse Osmosis)، میکروصافش (Ultrafiltration)، نانوصافش (Nonofiltration)، اسمز مستقیم (Forward Osmosis)، اسمز عقب‌مانده فشاری (Pressure Retarded Osmosis)، تقطیر غشایی (Membrane Distillation) و فرایندهای نانوصافش حلال آلی (Organic Solvent Nanofiltration) مورد بررسی قرار دادند. به‌طور خاص، CQDs اکتشاف در زمینه تصفیه آب توسط فناوری‌های غشایی را تحریک کرده‌اند، زیرا زیست‌سازگاری مواد غشایی برای اطمینان از ایمنی آب آشامیدنی از اهمیت بالایی برخوردار است. علاوه بر این، CQDs در موقعیت مطلوبی برای دستیابی به عملکرد بی‌سابقه فرایندهای جداسازی غشایی در تصفیه آب، با توجه به افزایش کارایی قابل توجه و تمایل ضد رسوب، همان‌طور که در تحقیق‌های اخیر کشف شده است، قرار دارند. در این مقاله، پیشرفت در توسعه غشاهای CQDs ارائه شده و چالش‌ها و دیدگاه‌های موجود بررسی شده است.

^{*}پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Farzadmehrjo@gmail.com

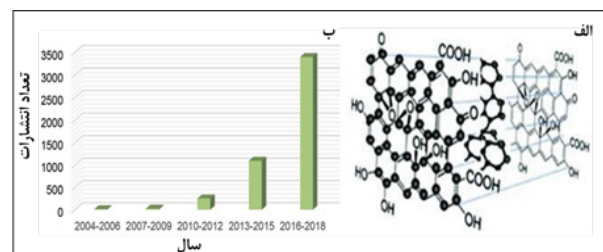
۱ مقدمه

نقاط کوانتومی کربنی (CQDs)، که به‌عنوان نقاط کوانتومی گرافن/گرافن اکسید (Graphene Oxide Quantum Dots) و نقاط کربنی نیز شناخته می‌شوند، نوع نوظهوری از نانومواد کربنی با خواص منحصر به فرد مختلف هستند. همان‌طور که در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است، آن‌ها معمولاً نانوذرات شبه کروی با هسته‌های بی‌شکل تا نانوبلوری هستند که قطرهایی در محدوده ۳ الی ۲۰ نانومتر دارند [۳-۱]. آن‌ها برای اولین بار در خلال خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (Single-Walled Carbon Nanotubes) در سال ۲۰۰۴ یافت شدند [۴]. CQDs حاوی مقادیر قابل توجهی گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل در سطوح و صفحات پایه خود هستند و محتوای اکسیژن آن‌ها از ۵ تا ۵۰ درصد وزن بستگی به مسیر سنتز متغیر است [۳]. این گروه‌های سطحی به حلالیت عالی در آب کمک می‌کنند و توانایی‌های همه‌جانبه‌ای را برای ایفای نقش‌های بیشتر حتی غیرفعال شدن سطح فراهم می‌کنند. از زمان کشف CQDs در سال ۲۰۰۴، تعداد انتشارات مرتبط در مورد سنتز، خواص و کاربردهای آن‌ها هر سال به‌طور تصاعدی افزایش یافته، همان‌طور که در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. به‌دلیل ماهیت خوش‌خیم، فراوان و ارزان و خواص نوری وابسته به اندازه، CQDs به‌عنوان مواد نانوکربنی جدید در زمینه‌های مختلف مانند سنجش شیمیایی، تصویربرداری زیستی/حسگر زیستی، فتوکاتالیست و الکتروکاتالیز کاربرد فزاینده‌ای پیدا کرده‌اند [۵-۱۰]. به‌طور خاص، ویژگی‌های نوری و فلورسانس آن‌ها، کاربرد آن‌ها را در حسگر زیستی و تصویربرداری زیستی به‌عنوان جایگزین نقاط کوانتومی نیمه‌رسانای معمولی که به دلیل استفاده از فلزات سنگین طی تولیدشان دارای سمیت بالایی هستند، ممکن می‌سازد. یکی دیگر از کاربردهای جالب CQDs به‌عنوان تشخیص فلزات سنگین مانند Hg^{2+} با مشاهده تفاوت شدت فلورسانس CQDs

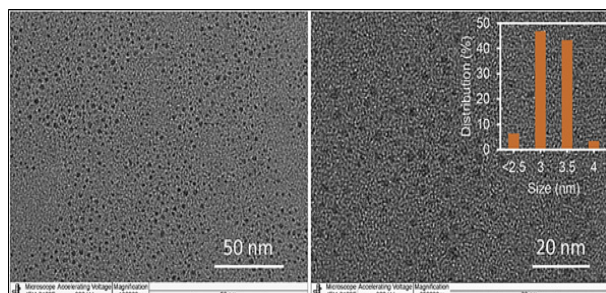
در سنجش شیمیایی است [۱۱]. علاوه بر این، قابلیت‌های CQDs در برداشت نور با طول موج بلند و تبادل انرژی با گونه‌های محلول، به آن‌ها امکان عمل به‌عنوان کاتالیست نوری در سنتزهای آلی را می‌دهد [۱۲، ۱۳].

در مقایسه با نانوپرکننده‌های کروی، لوله‌های و ورقه‌های CQDs نوعی نانومواد صفربعدی (0D) در خانواده گرافن هستند. از لحاظ ساختاری متشکل از چند لایه GO هستند و در عین داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد خود، مطلوب‌ترین ویژگی‌های GO را به اشتراک می‌گذارند [۱۵]. برخلاف نانوصفحات انبوه GO، CQDs خواص الکترونیکی و نوری متمایز 0D را به دلیل اثرات لبه بزرگ و محصور شدن کوانتومی از خود نشان می‌دهند که منجر به فعالیت‌های شبه پراکسید از بهتری نسبت به نانوصفحات GO می‌شود [۱۶]. علاوه بر این، بر اساس مطالعات طولانی مدت درون تنی (In vivo) محققان قبلی، 0D CQDs سمیت سلولی کمتری نسبت به ورقه‌های GO با اندازه میکرومتر نشان داده‌اند [۱۷]. در زمینه تحقیقات غشایی، ورقه‌های GO در پلیمرها برای تشکیل غشاهای ماتریس مخلوط مختلف گنجانده می‌شوند، اما به ندرت به شکل غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک (Thin Film Nanocomposite) از طریق پلیمری شدن سطحی [۱۶] امکان تهیه دارند. این موضوع از این واقعیت ناشی می‌شود که ضخامت ورقه‌های GO معمولاً از نانومتر تا چند میکرومتر متغیر است و تغییر آن‌ها در شبکه پلیمری و تشکیل لایه انتخابی بدون نقص دشوار است، زیرا لایه‌های نازک ساخته شده به روش پلیمری شدن سطحی دارای ضخامت ۰/۲ الی ۱ میکرومتر هستند. علاوه بر این، نمی‌توان از تجمع GO به‌طور کامل جلوگیری کرد. بنابراین، عیوب مرزی غیرانتخابی به راحتی بین صفحات GO و پلیمر میزبان ایجاد می‌شود [۱۸].

خواص مطلوب CQDs مانند اندازه‌های نانومقیاس، شیمی غنی و خواص ضد رسوب، توانایی آن‌ها را برای ساخت مواد کامپوزیتی چندمنظوره نشان می‌دهد. علاوه بر این، اندازه، شکل و شیمی سطحی خاص، به آن‌ها اجازه می‌دهد تا به خوبی در حلال‌های قطبی (مانند آب، اتیلن‌گلیکول (Ethylene Glycol) و N-متیل-۲-پیرولیدون (N-methyl-2-pyrrolidone)) و ماتریس‌های پلیمری پراکنده شوند، که ویژگی‌های ضروری برای کاربرد آن‌ها در تشکیل و جداسازی غشا هستند. بنابراین، ساخت غشاهای اصلاح‌شده با CQDs برای به حداکثر رساندن خواص غشا با عملکرد بهبودیافته به روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به غیر از اصلاح غشا، CQDs همچنین در فرایند اسمز مستقیم به‌عنوان املاح جذب به کار گرفته شده‌اند و بالاترین شار آب گزارش شده را برای نمک‌زدایی آب دریا



شکل ۱ (الف) ساختار شیمیایی CQDs و (ب) تعداد انتشارات مرتبط با CQDs از سال ۲۰۰۴ [۱۴].



شکل ۲ تصاویر TEM از CQDs با گرماکافت اسیدسیتریک در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت و توزیع اندازه بر اساس ۲۰۰ نانوذرات سنتز شدند [۳۷].

روی سطوح CQDs با دمای گرماکافت، مدت زمان و محیط اطراف (مانند هوای محیط، حلال و سایر مواد واکنش دهنده) به شدت متفاوت است. در بیشتر تحقیق‌های مرتبط، CQDs با گرماکافت مستقیم اسیدسیتریک تهیه شده‌است [۳۵-۳۸]. دما برای گرماکافت از ۱۸۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد متغیر است، در حالی که مدت زمان کربن‌سازی از ۱۵ دقیقه تا ۳ ساعت متفاوت است، که منجر به CQDs با قطر متوسط در محدوده ۲ الی ۱۱ نانومتر می‌شود. شکل ۲، تصاویر TEM معمولی از CQDs تهیه‌شده با این روش و توزیع اندازه ذرات آن‌ها را نشان می‌دهد [۳۷]. گروه ژنگ، CQDs را برای اصلاح غشاهای میکروصفافش (UF) از طریق روش «بالا به پایین» تولید کردند. کربن سیاه CX-72 طی تقطیر در محلول اسیدنیتریک غلیظ (HNO_3) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد از طریق اکسایش هیدروترمال به CQDs تبدیل می‌شود دارای قطر متوسط ۵/۵ نانومتر است.

عملکرد و غیرفعال‌سازی سطحی CQDs در طول آماده‌سازی یا پس از تصفیه برای کاربردهای خاص مهم است. تجهیز با گروه‌های عاملی مختلف، مانند آمین‌ها، می‌تواند خواص فلورسانس و فیزیکی CQDs را تنظیم کند. در مورد ساخت غشا، شیمی سطح CQDs به طور منطقی تنظیم می‌شود تا به پایداری و عملکرد بهتر غشا کمک کند. گروه فتحی‌زاده، CQDs را به گروه‌های آمین با کربن‌سازی اسیدسیتریک با آمونیاک از طریق تصفیه هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت سطح کردند [۳۹]. گروه‌های آمین پایانی به تشکیل پیوندهای شیمیایی بین ماتریس پلی‌آمید و CQDs کمک کردند و موجب پراکندگی پایدارتر CQDs در ماتریس پلی‌آمید شد. یوان و همکاران سنتز CQDs از طریق گرماکافت یک‌مرحله‌ای به کمک مایکروویو از طریق پس‌بش بین و درون مولکولی بین اسیدسیتریک و اتیلن‌دی‌آمین (Ethylenediamine) تولید را

به‌دست آورده‌اند [۱۹].

اگرچه در چند سال گذشته، پیشرفت‌ها در سنتز، خواص و کاربردهای CQDs در سایر زمینه‌ها به‌طور جامع بررسی شده است، اما پیشرفت آن‌ها در فناوری‌های غشایی هنوز بررسی نشده است. بنابراین، هدف از این مقاله (۱) بررسی وضعیت غشاهای اصلاح‌شده با CQDs برای کاربردهای مختلف و (۲) توضیح چالش‌ها و آینده GQDs برای فناوری‌های غشایی است.

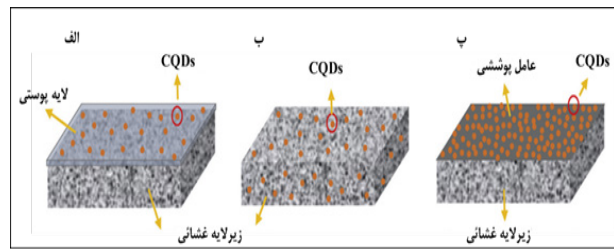
۲ سنتز CQDs

از زمان کشف CQDs در سال ۲۰۰۴، محققان بسیاری با روش ساده و کم هزینه به سنتز CQDs با ساختار، اندازه و عملکرد دلخواه برای کاربردهای خاص اقدام کرده‌اند. به‌طور کلی، رویکردهای سنتز برای CQDs را می‌توان به دو دسته «بالا به پایین» و «پایین به بالا» طبقه‌بندی کرد [۲]. روش «بالا به پایین» شامل شکستن قطعات بزرگ‌تر ساختارهای کربنی مانند گرافیت، نانولوله‌های کربنی و کربن فعال با شیوه‌هایی مانند فرسایش لیزری، اکسایش الکتروشیمیایی و تخلیه قوس است [۲۳-۲۶]. اولین نمونه از CQDs فلورسنت زمانی پیدا شد که ژو و همکارانش در حال تصفیه SWCNTs تولیدشده از فرایند اکسایش بین دوده تخلیه‌شده با قوس و اسیدنیتریک بودند [۴]. با این وجود، سنتز CQDs با روش «بالا به پایین» معمولاً به پیش‌سازهای پرهزینه، تنظیمات ابزار و فرایندهای پیچیده نیاز دارد. در مقابل، از طریق رویکردهای «پایین به بالا»، محققان می‌توانند CQDs را به‌صورت عمده از پیش‌سازهای ارزان‌تر و با مجموعه‌های آزمایشی رایج‌تر تولید کنند. روش «پایین به بالا» CQDs را از پیش‌سازهای مولکولی مانند سیترات، کربوهیدرات‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکا از طریق روش‌هایی مانند عملیات هیدروترمال/سولوترمال/احتراق و تابش امواج مایکروویو به‌دست می‌دهند [۲۷-۲۹]. اخیراً تلاش‌های زیادی برای استفاده از مواد سبز به‌عنوان پیش‌سازها، مانند کیتوسان، پوست هندوانه، آب پرتقال/نیشکر، تخم مرغ و پر غاز صورت گرفته است [۳۴-۳۸]. خوشه‌های CQDs سنتز شده را می‌توان خالص کرد و اندازه کنترل شده‌ای را از طریق تصفیه، دیالیز، سانتریفیوژ، سوانگاری ستونی و ژل الکتروفورز به دست آورد [۳].

برای کاربردهای غشایی، اکثر محققان CQDs را از طریق گرماکافت اسیدسیتریک توسط تصفیه‌های حرارتی، هیدروترمال، سولوترمال یا به کمک مایکروویو به‌دلیل هزینه کم مواد خام، سادگی، بازده بالا و توزیع اندازه ذرات باریک تولید کرده‌اند [۱۹]. درجه کربنی‌شدن، اندازه ذرات و گروه‌های عملکردی

معمول، CQDs در فاز آبی پراکنده می‌شوند و متعاقباً در فرایند پلیمری شدن سطحی برای تشکیل غشاهای TFN شرکت می‌کنند. غشاهای TFN اصلاح شده با CQDs می‌توانند حتی با افزودن اندکی CQDs در فاز آبی از غشاهای پیشین بهتر عمل کنند. غشاهای حاصل، آب دوستی سطحی و نفوذپذیری بیشتری را با حفظ گزینش پذیری املاح، پایداری عالی و خواص ضد رسوب بهبود یافته نشان می‌دهند. حداکثر عملکرد غشاهای TFN را می‌توان با عملکرد مناسب CQDs و بهینه سازی مقدار آن‌ها بهبود بیشتری بخشید. چندین مطالعه نشان داده‌اند که CQDs را می‌توان با موفقیت در فرایند پلیمری شدن سطحی با مونومرها و بسترهای مختلف تلفیق کرد که منجر به بهبود شار از ۵۰ درصد تا ۶/۸ برابر شده است. ژانگ و همکارانش غشاهای TFN شامل CQDs با قطر متوسط ۳/۵ نانومتر را در لایه نازک اسیدتانیک با واکنش پلیمری شدن سطحی روی بستر PAN برای فرایندهای NF کم فشار تولید کردند [۳۷]. طی پلیمری شدن سطحی، گروه‌های هیدروکسیل CQDs و اسیدتانیک با گروه‌های ایزوسیانات ایزوفورون دی‌ایزوسیانات واکنش دادند تا پوست انتخابی تشکیل دهند. در مطالعه دیگری، CQDs با قطر متوسط ۱۱ نانومتر در محلول آبی ام-فنیل دی‌آمین (-M-phenylene-diamine) پراکنده شدند و متعاقباً با واکنش پلیمری شدن سطحی بین MPD و تری‌متیل کلرید (Trimesoyl Chloride) بر روی بستر Psf برای برنامه‌های RO در لایه پلی‌آمید گنجانده شدند [۴۳]. بخشی از گروه‌های کربوکسیل روی CQDs ابتدا با گروه‌های آمین MPD در محلول آبی واکنش دادند و به دنبال آن برخی از گروه‌های کربوکسیل باقی‌مانده پیوندهای کووالانسی را از طریق واکنش‌های تراکم با گروه‌های کربوکسیل انتهایی TMC، در پلیمری شدن سطحی تشکیل دادند. علاوه بر افزایش شار آب، بدون محدود کردن دفع نمک، افزودن CQDs منجر به تولید غشاهایی با مقاومت کلر بیشتر شد. این به عملیات طولانی مدت کمک می‌کند، زیرا مشخص بود که محلول‌های خوراک حاوی کلر می‌توانند لایه پلی‌آمید را تخریب کرده، پس‌دهی غشا را به مخاطره بیندازند. بی و همکاران در طول پلیمری شدن سطحی پپرازین (Piperazine) و TMC بر روی زیرلایه PES برای فرایندهای CQDs، NF را در لایه پلی‌آمید آمیخته کردند. گروه‌های آمینی پپرازین و گروه‌های هیدروکسیل یا کربوکسیل CQDs با گروه‌های کلرید آسپل TMC در ناحیه فاز روغن/آب در طول پلیمری شدن سطحی واکنش دادند و در نتیجه لایه پلی‌آمید فوق‌العاده نازک روی بستر متخلخل ایجاد شد.

خواص لایه انتخابی، مانند ضخامت، زبری و آب دوستی سطح پس از معرفی CQDs تغییر کرد. مشخص شد که CQDs



شکل ۳ سه روش برای ترکیب CQDs در غشاهای (الف) غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک (TFN)، (ب) غشاهای کامپوزیت CQDs/پلیمر (پ) غشاهایی با CQDs در بالای زیرلایه‌ها.

انجام دادند [۴۰]. گروه‌های سطحی متناسب، تعبیه CQDs را در ماتریس پلی‌اتیلن دی‌آمین تسهیل کردند و غشاهای مرکب برای انتقال حلال قطبی تشکیل دادند. گای و هی، CQDs عامل دار Na^+ را برای بهبود بیشتر آب دوستی CQDs سنتز کردند و در نتیجه باعث آب دوستی غشا و انتقال آب برای تولید انرژی اسمزی از طریق اسمز تاخیری فشاری (Pressure Retarded Osmosis) و حذف فلزات سنگین از طریق نانوصافش (NF) شدند [۴۱-۴۲].

۳ کاربرد ها و توسعه غشا

برخلاف صفحات GO، CQDs را می‌توان به راحتی در غشاهای پیشرفته (مانند غشاهای NF، RO و PRO) با بهره‌گیری از اندازه کوچک و گروه‌های عملکردی سطح غنی که می‌توانند پیوندهای شیمیایی با سایر پلیمرها برقرار کنند، تلفیق کرد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، می‌توان به‌طور انتخابی فقط لایه انتخابی متراکم یا زیرلایه و همچنین کل غشاها را توسط CQDs بسته به کاربرد، مهندسی کرد. رویکرد اول (شکل ۳ الف)) دارای مزایای به حداقل رساندن استفاده/هزینه مواد و به حداکثر رساندن عملکرد غشا است، زیرا فقط لایه انتخابی متراکم دارای CQDs است. رویکرد دوم (شکل ۳ ب)) به‌طور بالقوه می‌تواند محدودیت‌های ذاتی بسترهای پلیمری مانند خواص مکانیکی ضعیف و آب‌گریزی ساخته شده از پلیمرهای معمولی مانند پلی‌سولفون (Polysulfone)، پلی‌اتر سولفون (Polyethersulfone)، پلی‌وینیلیدن (Polyvinylidene) و پلی‌اکریلونیتریل (Polyacrylonitrile) را کاهش دهد. بنابراین، CQDs کلاس جدیدی از نانوپرکننده‌ها برای اصلاح غشاها هستند.

۳-۱-۳ غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک (TFN)

در چند سال گذشته، بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی اصلاح پوسته‌های انتخابی را با افزودن CQDs نشان داده‌اند. به‌طور

کلر به طور گسترده در فرایندهای عملی RO به عنوان ضدعفونی کننده و عوامل تمیزکننده غشا استفاده می شود. با این حال، پیوندهای هیدروژنی در ماتریس پلی آمید در برابر کلر فعال آسیب پذیر هستند که باعث تخریب جزئی لایه پلی آمید و از بین رفتن دفع نمک می شود. CQDs به دو روش ممکن به کند کردن این فرایند کمک می کنند. اول، پیوندهای هیدروژنی بین CQDs و لایه پلی آمید، زنجیره های پلیمری را فشرده تر کرده، از جایگزینی هیدروژن های آمیدیک جلوگیری می کند. احتمال دیگر در حذف بار بین کربوکسیلات از CQDs غنی از الکترون و کلر فعال (Active Chlorine) نهفته است. این مانع از تماس OCl با سطح غشا و همچنین انتشار OCl در ماتریس پلی آمید می شود. در آزمایش RO انجام شده [۴۳]، غشاهای TFN اصلاح شده با CQDs شار و پس دهی پایداری را نشان دادند که نشان دهنده دوام فوق العاده آن ها است که در فرایندهای نمک زدایی و احیای آب بسیار اهمیت دارد.

۲-۳ غشاهای کامپوزیت CQDs/پلیمر

همان طور که در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است، رویکرد دوم افزودن CQDs به مواد پلیمری برای تشکیل محلول های همگن و ساخت غشاهای ماتریسی مخلوط از طریق روش های مختلف ریسندگی است. اندازه کوچک CQDs می تواند منجر به پراکندگی بهتر ذرات در محلول های دوپ و تشکیل غشاهایی با ساختار یکنواخت تر بدون به خطر انداختن استحکام مکانیکی کلی شود. یکی از چالش های این روش یافتن حلال مناسب برای CQDs و پلیمر است. چالش دیگر چگونگی کنترل توزیع CQDs در غشاها است [۴۵]. علاوه بر این، شسته شدن نانوذرات می تواند برای انواع غشاهای تعبیه شده در نانوذرات مشکل ساز باشد. بنابراین، دانشمندان باید (۱) ابزارهای عملی برای تشکیل پیوند شیمیایی بین CQDs و ماتریس پلیمری را شناسایی کنند، و (۲) از پایداری طولانی مدت CQDs در داخل غشا اطمینان حاصل کنند. افزودن CQDs در دوپ ها ممکن است اثرات متفاوتی بر جریان و تغییر شکل ماده دوپ، تشکیل غشا و مورفولوژی داشته باشد.

گروه جعفری غشاهای الکترورسی شده CQDs/PVDF (Polyvinylidene Fluoride) را برای تقطیر غشایی شکاف هوا تهیه کردند. غشای حاصل ساختار فشرده تر و سطح زیرتری پس از افزودن CQDs در مقایسه با غشای PVDF خالص نشان داد [۴۵]. غشاهای نانوالیافی CQD/PVDF آماده شده، مطابق با مورفولوژی غشایی فشرده تر، مقاومت بیشتری نسبت به غشاهای PVDF خالص در طول آزمایش ۶۰ ساعته نشان دادند.

ممکن است روند پلیمری شدن سطحی را مختل کنند زیرا (۱) اندازه CQDs از سایر مونومرها مانند اسیدتانیک و MPD بزرگ تر بود و (۲) غلظت آبی با افزودن CQDs افزایش یافت [۳۷]. در نتیجه، مانع فضایی ناشی از CQDs، سرعت انتشار مونومرها را کاهش داد و تشکیل سریع لایه انتخابی متراکم را در طول پلیمری شدن سطحی به تأخیر انداخت و منجر به سطح صاف تر شد.

علاوه بر این، افزودن CQDs در فاز آبی منجر به افزایش آب دوستی سطح می شود. CQDs به دلیل پروتون زدایی از گروه های کربوکسیل به کربوکسیلات دارای بار منفی، معمولاً در محدوده وسیعی از pH هستند. افزایش آب دوستی سطح می تواند شار نفوذی را بدون کاهش قابل توجهی در پس دهی افزایش دهد. به عنوان مثال، در مقایسه با غشای TFC اسیدتانیک پیشین برای فرایند NF کم فشار زیر ۰/۲ مگاپاسکال، غشاهای TFN CQDs پس دهی بالایی نسبت به کنگو قرمز ۹۹/۸ درصد و متیلن آبی ۹۷/۶ درصد با شار آب خالص $23/33 \text{ h}^{-1} \text{ L m}^{-2}$ حفظ کردند، که ۱/۵ برابر اصلاح نشده بود [۳۷]. در کار اخیر، غشای TFN حاوی با CQDs شار آب ۶/۸ برابر غشای NF پلی آمید اصلاح نشده را زیر ۰/۲ مگاپاسکال نشان داد، در حالی که کنگو قرمز بالای ۹۶ درصد ننگه داشته شد [۳۵]. علاوه بر این، از آنجایی که CQDs کم کربنات می توانند به طور موثر حلال های قطبی را توسط گروه های آب دوست جذب کنند، افزودن CQDs نه تنها می تواند انتقال حلال های غیرقطبی را سرکوب کند، بلکه انتخاب پذیری غشا را در فرایند نانوصافش حلال آلی (OSN) افزایش دهد [۴۰].

به علاوه، بی و همکارانش دریافتند که غشاهای TFN، حاوی CQDs شار آب ثابتی را نشان دادند که حدود ۴ برابر غشای پلی آمیدی پیشین در شرایط رسوب زدگی سخت است [۳۵]. خواص ضد رسوب افزایش یافته با ترکیب CQDs در لایه انتخابی از دو جنبه ناشی می شود. اولاً، بارهای منفی روی لایه انتخابی می توانند دافعه های الکترواستاتیکی قوی بین رسوب کننده های دارای بار منفی (مانند آلبومین سرم گاوی و اسید هیومیک) و سطح لایه انتخابی ایجاد کنند. با این حال، نقش بارهای سطحی در آب های واقعی به صورت پیچیده همچنان قابل بحث بوده [۴۴]، تحقیقات بیشتر ضروری است. دوماً، بهبود آب دوستی سطح و کاهش زبری سطح، برهم کنش های بین رسوب کننده ها و سطح غشا را تضعیف می کند و در نتیجه جذب غیر اختصاصی را کاهش می دهد.

طبق کار سانگ و همکاران، غشاهای TFN اصلاح شده با CQDs مقاومت بیشتری در برابر کلر نشان دادند. شوینده های



شکل ۴ میکروسکوپ فلورسانس سطوح زیرلایه غشاهای PES-PDA و PES-PDA-CQD تحت تحریک نور UV به عنوان تابعی از غلظت CQD (۱/۰۱، ۵، ۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر) در محلول های پوششی [۳۷].

باقی مانده و چندین سازوکار ممکن مانند اثر کوانتومی، نقص ها و حالت سطحی، غیرفعال سازی سطح و دامنه های p مزدوج مطرح شده است. با این وجود، می توان این ویژگی جذاب CQDs را برای مشخص کردن فعل و انفعالات بین رسوبات و مواد غشایی، بازده شستشوی معکوس و همچنین حسگرها برای نظارت بر کیفیت و ترکیبات آب استفاده کرد.

در این موارد، از آنجایی که بارگذاری CQDs روی سطح غشا قابل توجه است، یکی دیگر از ویژگی های مطلوب CQDs یعنی خاصیت ضد رسوب زیستی، به ویژه از نظر ممانعت از تشکیل لایه زیستی تأثیر می گذارد. اگرچه بررسی سازمان یافته خاصیت ضد باکتریایی آن ها هنوز انجام نشده است [۵۰-۴۹]، محققان در زمینه غشا خاصیت ضد رسوب زیستی برتر CQDs را به سه جنبه نسبت داده اند. اولاً، باکتری ها معمولاً به دلیل وجود پپتیدوگلیکان در دیواره سلولی، بار منفی کلی روی سطح سلول دارند. از آنجایی که سطح CQDs دارای گروه های کربوکسیل با بار منفی است، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح غشا و سطح باکتری وجود دارد [۳۷، ۵۱]. علاوه بر این، اگرچه بخشی از باکتری ها هنوز می توانند به سطح غشا نزدیک شوند، CQDs بسیار پراکنده با اندازه بسیار کوچک و سطح ویژه بزرگ ممکن است مستقیماً سلول های باکتری را وارد یا برش دهند [۴۸]. علاوه بر این، تنش اکسایشی یکی دیگر از دلایل مرگ سلول های باکتریایی است. بارگذاری همگن و زیاد CQDs بر روی سطح غشا، نسبت به صفحات GO با ابعاد جانبی، قرار گرفتن در معرض بخش بزرگ تری از لبه های فعال را تسهیل می کند و منجر به تنش اکسایشی بالاتر می شود. این فرضیه با اکسایش گلوتاتیون (Glutathione) در آزمایش های آزمایشگاهی ثابت شده است، زیرا GSH مولکول تری پپتیدی با گروه های تیول است که از اجزای سلولی در برابر تنش اکسایشی محافظت می کند. نتایج نشان داد که غشای

صفایی و همکارانش CQDs را همراه با PAN در DMF با بارهای ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ میلی گرم بر میلی لیتر پراکنده کردند و از طریق روش الکتروریسی، نانوالیاف کامپوزیتی CQDs/PAN را ساختند [۴۶]. افزایش گرانروی دوپ پس از افزودن CQDs باعث افزایش قطر متوسط نانوالیاف کامپوزیت نسبت به الیاف خالص شد. این نانوالیاف را می توان به طور بالقوه در نواحی مانند واکنش های مواد نور شیمیایی و تصویربرداری زیستی به کار برد. تیم کولبرن از مایع یونی (۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) به عنوان حلال مشترک برای CQDs و سلولز برای ایجاد خواص غشایی یکنواخت استفاده کردند [۴۷]. CQDs از طریق شبکه های پیوند هیدروژنی به محدوده سلولز متصل می شوند و غشای مرکب پایدار تشکیل می شود. وجود CQDs روی سطح نیز می تواند غشا را دارای بار منفی و آب دوست تر کند. علاوه بر این، CQDs می توانند به عنوان تشکیل دهنده منافذ عمل کنند که توسط تصاویر FESEM از سطح مقطع غشاها نشان داده شده است و غشاهایی را با نفوذپذیری بالاتر نشان می دهند.

۳-۳ غشاهایی حاوی CQDs در بالای زیرلایه ها

روش دیگر پوشاندن CQDs در بالای سطح غشا با کمک عوامل پوشش دهنده مختلف مانند پلی دوپامین (Poly dopamine) و ۳-آمینوپروکسی تری متوکسی سیلان (3-Aminopropyl) trimethoxysilane است (شکل ۳ پ). تثبیت CQDs از طریق پیوند کووالانسی بین گروه های حاوی اکسیژن روی CQDs و عوامل حاوی آمین روی سطح غشا، روشی امکان پذیر است. ژنگ و همکارانش CQDs را بر روی سطح غشا PVDF از طریق سه مرحله [۴۸] برای کاربردهای UF به کار بردند. آن ها ابتدا سطح غشای PVDF را از طریق پیوند پلی اتیلن گلیکول (Polyethylene Glycol) ناشی از پلاسمای هلیوم هیدروکسیله کردند. غشای PVDF اصلاح شده با PEG سپس برای معرفی گروه های آمین با APTMS تصفیه شد. در نهایت، پیوندهای کووالانسی بین گروه های کربوکسیلیک روی CQDs و گروه های آمین روی سطح PVDF تشکیل شد. ژائو و همکاران CQDs سنتز شده حاوی از گروه های کربوکسیل را با NH_2 از بستر PES پوشش داده شده با پلی دوپامین واکنش دادند که مقاومت ضد رسوب آن افزایش یافت [۳۷]. با توجه به خاصیت فلورسانس CQDs و مقدار بارگذاری بیشتر CQDs روی سطح غشا، وجود CQDs را می توان در زیر میکروسکوپ فلورسانس با تحریک نور UV مشاهده کرد (شکل ۴). منشأ خواص فلورسانس بحث برانگیز

CQDs برای کاربردهای مختلف، مانند استفاده مجدد و احیای آب، نمک زدایی آب دریا، استفاده مجدد از حلال‌های آلی و تولید انرژی پاک آغاز شده است. با این حال، هنوز چالش‌های زیادی در پیش رو است. چالش‌های اصلی عبارتند از (۱) درک اساسی و دستکاری عملکرد CQDs و (۲) طراحی و سنتز منطقی CQDs با روش‌های پیش‌سازهای کم هزینه با بازده بالا و عملکردهای مختلف برای کاربردهای گوناگون. تجاری‌سازی غشاهای حاوی CQDs برای استفاده مجدد از آب و نمک زدایی آب دریا برای پیش‌بینی خیلی زود است. به منظور به حداکثر رساندن عملکرد CQDs، باید علم و مهندسی به نحوه دستکاری توزیع CQDs در غشاها در طول فرایندهای وارونگی فاز، ریخته‌گری غشا و چرخش کمک کند. تحقیقات پایه در مورد سازوکارهای اساسی CQDs بر عملکرد غشا در فرایندهای جداسازی مختلف باید بررسی شود. برای مثال، اثرات افزودن CQDs بر (۱) وارونگی فاز و (۲) پلیمری شدن سطحی باید از جنبه‌های ترمودینامیکی و جنبشی به منظور پیش‌بینی عملکرد غشا درک شود. همچنین بررسی منظم برخی از عملکردهای منحصر به فرد غشاهای اصلاح شده با CQDs، مانند نحوه مهار تشکیل لایه زیستی ضروری است. سمیت احتمالی آن‌ها نسبت به ریزاندام‌واره‌ها و اثرات فیزیولوژیکی مربوط باید قبل از تجاری‌سازی به طور عمیق ارزیابی شود. در حال حاضر، ویژگی‌های CQDs با همین نام به دلیل ناهمگونی در اندازه، شکل و ویژگی سطح، در ادبیات پژوهش، به طور قابل توجهی متفاوت است. جامعه علمی باید متحد شود و آن‌ها را برای مقایسه به اشتراک گذارد. علاوه بر این، به دلیل عملکردهای متعدد آن‌ها، نقش CQDs در سایر فرایندهای جداسازی مبتنی بر غشا مانند جداسازی گاز و موارد دیگر باید تعیین شود.

در نهایت، اگرچه ماهیت کربن دار CQDs به آن‌ها سازگاری با محیط زیست می‌بخشد، استفاده از CQDs به ویژه در فناوری‌های تصفیه آب همچنان احتمالاً خطر قرار گرفتن در معرض CQDs را از طریق موقعیت‌های شغلی، محیط زیستی و کانال‌های آب آشامیدنی افزایش می‌دهد. بنابراین، تحقیقات آینده باید شامل راهبردهای محدود کننده به انتشار CQDs و همچنین نظارت بر شستشوی CQDs در آب آشامیدنی باشد. با توجه به اندازه بسیار کوچک آن‌ها، نیاز فوری کاربرد آن‌ها بر روی غشاها از طریق پیوند شیمیایی آسان و کاربردی برای جلوگیری از آب‌شویی CQDs و تخریب عملکرد غشا وجود دارد.

۵ نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پیشرفت‌های اخیر در زمینه غشاهای اصلاح شده

CQDs/PVDF (۶۳/۳ درصد از GSH اکسید شده) دارای تنش اکسیداتیو تقریباً ۳ برابر بیشتر از غشای GO-PVDF (۲۲/۱ درصد از GSH اکسید شده) است [۴۸]. متعاقباً، اجزای حیاتی سلولی ممکن است توسط CQDs اکسید یا مختل شوند. به ویژه قابل توجه است که سازوکارهای ضد عفونی فعال با CQDs نسبت به باکتری‌ها غیرانتخابی هستند، بنابراین فرصت‌هایی را برای توسعه فناوری‌های غشایی باکتری‌کشنده مبتنی بر CQDs و غیر اختصاصی فراهم می‌کنند. با این وجود، تحقیق‌های بنیادی بیشتری در مورد فعالیت باکتری غشاهای عامل دار CQDs، مانند سهم دقیق دافعه الکترواستاتیک، تنش فیزیکی یا اکسیداتیو و سایر مسیرهای ممکن مورد نیاز است.

با این حال، باید در نظر داشت که برای حل مشکل رسوب ناشی از ریزاندام‌واره‌ها، نمی‌توانیم صرفاً به افزایش خواص ضد رسوب زیستی غشاها وابسته باشیم. برای جلوگیری از رسوب گیری سریع غشا، معمولاً تصفیه آب تغذیه اولیه ضروری است. بسیاری از باکتری‌ها را می‌توان در طول فرایند پیش تصفیه حذف کرد در حالی که باقیمانده آن‌ها باعث رشد لایه زیستی روی غشا می‌شود. عملکرد غشای ضد رسوب حذف کامل باکتری‌ها نیست؛ بلکه کند کردن این فرایند است. هنگامی که لایه زیستی تشکیل می‌شود و عملکرد غشا به طور قابل توجهی به خطر می‌افتد، شستشوی غشا با روش‌های شیمیایی یا فیزیکی باید انجام شود. با این حال، غشایی با تمایل کمتری به رسوب‌گیری نیاز به شستشوی غشایی کمتری دارد و بنابراین در هزینه‌های عملیاتی و نگهداری می‌توان صرفه‌جویی کرد.

علاوه بر کاربرد در اصلاح غشا، نانوذرات کربن مشتق شده از CQDs می‌توانند به عنوان املاح کششی در فرایندهای FO نیز عمل کنند [۱۹]. ویژگی‌های منحصر به فرد CQDs عامل دار Na^+ (Na_CQDs) از جمله سطح بزرگ، گروه‌های کربوکسیل فراوان و گونه‌های یونی غنی، فشار اسمزی بالا و در نتیجه شار آب، FO را مورد حمایت قرار می‌دهند. در آزمایش‌های FO با آب خالص به عنوان محلول خوراک، Na_CQDs (0.4 g mL^{-1}) شار آب LMH ۲۹/۸ را نشان داد که ۵۵ درصد از محلول کشش 0.2 M NaCl بیشتر بود. هنگامی که از آب دریا به عنوان محلول خوراک استفاده شد، Na_CQDs شار آب FO برابر با LMH ۱۰/۴ را با افت جزئی پس از ۵ چرخه فراهم می‌کنند. علاوه بر این، Na_CQDs شار معکوس ناچیزی از املاح کشش را نشان داد.

۴ چشم انداز و کار آینده

در سه سال گذشته، تحقیقات پیشرو در مورد غشاهای حاوی

علاوه بر این، تلفیق CQDs در غشاهای فعلی به دلیل اندازه نانو و عملکرد غنی آن‌ها آسان‌تر است. با وجود پیشرفت‌های اخیر، تحقیق‌های بنیادی و مطالعات عمیق‌تر در مورد تشکیل غشا، سازوکار ضد رسوب، رشد لایه زیستی و سمیت آن‌ها، با هدف پاسخ به چالش‌های علمی و فراهم آوردن کاربرد صنعتی آن‌ها، ضروری است.

با CQDs، به ویژه برای فرایندهای جداسازی مرتبط با آب خلاصه شد. ظهور تحقیقات CQDs فصل جدیدی را در فناوری‌های غشایی نوید داده است. اگرچه اکثر غشاهای اصلاح‌شده با CQDs هنوز در مرحله تحقیق هستند، کاربردهای آن‌ها برای استفاده مجدد از آب جدید و نمک‌زدایی آب دریا به دلیل هزینه نسبتاً کم و مزایای منحصر به فرد مورد توجه است.

مراجع

- Baker S.N., Baker G.A., Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6726-6744, **2010**.
- Lim S.Y., Shen W., Gao Z., Carbon Quantum Dots and Their Applications, *Chemical Society Reviews*, 44, 362-381, **2015**.
- Wang Y., Hu A., Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 6921-6939, **2014**.
- Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W.A., Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12736-12737, **2004**.
- Hutton G.A.M., Martindale B.C.M., Reisner E., Carbon Dots as Photosensitisers for Solar-Driven Catalysis, *Chemical Society Reviews*, 46, 6111-6123, **2017**.
- Li H., Kang Z., Liu Y., Lee S.-T., Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 24230-24253, **2012**.
- Li X., Rui M., Song J., Shen Z., Zeng H., Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices: A Review, *Advanced Functional Materials*, 25, 4929-4947, **2015**.
- Shen J., Zhu Y., Yang X., Li C., Graphene Quantum Dots: Emerging Nanolights for Bioimaging, Sensors, and Catalysis and Photovoltaic Devices, *Chemical Communications*, 48, 3686-3699, **2012**.
- Wang R., Lu K.-Q., Tang Z.-R., Xu Y.-J., Recent Progress in Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications in Photocatalysis, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 3717-3734, **2017**.
- Wu X., Tian F., Wang W., Chen J., Wu M., Zhao J.X., Fabrication of Highly Fluorescent Graphene Quantum Dots Using L-Glutamic Acid for in Vitro/in Vivo Imaging and Sensing, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 4676-4684, **2013**.
- Zhang Y., He Y.H., Cui P.P., Feng X.T., Chen L., Yang Y.Z., Liu X.G., Watersoluble, Nitrogen-Doped Fluorescent Carbon Dots for Highly Sensitive and Selective Detection of Hg²⁺ in Aqueous Solution, *RSC Advances*, 5, 40393-40401, **2015**.
- Hu S., Tian R., Dong Y., Yang J., Liu J., Chang Q., Modulation and Effects of Surface Groups on Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Carbon Dots, *Nanoscale*, 5, 11665-11671, **2013**.
- Li H., Liu R., Lian S., Liu Y., Huang H., Kang Z., Near-Infrared Light Controlled Photocatalytic Activity of Carbon Quantum Dots for Highly Selective Oxidation Reaction, *Nanoscale*, 5, 3289-3297, **2013**.
- Demchenko P., Dekaliuk M.O., Novel Fluorescent Carbonic Nanomaterials for Sensing and Imaging, *Methods and Applications in Fluorescence*, 1, 042001, **2013**.
- Zhang Y., Chung T.S., Graphene Oxide Membranes for Nanofiltration, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16, 9-15, **2017**.
- Zheng A.-X., Cong Z.-X., Wang J.-R., Li J., Yang H.-H., Chen G.-N., Highly Efficient Peroxidase-Like Catalytic Activity of Graphene Dots for Biosensing, *Biosensors and Bioelectronics*, 49, 519-524, **2013**.
- Nurunnabi M., Khatun Z., Huh K.M., Park S.Y., Lee D.Y., Cho K.J., Lee Y.-K., In Vivo Biodistribution and Toxicology of Carboxylated Graphene Quantum Dots, *ACS Nano*, 7, 6858-6867, **2013**.
- Jiang Y., Biswas P., and Fortner J.D., A Review of Recent Developments in Graphene-Enabled Membranes for Water Treatment, *Environmental Science: Water Research & Technology journal*, 2, 915-922, **2016**.
- Guo C.X., Zhao D., Zhao Q., Wang P., Lu X., Na⁺-Functionalized Carbon Quantum Dots: A New Draw Solute in Forward Osmosis for Seawater Desalination, *Chemical Communications*, 50, 7318-7321, **2014**.
- Lin L., Zhang S., Creating High Yield Water Soluble Luminescent Graphene Quantum Dots via Exfoliating and Disintegrating Carbon Nanotubes and Graphite Flakes, *Chemical Communications*, 48, 10177-10179, **2012**.
- Dong Y., Zhou N., Lin X., Lin J., Chi Y., Chen G., Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon, *Chemistry of Materials*, 22, 5895-5899, **2010**.
- Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K.A.S., Pathak P., Mezziani M.J., Harruff B.A., Wang X., Wang H., Luo P.G., Yang H., Kose M.E., Chen B., Veca L.M., Xie S.-Y., Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 7756-7757, **2006**.
- Zhou J., Booker C., Li R., Zhou X., Sham T.-K., Sun X., Ding Z., An Electrochemical to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs), *Journal*

- of the American Chemical Society, 129, 744-745, **2007**.
24. Bourlinos B., Stassinopoulos A., Anglos D., Zboril R., Karakassides M., Giannelis E.P., Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots, *Small*, 4, 455-458, **2008**.
25. Li H.T., He X.D., Liu Y., Huang H., Lian S.Y., Lee S.T., Kang Z.H., One-Step Ultrasonic Synthesis of Water-Soluble Carbon Nanoparticles with Excellent Photoluminescent Properties, *Carbon*, 49, 605-609, **2010**.
26. Liu R., Wu D., Liu S., Koynov K., Knoll W., Li Q., An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers, *Angewandte Chemie International Edition*, 121, 4668-4671, **2009**.
27. Peng H., Travas-Sejdic J., Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates, *Chemistry of Materials*, 21, 5563-5565, **2009**.
28. Chowdhury D., Gogoi N., Majumdar G., Fluorescent Carbon Dots Obtained from Chitosan Gel, *RSC Advances*, 2, 12156-12159, **2012**.
29. Liu R., Zhang J., Gao M., Li Z., Chen J., Wu D., Liu P., A Facile Microwavehydrothermal Approach towards Highly Photoluminescent Carbon Dots from Goose Feathers, *RSC Advances*, 5, 4428-4433, **2015**.
30. Mehta V.N., Jha S., Kailasa S.K., One-Pot Green Synthesis of Carbon Dots by Using Saccharum Officinarum Juice for Fluorescent Imaging of Bacteria (*Escherichia Coli*) and Yeast (*Saccharomyces Cerevisiae*) Cells, *Materials Science and Engineering C*, 38, 20-27, **2014**.
31. Sahu S., Behera B., Maiti T.K., Mohapatra S., Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice: Application as Excellent Bioimaging Agents, *Chemical Communications*, 48, 8835-8837, **2012**.
32. Wang J., Wang C.-F., Chen S., Amphiphilic Egg-Derived Carbon Dots: Rapid Plasma Fabrication, Pyrolysis Process, and Multicolor Printing Patterns, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 9297-9301, **2012**.
33. Yang Y.H., Cui J.H., Zheng M.T., Hu C.F., Tan S.Z., Xiao Y., Yang, Q., Liu, Y.L., One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Fluorescent Carbon Nanoparticles by Hydrothermal Carbonization of Chitosan, *Chemical Communications*, 48, 380-382, **2012**.
34. Zhou J.J., Sheng Z.H., Han H.Y., Zou M.Q., Li C., Facile Synthesis of Fluorescent Carbon Dots Using Watermelon Peels as A Carbon Source, *Materials Letters*, 66, 222-224, **2012**.
35. Bi R., Zhang Q., Zhang R., Su Y., Jiang, Z., Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Graphene Quantum Dots for High Flux and Antifouling Property, *Journal of Membrane Science*, 553, 17-24, **2018**.
36. Jafari A., Kebria M.R.S., Rahimpour A., Bakeri, G., Graphene Quantum Dots Modified Polyvinylidene fluoride (PVDF) Nanofibrous Membranes with Enhanced Performance for Air Gap Membrane Distillation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 126, 222-231, **2018**.
37. Zhang C., Wei K., Zhang W., Bai Y., Sun Y., Gu J., Graphene Oxide Quantum Dots Incorporated into a Thin Film Nanocomposite Membrane with High Flux and Antifouling Properties for Low-Pressure Nanofiltration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 11082-11094, **2017**.
38. Zhao D.L., Das S., Chung T.S., Carbon Quantum Dots Grafted Antifouling Membranes for Osmotic Power Generation Via Pressure-Retarded Osmosis Process, *Environmental Science & Technology*, 51, 14016-14023, **2017**.
39. Fathizadeh M., Tien H.N., Khivantsev K., Song Z., Zhou F., Yu M., Polyamide/Nitrogen-Doped Graphene Oxide Quantum Dots (N-GOQD) Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes for High Flux Desalination, *Desalination*, 451, 125-132, **2017**.
40. Yuan Z., Wu X., Jiang Y., Li Y., Huang J., Hao L., Zhang J., Carbon Dots incorporated Composite Membrane Towards Enhanced Organic Solvent Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 549, 1-11, **2018**.
41. Gai W., Zhao D.L., Chung T.S., Novel Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes Incorporated with Carbon Quantum Dots for Osmotic Power Generation, *Journal of Membrane Science*, 551, 94-102, **2018**.
42. He Y., Zhao D.L., Chung T.S., Na⁺ Functionalized Carbon Quantum Dots Incorporated Thin-Film Nanocomposite Membranes for Selenium and Arsenic Removal, *Journal of Membrane Science*, 564, 483-491, **2018**.
43. Song X., Zhou Q., Zhang T., Xu H., Wang Z., Pressure-Assisted Preparation of Graphene Oxide Quantum Dot-Incorporated Reverse Osmosis Membranes: Antifouling and Chlorine Resistance Potentials, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 16896-16905, **2016**.
44. Ostuni E., Chapman R.G., Holmlin R.E., Takayama S., Whitesides G.M., A Survey of Structure-Property Relationships of Surfaces That Resist the Adsorption of Protein, *Langmuir*, 17, 5605-5620, **2001**.
45. Jiang L.Y., Chung T.S., Cao C., Huang A., Kulprathipanja S., Fundamental Understanding of Nano-Sized Zeolite Distribution in the Formation of the Mixed Matrix Single- and Dual-Layer Asymmetric Hollow Fiber Membranes, *Journal of Membrane Science*, 252, 89-100, **2005**.

46. Safaei B., Youssefi M., Rezaei B., Irannejad N., Synthesis and Properties of Photoluminescent Carbon Quantum Dot/ Polyacrylonitrile Composite Nanofibers, *Smart Science*, 6, 117-124, **2017**.
47. Colburn A., Wanninayake N., Kim D.Y., Bhattacharyya D., Cellulose-Graphene Quantum Dot Composite Membranes Using Ionic Liquid, *Journal of Membrane Science*, 556, 293-302, **2018**.
48. Zeng Z., Yu D., He Z., Liu J., Xiao F.X., Zhang Y., Wang R., Bhattacharyya D., Tan T.T.Y., Graphene Oxide Quantum Dots Covalently Functionalized PVDF Membrane with Significantly-Enhanced Bactericidal and Antibiofouling Performances, *Scientific Reports*, 6, 20142-20152, **2016**.
49. Chen F., Gao W., Qiu X., Zhang H., Liu L., Liao P., Fu W., Luo Y., Graphene Quantum Dots in Biomedical Applications: Recent Advances and Future Challenges, *Frontiers in Laboratory Medicine*, 1, 192-199, **2017**.
50. Hui L., Huang J., Chen G., Zhu Y., Yang L., Antibacterial Property of Graphene Quantum Dots (Both Source Material and Bacterial Shape Matter), *ACS Applied*, 8, 20-25, **2016**.
51. Zhou J., Wang J., Hou J., Zhang Y., Liu J., Bruggen Van der B., Graphene-based Antimicrobial Polymeric Membranes: A Review, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 6776-6793, **2017**.

واژه‌های کلیدی:

غشا،
خون،
لیپوپروتئین با چگالی کم،
صافش،
جذب

غشاهای بر پایه پلی سولفون در جداسازی لیپوپروتئین با چگالی کم از خون

رحیم دهقان^۱، جلال برزین^{۱*}، سید حسین ابطحیان^۲، بهنام دارابی^۳، حمیدرضا قادری^۴
^۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلیمرهای زیست سازگار
^۲ ایران، نورآباد ممسنی، کلینیک درمانی پاسارگاد
^۳ شیراز، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، دانشکده پیراپزشکی
^۴ فسا، دانشگاه علوم پزشکی فسا، دانشکده فناوری های نوین، گروه مهندسی بافت

چکیده ...

بیماری‌های قلبی و عروقی شایع‌ترین دلیل مرگ‌ومیر در سراسر جهان به شمار می‌آید. افزایش بیش از حد سطح لیپوپروتئین با چگالی کم (Low Density Lipoprotein) در خون به‌عنوان اصلی‌ترین دلیل بیماری‌های عروق کرونری و تصلب شرایین محسوب می‌شود. جداسازی LDL از خون بیماران، به‌خصوص آن‌هایی که با دارودرمانی بهبود نمی‌یابند، یکی از انتخاب‌های سخت‌افزاری برای این منظور است. روش‌های جداسازی LDL به‌طور کلی به دو دسته روش‌های مبتنی بر جذب و صافش آبشاری تقسیم‌بندی می‌شوند. در این مطالعه علاوه بر این که به بررسی مروری این روش‌ها پرداخته شده، استفاده از غشاهای بر پایه پلی سولفون در جداسازی LDL مورد بررسی قرار گرفته است. با الهام از ساختار گیرنده ذاتی LDL در بدن (LDLR)، روش‌های اصلاح متفاوتی همچون هیپارینه کردن از طریق کلرومتیل دار کردن غشا، اصلاح با پلاسمای آمونیاک، اصلاح از طریق پلی‌دپامین و پلی‌اتیلن‌ایمین، گلیکوزیله کردن غشا با روش شیمی کلک و اتصال آلزینات‌سولفات به سطح غشای پلی سولفون برای جذب LDL استفاده شده است. به‌منظور بررسی صحت فرایند اصلاح از آزمون‌های مختلفی همچون طیف‌سنجی تبدیل فوریه (ATR-FTIR)، طیف‌سنجی اشعه ایکس (XPS)، اندازه‌گیری زاویه تماس آب و پتانسیل زتا استفاده می‌شود. همچنین خون‌سازگاری این دسته از غشاها از موارد اساسی در توسعه آن‌ها برای کاربرد بیان‌شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

J.Barzin@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

پلیمر، در این مطالعه مروری سعی شده است ضمن معرفی روش‌های جداسازی کلسترول LDL به صورت خارج بدنی، آخرین مطالعات در زمینه غشاهای پلیمری در راستای هدف بیان شده مورد بررسی قرار گیرد.

۲ انواع لیپوپروتئین‌ها و عملکرد آن‌ها

هر ذره لیپوپروتئینی دارای دو بخش مجزا است: ۱- بخش مرکزی که شامل لیپیدهای آب‌گریز تری‌آسیل‌گلیسرول و استرکلسترول است و ۲- بخش قشری که شامل لایه‌ای از لیپیدهای آلفی‌پاتیک فسفولیپید، گلیکولیپید و کلسترول آزاد به همراه آپولیپوپروتئین‌ها است.

اساس تقسیم‌بندی لیپوپروتئین‌ها چگالی آن‌ها است که عبارتند از: ۱- شیلومیکرون‌ها (CM) که در بین لیپوپروتئین‌ها دارای بزرگ‌ترین اندازه، بیشترین درصد تری‌گلیسرید و کم‌ترین وزن مخصوص است و آپولیپوپروتئین اصلی شیلومیکرون، Apo-B48 است. ۲- لیپوپروتئین با وزن مخصوص بسیار پایین (VLDL) که حاوی ۹۰ درصد چربی است (۶۰ درصد تری‌گلیسرید و مابقی چربی‌هایی نظیر فسفولیپید و استرکلسترول). آپولیپوپروتئین‌های VLDL شامل Apo B100 و Apo C-II است. ۳- لیپوپروتئین با وزن مخصوص پایین (LDL) با بیشترین میزان کلسترول که در بخش بعدی به تفسیر در مورد آن پرداخته خواهد شد. ۴- لیپوپروتئین با وزن مخصوص بالا (HDL) که حاوی حدود ۵۰ درصد لیپید (۲ درصد تری‌گلیسرید، ۳۰ درصد فسفولیپید و ۱۸ درصد کلسترول آزاد) و دارای آپولیپوپروتئین‌هایی مانند Apo E و Apo C-II است. در جدول ۱ مشخصات لیپوپروتئین‌های خون آورده شده است [۱۱].

۳ لیپوپروتئین با چگالی کم (LDL)

VLDL در پلاسما تحت تأثیر آنزیم لیپوپروتئین لیپاز (LPL) از بار تری‌گلیسریدی خود تا حدودی تهی شده و به IDL تبدیل می‌شود. در حین این فرایند، مقداری استرکلسترول نیز از HDL

جدول ۱ مشخصات لیپوپروتئین‌های خون.

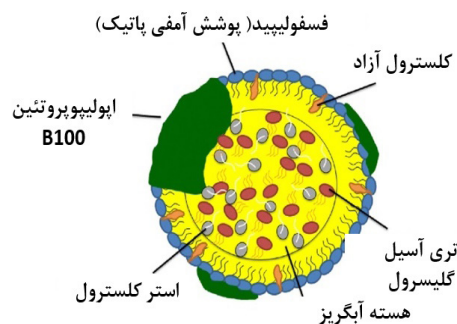
ردیف	لیپوپروتئین	چگالی (g/dl)	قطر (nm)
۱	CM	<۹۵/۰	۱۲۰۰-۷۵
۲	VLDL	۰/۹۵ - ۱/۰۰۶	۸۰-۳۰
۳	IDL	۱/۰۰۶ - ۱/۰۱۹	۳۵-۲۵
۴	LDL	۱/۰۰۶ - ۱/۰۶۳	۲۵-۱۸
۵	HDL	۱/۰۰۶ - ۱/۲۱۰	۱۲-۵

بیماری‌های قلبی و عروقی شایع‌ترین دلیل مرگ‌ومیر در سراسر جهان است. افزایش مبتلایان به بیماری‌های گرفتگی عروق کرونری قلب (CAD) و تصلب شرایین (Atherosclerosis) و ترومبوز مغزی، محققان را به تلاش هرچه بیشتر به سمت کاهش میزان این بیماری‌ها سوق داده است. کلسترول موجود در خون نقش موثری در پیشرفت بیماری‌های قلبی و عروقی دارد [۱]. خون بافت زنده‌ای است که از دو بخش جامد و مایع تشکیل شده است. بخش جامد را سلول‌های خونی شامل سلول‌های قرمز خون (اریتروسیت‌ها)، سلول‌های سفید خون (لوکوسیت‌ها) و پلاکت‌ها (ترومبوسیت‌ها) تشکیل می‌دهند که ۴۵ درصد از خون کامل را شامل می‌شوند و بخش مایع که پلاسما نام دارد شامل آب که بیش از ۹۰ درصد پلاسما را تشکیل می‌دهد، و پروتئین‌ها و املاح معدنی است [۲ و ۳]. کلسترول در خون توسط مجموعه‌ای از لیپوپروتئین‌ها از جمله لیپوپروتئین با چگالی خیلی کم (VLDL)، لیپوپروتئین با چگالی کم (LDL)، لیپوپروتئین با چگالی متوسط (IDL) و لیپوپروتئین با چگالی بالا (HDL) حمل می‌شود و اعتقاد بر این است که LDL که حاوی میزان زیادی کلسترول بوده، یکی از اصلی‌ترین عوامل در توسعه بیماری تصلب شرایین است [۴ و ۵]. زمانی که سطح بالای LDL در خون با غلظت پایین HDL همراه شود، روند تجمع کلسترول در نواحی درون سلولی و بیرون سلولی دیواره سرخرگی افزایش یافته که منجر به تشکیل پلاک و انسداد در شریان شده، می‌تواند سبب بیماری‌های قلبی و عروقی شود. بنابراین کاهش سطح LDL در خون، راهکاری درمانی برای کاهش خطر بیماری‌های قلبی و عروقی و عروق مغزی به شمار می‌آید [۶-۸]. درمان بیماری‌هایی همچون کلسترول بالای ارثی (Familial Hypercholesterolemia) که به دلیل نقص ژنتیکی عدم وجودگیرنده‌های LDL در بدن بیمار است، با دارودرمانی موثر نبوده، نیازمند بهره‌مندی از دیگر روش‌ها است [۹]. بنابراین جداسازی LDL از خون به صورت خارج بدنی (Extracorporeal) به عنوان روشی اثربخش برای افزایش طول عمر این نوع بیماران محسوب می‌شود. از سال ۱۹۹۶ میلادی سازمان غذا و داروی آمریکا استفاده از روش جداسازی LDL را برای بیمارانی که از میزان LDL بالای ۳۰۰ میلی‌گرم بر دسی‌لیتر و بیمارانی که به بیماری عروق کرونری مبتلا هستند و سطح LDL خون آن‌ها بالاتر از ۲۰۰ میلی‌گرم بر دسی‌لیتر است، تأیید کرد [۱۰]. با توجه به آمار بالای بیماری‌های قلبی و عروقی در ارتباط با افزایش سطح LDL در خون و ضرورت هر چه بیشتر کاهش میزان آن در خون، به‌منظور آشنایی متخصصان حوزه

LDL از آن به سمت صافی دوم هدایت می‌شود. این صافی از غشایی تشکیل شده که دارای آستانه شکست جرم مولکولی (MWC0) تقریباً یک میلیون دالتون است. کلاسترول LDL دارای وزن مولکولی تقریباً ۲,۳۰۰,۰۰۰ دالتون بوده، بنابراین توسط غشا نگه داشته می‌شود. همچنین دیگر مولکول‌ها که بزرگتر از یک میلیون دالتون هستند توسط غشا نگه داشته می‌شوند؛ درحالی‌که اجزای دیگر پلازما که کمتر از یک میلیون دالتون هستند، از غشا عبور می‌کنند و به بدن بیمار برگشت داده می‌شود. بنابراین با جداسازی پلاسمایی معادل ۲۵۰۰ تا ۳۰۰۰ میلی‌لیتر، کل کلاسترولی که می‌تواند کاهش یابد حدود ۳۰ تا ۵۰ درصد از مقدار اولیه بوده، مقدار کلاسترول LDL معادل ۳۰ تا ۴۵ درصد نسبت به مقدار اولیه کاهش می‌یابد. در انتها پس از تصفیه پلاسمای خون از عامل بیماری‌زا، پلاسمای تصفیه‌شده به سلول‌های جداشده در مرحله اول اضافه شده، به بدن بیمار برگردانده می‌شود [۱۶].

به دلیل توزیع منافذ نامنظم با قطره‌های مختلف در صافش آبشاری، اجزای پلازما با وزن مولکولی کمتر نیز می‌تواند نگه داشته شود که از این اجزا می‌توان به فیبرینوژن با وزن مولکولی ۳۴۰۰۰۰، HDL با وزن مولکولی ۴۰۰۰۰۰ و ایمونوگلوبولین (IgM) با وزن مولکولی ۹۰۰۰۰۰ دالتون اشاره کرد. با توجه به فاکتورهای ریسکی بیماری‌های قلبی و عروقی، کاهش فیبرینوژن می‌تواند مفید باشد اما کاهش کلاسترول HDL به‌عنوان فاکتور محافظ در برابر تصلب شریانی می‌تواند سبب بالا رفتن خطر بیماری شود [۱۵ و ۹]. شکل ۲ طرح‌واره عملکرد فرایند صافش آبشاری را نشان می‌دهد.

از غشاهای تجاری‌شده برای حذف LDL از پلاسمای خون می‌توان به غشای الیاف توخالی (Hollow Fiber) ساخت شرکت تری‌ام (3M) با نام تجاری SelectiCure 19 از جنس پلی‌اترسولفون، غشای ارائه‌شده توسط شرکت فرزنوس (Fresenius) با نام تجاری Monet از جنس پلی‌سولفون، غشای تولیدی شرکت مدیکا (Medica) ایتالیا با نام تجاری Versatile™ PES از جنس پلی‌اترسولفون و غشای ساخت شرکت آساهی (ASAHI KASEI) ژاپن با نام تجاری EC50W از جنس پلی‌اترسولفون اشاره کرد. سازوکار جداسازی LDL در این غشاها به روش صافش آبشاری است. به‌عنوان مثال غشای SelectiCure 19 تا حد زیادی قابلیت جداسازی LDL از پلازما را دارد؛ هرچند که این غشا مقدار HDL را نیز تا حدود ۵۰ درصد کاهش می‌دهد. شکل ۳، نمودار عملکرد این غشا را با معیار قرار دادن کلاسترول HDL، LDL، پروتئین آلبومین و ایمونوگلوبولین G(IgG) نشان می‌دهد [۱۷].



شکل ۱ ساختار کلاسترول LDL [۱۵].

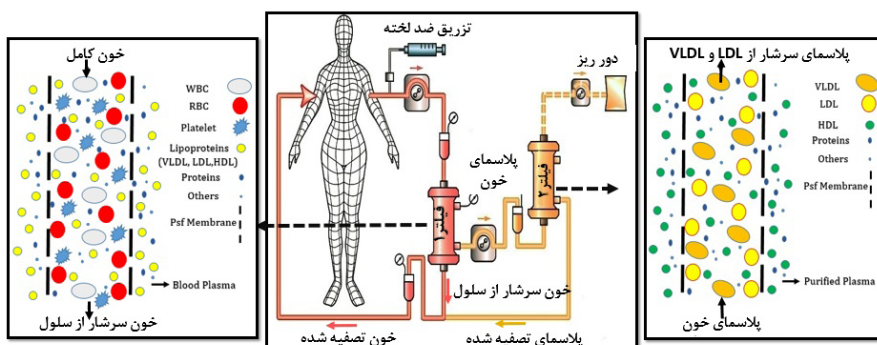
به VLDL اضافه می‌شود. IDL نیز تحت تأثیر لیپوپروتئین لیپاز مقداری از بار تری‌گلیسیریدی خود را از دست داده، به LDL تبدیل می‌شود. LDL حاوی ۲۲ درصد ApoB100، ۶ درصد تری‌گلیسیرید، ۲۲ درصد فسفولیپید، ۸ درصد کلاسترول آزاد و ۴۲ درصد استرکلاسترول است [۱۲]. حدود نصف LDL پلاسمای خون از طریق گیرنده‌های Apo B100 جذب سلول‌های کبد و نیمه دیگر به واسطه همین گیرنده جذب سایر سلول‌های بدن می‌شود. در مقایسه با سایر لیپوپروتئین‌ها، LDL دارای بیشترین میزان کلاسترول است. بنابراین با افزایش میزان ذرات LDL در پلازما، میزان کلاسترول و در نتیجه خطر ابتلا به تصلب شریانی افزایش می‌یابد [۱۳ و ۱۴]. شکل ۱ طرح‌واره ساختار LDL را نشان می‌دهد.

۴ انواع روش‌های جداسازی LDL

تاکنون شش روش مختلف جداسازی LDL توسعه پیدا کرده است که شامل: ۱- صافش آبشاری (Cascade Filtration)، ۲- جذب ایمنی (Immunoadsorption)، ۳- رسوب LDL با استفاده از تزریق هیپارین (HELP)، ۴- جذب LDL بر پایه سلولز دکستران‌سولفات، ۵- جذب مستقیم لیپوپروتئین از خون (Liposorber) و 6-Liposorber D است.

۴-۱ صافش آبشاری

صافش آبشاری یا جداسازی پلازما با دو صافی (Double Filtra-tion Plasmapheresis) توسط Agishi و همکاران در ژاپن توسعه پیدا کرده و اولین روش نیمه‌گزینش‌پذیر (Semi-selective) بوده که برای بیماران کلاسترول بالای ارثی به‌کار برده شده است. در این سامانه، ابتدا خون سیاهرگی خروجی از بدن بیمار به سمت صافی‌ای هدایت می‌شود که در آنجا سلول‌های خونی از پلاسمای خون جدا می‌شود. پلاسمای جدا شده به منظور حذف



شکل ۲ فرایند جداسازی کلسترول ال دی ال از پلاسما خون با روش صافش آبخاری.

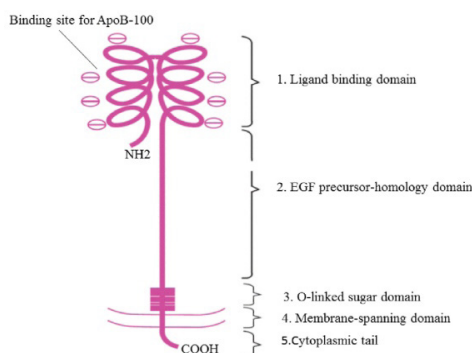
کلرومیتیل دار کردن، اصلاح با پلاسما آمونیاک و اصلاح با پلی‌دی‌آمین و پلی‌اتیلین ایمین. گلیکوزیله کردن آنیونی غشا و استفاده از سدیم آلژینات سولفات اشاره کرد. هپارین به عنوان پلی ساکاریدی به شدت سولفات از مستعدترین مواد برای اصلاح غشا برای کاربرد مورد اشاره محسوب می شود [۱۹ و ۲۰].

در تحقیقی که توسط Huang و همکاران صورت گرفت با اصلاح سطح غشای تخت پلی سولفون توسط هپارین موفق به جذب بالای LDL شدند. برای این منظور غشای پلی سولفون به روش جدایی فازی ساخته شد و سپس عملیات اصلاح بر روی غشا انجام گرفت. به منظور ایجاد اتصال شیمیایی هپارین بر روی غشا، ابتدا کلرومیتیل دار کردن غشا صورت پذیرفت و در ادامه توسط غوطه‌وری در اتیلن‌دی‌آمین، گروه‌های آمینو بر روی سطح غشا متصل شد. پس از حضور گروه‌های آمینوی سطحی، اتصال هپارین بر روی سطح غشای آمین دار به کمک EDC/NHC انجام شد و در نهایت غشا با این روش هپارینه شد [۲۱ و ۲۸]. شکل ۵ طرح‌واره فرایند این روش را نشان می‌دهد [۸]. نتایج، حاکی از آن بوده که غشاهای هپارینه‌شده عملکرد مثبتی در جذب LDL و سپس احیای آن داشته‌اند. در پژوهشی دیگر که توسط Li و همکاران صورت گرفت،

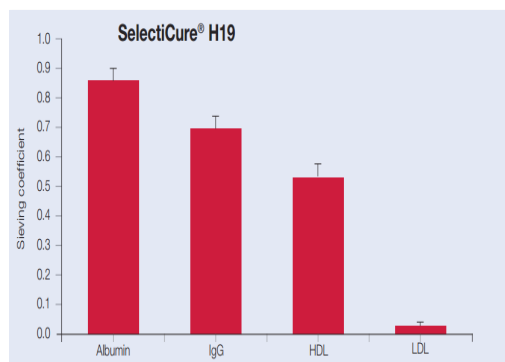
۴-۲ غشاهای جاذب LDL بر پایه پلی‌سولفون

گیرنده‌های ذاتی (LDL (Low Density Lipoprotein Receptor) وظیفه جداسازی LDL مازاد را از خون دارند. این گیرنده‌ها دارای ساختار الیگوساکاریدی و اتصالات اکسیژن و نیتروژن است و حاوی لیگاندهای باردار منفی برای برهم‌کنش با بخش‌های مثبت (Apo B100) مولکول LDL است. پلی‌اترسولفون و پلی‌سولفون از پلیمرهای محبوب در ساخت غشا در کاربردهایی نظیر همودیالیز [۱۸] و تصفیه خون هستند. اخیراً مطالعاتی بر روی غشاهای جاذب LDL بر اساس غشای صفحه‌ای بر پایه پلی‌سولفون صورت گرفته است. در این تحقیقات با الهام از ساختار LDLR از روش‌های اصلاح متفاوتی برای دستیابی به غشا با قابلیت مورد نظر استفاده شده است. گیرنده LDLR دارای لیگاند اتصال‌دهنده‌ای بوده که حاوی ۳۳۵۹ تا ۳۳۶۷ آمینواسید است. این لیگاند از آمینواسیدهایی با بار منفی تشکیل شده که در اثر برهم‌کنش الکترواستاتیک با Apo B100 که دارای بار مثبت است سبب جذب LDL می‌شود [۱۵]. طرح‌واره ساختار LDLR در شکل ۴ نشان داده شده است.

از کارهای صورت گرفته در این رابطه می‌توان به هپارینه کردن سطح غشای پلی‌سولفون با روش‌های مختلف همچون



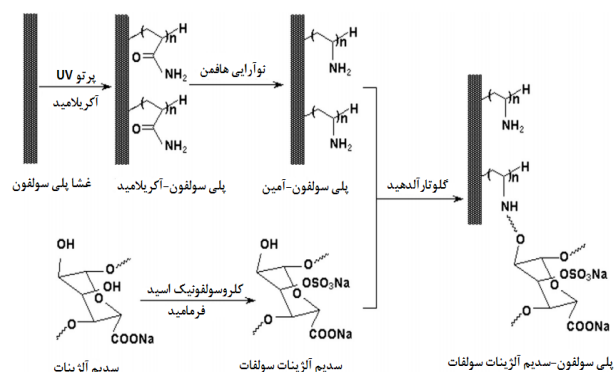
شکل ۴ طرح‌واره ساختار گیرنده ذاتی LDL [۱۵].



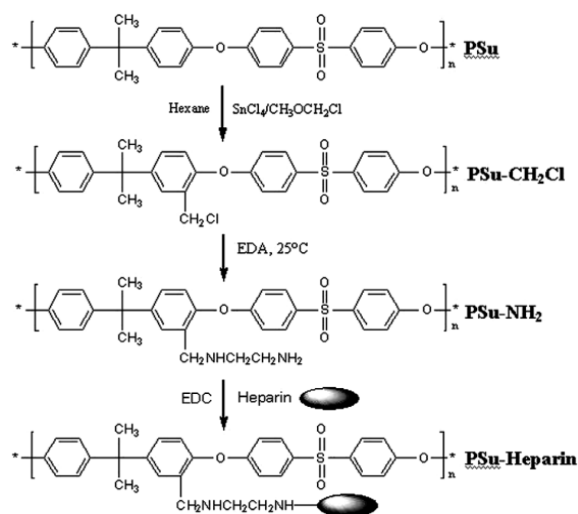
شکل ۳ نمودار عملکرد غشای تجاری Selecti Cure H19 [۱۷].

گرفته می شود [۲۱-۲۳]. فاکتور مهم دیگر در غشاهای جاذب LDL، احیای غشا از طریق دفع مواد جذب شده پس از صافش است. در واقع پس از عملیات جذب LDL بر روی غشا، غشای مذکور بایستی مجدداً احیا شده تا عملکرد غشا در طول انجام فرایند دستخوش تغییر قرار نگیرد. برای این منظور از محلول اوره یا محلول سدیم کلرید غلیظ استفاده می شود. در واقع سدیم کلرید از طریق دخالت در برهم کنش الکترواستاتیک و اوره از طریق شکستن پیوند هیدروژنی بین سطح غشا و مواد جذب شده سبب دفع LDL جذب شده، در نتیجه احیای غشا می شود [۲۴]. در مطالعه دیگری که توسط Wang و همکاران انجام گرفت، غشاهای مورد نظر ابتدا از طریق روش جدایش فازی ساخته شدند، سپس به منظور اتصال با سدیم آلزینات سولفات تحت فرایند اصلاح قرار گرفتند؛ به این صورت که ابتدا لایه ای آکریل آمیدی به کمک تشعشع UV بر روی سطح غشا متصل شده، سپس به منظور ایجاد گروه های آمینی بر روی سطح از طریق واکنش شیمیایی نوآرایی هافمن گروه های آمیدی به گروه های آمین تبدیل شد و در انتها سدیم آلزینات سولفات از طریق گروه های هیدروکسیل به گروه های آمینی موجود در سطح غشا پیوند زده شد. در این مرحله از گلو تار آلدهید به عنوان اتصال دهنده دو عاملی استفاده شد. سدیم آلزینات سولفات از طریق سولفات کردن سدیم آلزینات با کلروسولفونیک اسید در فرامید تهیه شد. شکل ۷ طرحواره فرایند اصلاح غشای پلی سولفون با سدیم آلزینات سولفات را نشان می دهد [۲۵].

غلظت سنجی LDL هم برای مرحله جذب و هم برای احیا با روش الایزا (ELISA) صورت گرفته است. این روش بر اساس چسبندگی پادتن و پادگن (Antigen) بر روی بستر مورد نظر عمل می کند. سازوکار عملکرد دستگاه خوانشگر الایزا بر اساس اندازه گیری چگالی نور (Optical Density) است. از طریق ایجاد



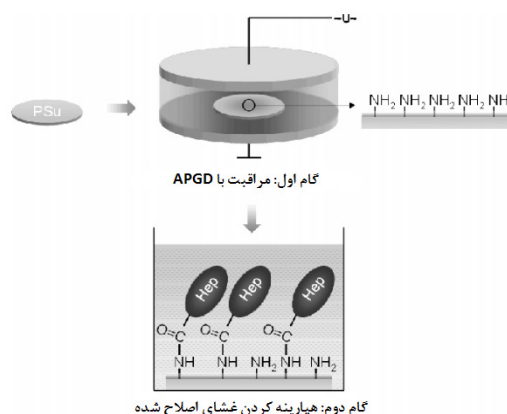
شکل ۷ فرایند اصلاح سطح غشای پلی سولفون با سدیم آلزینات سولفات [۲۵].



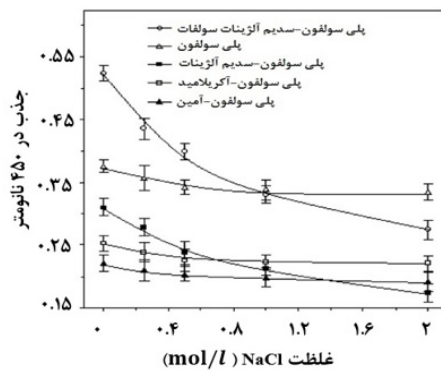
شکل ۵ طرحواره اصلاح غشای پلی سولفون [۸].

اصلاح سطح از طریق تخلیه تابشی در فشار اتمسفری (Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD)) انجام شد. در این سامانه از پلاسمای آمونیاک و آرگون، به ترتیب با نسبت ۵ به ۱ برای تولید گروه های آمینو بر روی سطح غشای پلی سولفون استفاده شد. همچنین به منظور جلوگیری از تخریب احتمالی غشا، نمونه ها فقط به مدت ۳۰ ثانیه در معرض پلاسما قرار داده شد. پس از اصلاح سطح غشا با پلاسمای آمونیاک و تشکیل گروه های آمینو عملیات هیارینه کردن بر روی غشا انجام پذیرفت. شکل ۶ طرحواره فرایند شرح داده شده را نشان می دهد [۲۲].

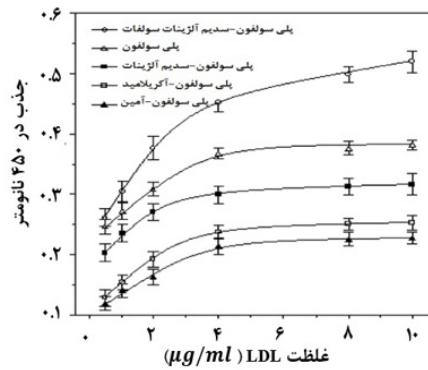
از روش هایی که برای صحت سنجی اصلاح سطح غشا در تحقیقات استفاده شده است، می توان به ATR-FTIR و XPS اشاره کرد، همچنین اندازه گیری زاویه تماس برای بررسی آبدوستی و پتانسیل زتا به منظور ارزیابی بار سطح نمونه به کار



شکل ۶ اصلاح غشای پلی سولفون با پلاسمای آمونیاک [۲۲].



(ب)



(الف)

شکل ۸ نتایج الف) جذب و ب) دفع LDL بر روی غشاهای اصلاح شده [۲۵].

با زاویه تماس آب ۱۹، آب دوستی بسیار بالاتری در مقایسه با غشای پلی سولفون اصلاح نشده دارد (شکل ۱۰-د).

۲-۲-۴ هپارینه کردن سطح غشای پلی سولفون از طریق رسوب پلی دپامین-پلی اتیلن ایمین

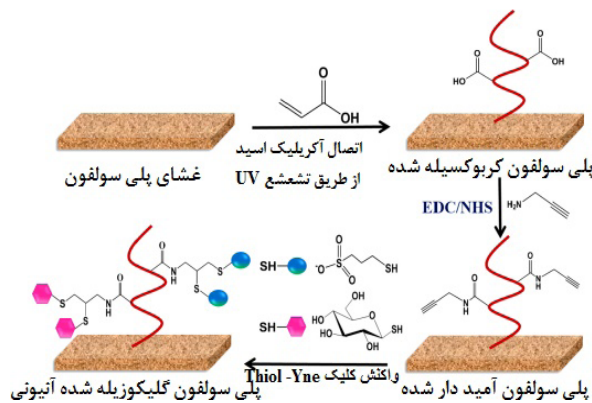
در مطالعه دیگر به منظور هپارینه کردن غشای پلی سولفون، در ابتدا پلی دپامین و پلی اتیلن ایمین در محیط بازی ضعیف بر روی سطح غشای پلی سولفون رسوب داده شده و سپس از طریق واکنش آمینو کربونیل، هپارین به سطح غشای پلی سولفون آمین دار شده با استفاده از EDC/NHS متصل شد. نتایج نشان داد که غشای اصلاح شده با هپارین با این روش دارای زاویه تماس ۴۲ بوده، از آب دوستی بالایی در مقایسه با غشاهای اصلاح نشده پلی سولفون و غشای عامل دار شده با پلی دپامین و پلی اتراپامین دارد (شکل ۱۱-الف). همچنین نتایج آزمون پتانسیل زتا (شکل ۱۱-ب) مشخص کرد که در pH خنثی، بار الکتریکی غشای پلی سولفون از منفی ۵۰ میلی ولت به ۳۰ میلی ولت پس از

تغییر رنگ به کمک واکنش گرهای مخصوص الایزا، نتیجه مشخص می شود. در مورد غشاهای این دسته، علاوه بر توانایی بالا در جذب LDL بایستی سرعت بالایی هم در دفع LDL در فرایند احیای غشا داشته باشد. در شکل ۸ نتایج جذب و احیای غشای پلی سولفون اصلاح شده با سدیم آکریلات سولفات نشان داده شده است [۲۵]. بررسی غلظت LDL در مرحله دفع غشا به مانند مرحله جذب بوده با این تفاوت که قبل از انجام غلظت سنجی، نمونه های غشایی در محلول سدیم کلرید با غلظت های مختلف شستشو داده شدند.

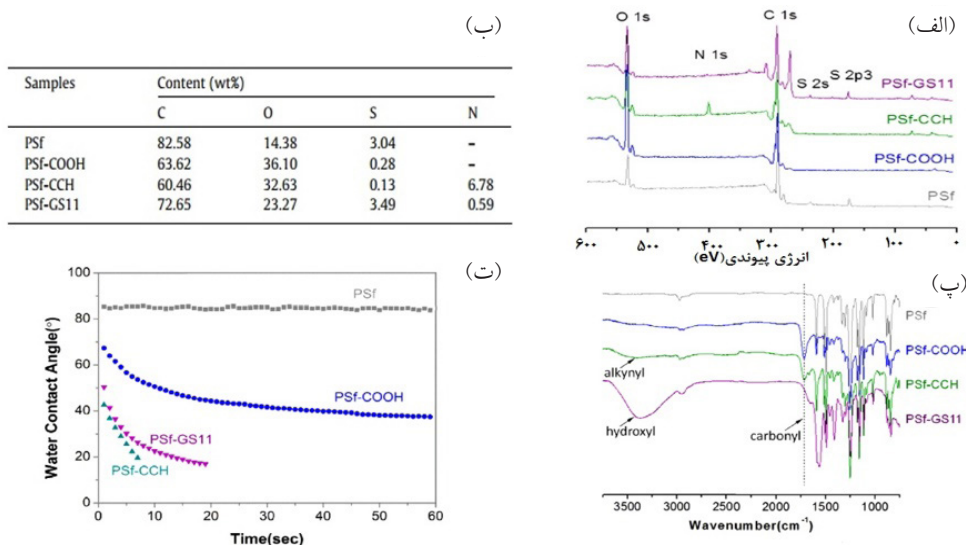
۴-۲-۱ جذب LDL از پلاسمای خون از طریق گلیکوزیله کردن سطح غشای پلی سولفون

در روش Fang و همکاران به منظور گلیکوزیله کردن آنیونی غشای پلی سولفون، اکریلیک اسید با پرتو UV به سطح غشا متصل و غشا کربوکسیله شد (PSf-COOH). در ادامه از طریق واکنش غشای کربوکسیله شده مرحله قبل با EDC/NHS، غشای آمید دار شده (PSf-CCH) به دست آمد. در نهایت با بهره گیری از روش شیمی کلیک، سطح غشای پلی سولفون، گلیکوزیله و سولفونه (PSf-GS) شد. شکل ۹ طرحواره فرایند اصلاح را نشان می دهد [۲۶].

نتایج آزمون XPS و ATR-FTIR صحت فرایند اصلاح را تأیید کرد و همان گونه که از شکل ۱۰-الف و ب مشخص شده است نتایج آزمون XPS به خوبی افزایش درصد میزان گوگرد را برای غشای اصلاح شده با هپارین تأیید می کند. همچنین نتایج آزمون ATR-FTIR (شکل ۱۰-ج) در پی ناپدید شدن قله گروه کربونیل و مشاهده قله های هیدروکسیل و گروه سولفونه صحت فرایند اصلاح را تأیید می کند. نتیجه آزمون اندازه گیری زاویه تماس به خوبی نشان می دهد که غشای اصلاح شده با هپارین



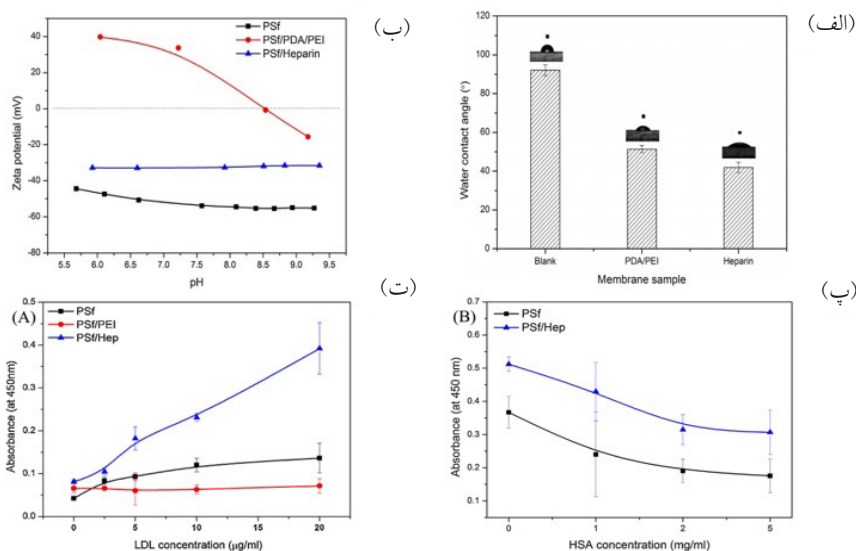
شکل ۹ طرحواره اصلاح غشای پلی سولفون [۲۶].



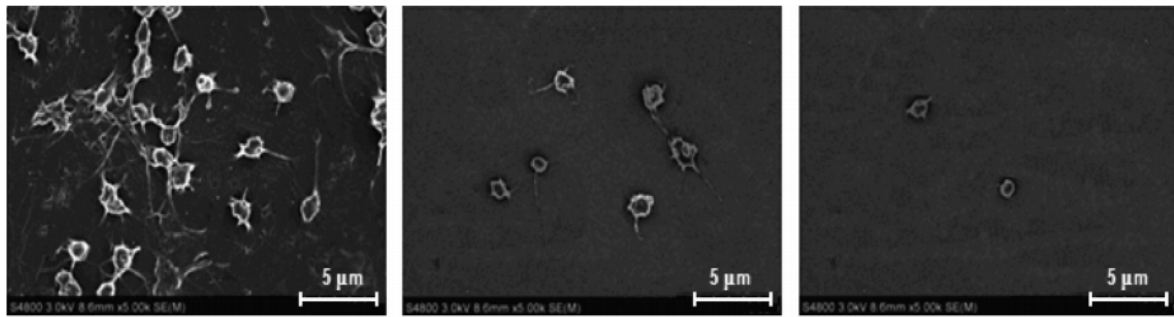
شکل ۱۰ نتایج آزمون غشاهای اصلاح شده الف و ب) نتایج آزمون XPS، پ) نتیجه آزمون FTIR و ت) نتیجه آزمون زاویه تماس [۲۶].

LDL مربوط به غشای پلی سولفون هپارینه شده است. همچنین نکته قابل توجه در این مطالعه این بوده است که با افزایش میزان غلظت LDL در خوراک مورد نظر، قابلیت غشای هپارینه شده برای جذب LDL بیشتر بوده است. همچنین عملکرد رقابتی غشا هنگامی که در خوراک مورد نظر از ترکیب LDL و آلبومین انسانی (HSA) استفاده شده مورد بررسی قرار گرفت و

اصلاح با پلی دیامین و پلی اترامین تغییر کرد و در ادامه پس از هپارینه کردن غشا، میزان بارالکتریکی به منفی ۳۳ میلی ولت کاهش پیدا کرد که از این طریق صحت فرایند هپارینه کردن غشای پلی سولفون تأیید شد. همچنین در شکل ۱۱ نتایج عملکرد غشا در جذب LDL نشان داده شده است. همان گونه که از شکل ۱۱-ج مشخص شده است، بالاترین میزان جذب



شکل ۱۱ نتایج آزمون های الف) آبدوستی ب) پتانسیل زتا پ) جذب LDL در غلظت های متغییر پروتئین آلبومین ت) جذب LDL در غلظت های متغییر LDL بر روی غشای پلی سولفون (PSf)، پلی سولفون اصلاح شده با پلی دیامین و پلی اتیلن ایمین (PSf/PDA/PEI) و پلی سولفون هپارینه شده (PSf/Heparin) [۲۷].



شکل ۱۲ نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از چسبندگی پلاکت بر روی نمونه‌های پلی‌سولفون و پلی‌سولفون اصلاح‌شده با آکریل‌آمید و پلی‌سولفون اصلاح‌شده با سدیم‌آلژینات‌سولفات [۲۸].

به‌طورکلی پنج حالت برای فعال شدن پلاکت در نظر گرفته می‌شود (شکل ۱۳). در بهترین حالت پلاکت در حالت گرد (R) و کروی قرار دارد و فرایند فعال شدن به‌ترتیب با شاخه‌دار شدن (D)، شاخه‌دار پراکنده (SD)، در حال پخش (S) و پخش کامل (FS) پیش می‌رود که در بحث خون‌سازگاری، حالت اخیر بدترین حالت ممکن است که گویای فعال شدن پلاکت و انعقاد خون است [۳ و ۲۹].

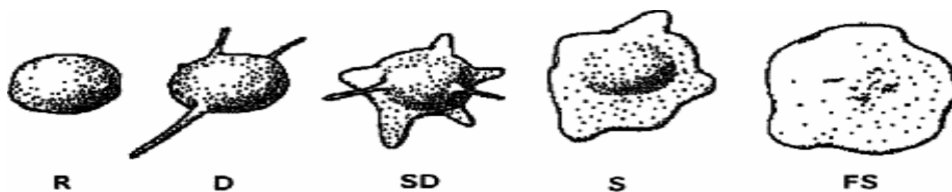
۶ نتیجه‌گیری

با توجه به آمار بالای مرگ‌ومیر ناشی از بیماری‌های قلبی و عروقی که عمدتاً به‌دلیل بیماری‌های تصلب شرایین و عروق کرونری است که آن هم اغلب به دلیل تجمع لیپوپروتئین‌هایی از قبیل LDL در جداره عروق به وجود می‌آید، تلاش در جهت به حداقل رساندن این معضل بزرگ بسیار پراهمیت است. همان‌طور که در متن اشاره شد، روش‌های جداسازی LDL از خون بر مبنای صافش و جذب است. اخیراً فرایندهای غشایی بر پایه پلیمرهایی چون پلی‌سولفون و پلی‌اتر سولفون مورد توجه فرایندهای جداسازی LDL نیز قرار گرفته‌اند. این پلیمرها پیش از این در بخش‌های دیالیز و هموفریوژن به کار برده می‌شده‌اند. در رویکرد جذب، با ساخت غشاهای جاذب از طریق اصلاح سطح غشا، در راستای جداسازی LDL گام برداشته می‌شود. با

مشخص شد اگرچه با افزایش میزان پروتئین آلبومین در خوراک مورد نظر، میزان جذب LDL پایین می‌آید اما همچنان غشای پلی‌سولفون هپارینه‌شده توانمندی جذب LDL بالاتری نسبت به غشای پلی‌سولفون اصلاح‌نشده دارد (شکل ۱۱-د) [۲۷].

۵ خون‌سازگاری غشا

فاکتور دیگری که در جداسازی LDL به کمک فرایندهای غشایی مورد اهمیت است، بحث خون‌سازگاری غشای مربوطه است. آزمون‌های خون‌سازگاری متنوعی از جمله اندازه‌گیری زمان ترومبین (PT)، زمان نسبی ترومبوپلاستین (PPT)، چسبندگی پلاکت و فعالیت کالیکرئین وجود دارند. چسبندگی پلاکت از معمول‌ترین روش‌ها در بررسی خون‌سازگاری غشای پلیمری محسوب می‌شود. به‌عنوان مثال در تحقیق اخیر که اصلاح سطح غشای پلی‌سولفون به کمک سدیم‌آلژینات‌سولفات صورت پذیرفت، بررسی چسبندگی پلاکت توسط SEM مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشخص است نمونه پلی‌سولفون اصلاح‌نشده بیشترین میزان چسبندگی پلاکت و فعال شدن آن را دارد و غشای اصلاح‌شده با سدیم‌آلژینات سولفات با چسبندگی و فعالیت پلاکت بسیار کمتری مواجه شده است. از بررسی مورفولوژی پلاکت‌ها می‌توان به فعالیت آن‌ها پی برد.



شکل ۱۳ مراحل فعال شدن پلاکت در مسیر انعقاد [۳ و ۲۹].

تشکر و قدردانی

این اثر تحت حمایت مادی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) برگرفته از طرح شماره «۴۰۰۱۲۴۴» انجام شده است.

توجه به کارا بودن جداسازی LDL به خصوص برای بیمارانی که از کلسترول بالای ارثی رنج می برند، توسعه فرایندهای ساده تر و کارا تر از ضروریات فرایند جداسازی LDL محسوب می شود.

مراجع

1. Cai A., Li L., Zhang Y., Mo Y., Mai W., and Zhou Y., Lipoprotein (a): A Promising Marker for Residual Cardiovascular Risk Assessment, *Diseases Markers*, 35, 551-559, **2013**.
2. National Institute of Health, <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/blood.html>, Available in September **2021**.
3. Dehghan R. and Koosha M., Specification of Polyurethane as Prosthetic Heart Valve, *Polymerization*, 5, 48-60, **2015**.
4. Marinetti G.V., Disorders of Lipid Metabolism, New York, *Springer Science & Business Media*, 89-95, **2012**.
5. De Castro-Orós I., Pocoví M., and Civeira F., The Genetic Basis of Familial Hypercholesterolemia: Inheritance, Linkage, and Mutations, *The Application of Clinical Genetics*, 3, 53-54, **2010**.
6. Yang C. Y., Chen S. H., Gianturco S. H., Bradley W. A., Sparrow J. T., Tanimura M., Li W. H., Sparrow D. A., Deloof H., Rosseneu M., and Lee F.S., Sequence, Structure, Receptor-Binding Domains and Internal Repeats of Human Apolipoprotein B-100, *Nature*, 323, 738-742, **1986**.
7. Fox K.M., Gandhi S.K., Bullano M.F., Ohsfeldt R.L., and Davidson M.H., Low-Density Lipoprotein Levels and Dyslipidemia Treatment in Patients Diagnosed with Atherosclerosis, *In Circulation*, 117, E425-E426, **2008**.
8. Huang X.J., Guduru D., Xu Z.K., Vienken J., and Groth T., Immobilization of Heparin on Polysulfone Surface for Selective Adsorption of Low-Density Lipoprotein (LDL), *Acta Biomaterialia*, 6, 1099-1106, **2010**.
9. Duell P.B., Low-Density Lipoprotein (LDL) Apheresis, Dyslipidemias, New York, Humana Press, **2015**.
10. Hudgins L.C., Gordon B.R., Parker T.S., Saal S.D., Levine D.M., and Rubin A.L., LDL Apheresis: An effective and Safe Treatment for Refractory hypercholesterolemia, *Cardiovascular Drug Reviews*, 20, 271-280, **2002**.
11. Encyclopedia Britannica, Low density lipoprotein physiology, <https://www.britannica.com/science/low-density-lipoprotein>, Available in June, **2021**.
12. Orlova E.V., Sherman M.B., Chiu W., Mowri H., Smith L.C., and Gotto A.M., Three-Dimensional Structure of Low Density Lipoproteins by Electron Cryomicroscopy, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96, 8420-8425, **1999**.
13. Moffatt R.J. and Stamford B., Lipid Metabolism and Health. CRC Press, **2005**.
14. Camacho P., Clinical Endocrinology and Metabolism, Manson publishing, Maywood Illions, USA , 171-173, **2011**.
15. Harisa G.I., and Alanazi F.K., Low Density Lipoprotein Bionanoparticles: From Cholesterol Transport to Delivery of Anti-Cancer Drugs, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 22, 504-515, **2014**.
16. Bambauer R., Bambauer C., Lehmann B., Latza R., and Schiel R., LDL-Apheresis: Technical and Clinical Aspects, *The Scientific World Journal*, **2012**.
17. Selecti cure H19 Cascade Filter, www.membrana.com, Available in May, **2020**.
18. Borberg H., Results of An Open, Longitudinal Multicenter LDL-Apheresis Trial, *Transfusion Science*, 20, 83-94, **1999**.
19. Bambauer R., Schiel R., Latza R., Current Topics on Low-Density Lipoprotein Apheresis Methods, *Therapeutic Apheresis*, 5, 293-300, **2001**.
20. Seidel D., Wieland H., Ein Neues Verfahren zur Selektiven Messung und Extrakorporalen Elimination von Low-Density Lipoproteinen, *Journal of Clinical Chemistry and Clinical Biochemistry*, 20, 684. **1982**.
21. Bambauer R., Olbricht C.J., and Schoeppe E., Low-Density Lipoprotein Apheresis for Prevention and Regression of Atherosclerosis: Clinical Results, *Therapeutic Apheresis*, 1, 242-248, **1997**.
22. Bosch T., Lennertz A., Schmidt B., Fink E., Keller C., DALI Apheresis in Hyperlipidemic Patients: Biocompatibility, Efficacy, and Selectivity of Direct Adsorption of Lipoprotein from Whole Blood, *Artificial Organs*, 24, 81-90, **2000**.
23. Barzin J., Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Madaeni S.S., and Mirzadeh H., Characterization of Polyethersulfone Hemodialysis Membrane by Ultrafiltration and Atomic Force Microscopy, *Journal of Membrane Science*, 237, 77-85. **2004**.
24. Fang F., Zhu X.Y., Chen C., Li.J., Chen D.J., and Huang X.J., Anionic Glycosylated Polysulfone Membranes for the Affinity Adsorption of Low-Density Lipoprotein via Click Reactions, *Acta biomaterialia*, 49, 379-387, **2017**.
25. Wang L., Fang F., Liu Y., Li J., and Huang X., Facile Preparation of Heparinized Polysulfone Membrane Assisted by Polydopamine/Polyethyleneimine Co-deposition for Simultaneous LDL Selectivity and Biocompatibility, *Applied Surface Science*, 385, 308-317, **2016**.
26. Huang X.J., Guduru D., Xu Z.K., Vienken J., and Groth T., Blood Compatibility and Permeability of Heparin-Modified Polysulfone as Potential Membrane for Simultaneous Hemodialysis and LDL Removal, *Macromolecular Bioscience*, 11,

131-140, **2011**.

27. Li J., Huang X.J., Ji J., Lan P., Vienken J., Groth T., and Xu Z.K., Covalent Heparin Modification of a Polysulfone Flat Sheet Membrane for Selective Removal of Low-Density Lipoproteins: A Simple and Versatile Method, *Macromolecular Bioscience*, 11, 1218-1226, **2011**.

28. Wang W., Huang X.J., Cao J.D., Lan P., and Wu W., Immo-

bilization of Sodium Alginate Sulfates on Polysulfone Ultrafiltration Membranes for Selective Adsorption of Low-Density Lipoprotein, *Acta Biomaterialia*, 10, 234-243, **2014**.

29. Aksoy E.A., Synthesis and Surface Modification Studies of Biomedical Polyurethanes to Improve Long-term Biocompatibility, Ph.D Thesis, Middle East Technical University, **2008**.

واژه‌های کلیدی:

چندسازه‌ها،
مواد پلیمری میزبان،
پلی‌اکسومتالات،
اصلاح ابر مولکولی،
پلی‌اکسومتالات محصور شده
در سورفکتانت

چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر مروری بر روش‌های سنتز و خواص آن‌ها

مرضیه کاویان^۱، میلاد غنی^{۱*}، جهانبخش رئوف^۲

^۱ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

^۲ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، آزمایشگاه تحقیقاتی

الکتروشیمی تجزیه‌ای

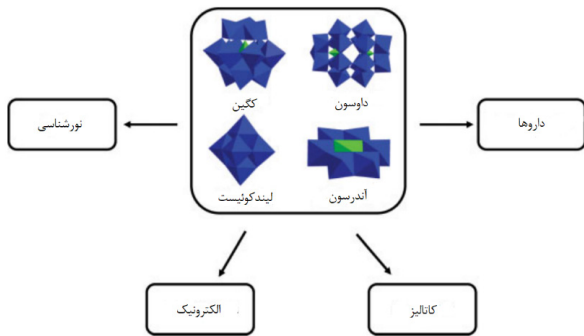
چکیده ...

در این مقاله به بررسی اجمالی روش ساخت و خواص چندسازه‌های حاوی پلی‌اکسومتالات/پلیمر پرداخته شده است. پلی‌اکسومتالات‌ها (POM)، خوشه‌های گسسته، مولکولی، حاوی اکسید فلز و دارای اندازه‌های مختلف، از یک تا چند نانومتر هستند که توپولوژی‌های مختلف و خواص شیمیایی و الکترونیکی متنوعی را نشان می‌دهند. پلی‌اکسومتالات‌ها، اسیدیته زیادی دارند. بنابراین می‌توانند کاتالیزورهای اسیدی کارآمدی برای واکنش‌های خاص مانند استری شدن، آب‌کافت، آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس و پلیمری شدن بازکننده حلقه تتراهیدروفوران باشند. ادغام اجزای معدنی با ماتریس‌های پلیمری، باعث می‌شود خواص فاز معدنی با پلیمرها ترکیب شده و عملکردهای جدیدی ایجاد شود. از توده‌های ساختمانی میکرومتری معدنی، برای تقویت مقاومت مکانیکی، بهبود پایداری حرارتی و شیمیایی و بهبود عملکرد مواد پلیمری استفاده شده است. با توسعه سریع فناوری نانو از پلیمرها همچنین می‌توانند به‌عنوان بستری برای تثبیت نانوساختارها استفاده شود. در نهایت چندسازه‌های حاصل، به‌طور هم‌زمان، ویژگی‌های نانوساختارها و بسترهای پلیمری را خواهند داشت. روش‌هایی از جمله ترکیب فیزیکی، جذب الکترواستاتیکی، پیوند کووالانسی و اصلاح ابرمولکولی، روش‌های اصلی برای ترکیب پلی‌اکسومتالات در ماتریس‌های پلیمری آلی یا معدنی (به‌عنوان مثال سیلیس) هستند. چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر دارای ویژگی‌های مختلف از جمله ویژگی‌های نوری، الکترونیکی یا کاتالیزوری منحصربه‌فرد پلی‌اکسومتالات و قابلیت پردازش و پایداری مطلوب ماتریس‌های پلیمری هستند. چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر می‌توانند در ابزار نوری، الکترونیک، زیست‌شناسی، پزشکی و کاتالیز کاربرد داشته باشند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه



شکل ۱ توپولوژی‌های مختلف و کاربردهای پلی‌اکسومتالات.

فعل‌وانفعالات کئوردیناسیون در خود جای دهند که در نتیجه POM های دارای ویژگی‌های مغناطیسی، لومینسانس یا حتی دیگر ویژگی‌های منحصر به فرد به وجود می‌آیند. با این حال POM ها، به‌عنوان نوعی ترکیب معدنی دارای انرژی شبکه بلوری بالا و حلالیت کم در حلال‌های آلی هستند و از نظر علم مواد، غیرقابل اصلاح در نظر گرفته می‌شوند. کاربرد POM ها به دلیل اصلاح ضعیف آن‌ها، به‌طور جدی محدود شده است [۶]. پلیمرها گزینه‌های مناسبی به‌عنوان بستر برای تثبیت POM و نمایش عملکرد آن‌ها هستند. چندسازه‌های حاصل که دارای ویژگی‌های منحصر به فرد POM ها و مزایای پلیمرها هستند از طریق ترکیب صحیح POM ها با ماتریس‌های پلیمری می‌توانند کاربرد وسیعی پیدا کنند.

در این بررسی پیشرفت‌ها در روش‌های ساخت و ویژگی‌های چندسازه‌های پلی‌اکسومتالات/پلیمر بررسی شده است. بسترهای پلیمری که برای تثبیت POM ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، به دو نوع آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. پلیمرهای آلی شامل پلیمرهای محلول در آب، پلیمرهای رسانا، پلیمرهای توده‌ای و پلی‌الکترولیت‌ها هستند. پلیمرهای معدنی عمدتاً مواد سیلیسی از جمله سیلیس بی‌شکل، غربال‌های مولکولی سیلیسی و غیره هستند که از پلیمری شدن معدنی پیش‌سازهای سل-ژل ساخته شده‌اند. POM ها با استفاده از روش‌ها و برهم‌کنش‌های مختلف در ماتریس‌های پلیمری مختلف گنجانده شده‌اند و هر کدام ویژگی‌ها و مزایای خاص خود را دارند. اثرات هم‌افزایی بین POM ها و ماتریس‌های پلیمری باعث می‌شود که چندسازه‌های حاصل در زمینه‌های لومینسانس، فتوکرومیک و الکتروکرومیک و همچنین زمینه‌های الکترونیکی و کاتالیز قابل استفاده باشند. ساختارهای مختلف پلی‌اکسومتالات‌ها به همراه کاربردهای گسترده آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

مواد پلیمری آلی و معدنی به دلیل ویژگی‌های مختلف و قابلیت اصلاح و استفاده آسان، توجه زیادی در تحقیقات بنیادی و کاربردهای عملی به خود جلب کرده‌اند. پلیمرها اغلب به دلیل روش تولید آسان و مقرون به صرفه، وزن کم و قابلیت شکل‌پذیری به‌عنوان مواد میزبان استفاده می‌شوند [۳-۱]. ادغام اجزای معدنی با ماتریس‌های پلیمری باعث می‌شود خواص فاز معدنی با پلیمرها ترکیب شده، عملکردهای جدیدی ایجاد شود. از توده‌های ساختمانی میکرومتری معدنی برای تقویت مقاومت مکانیکی، بهبود پایداری حرارتی و شیمیایی و بهبود عملکرد مواد پلیمری استفاده شده است. با این حال شفافیت نوری چندسازه‌های به دست آمده به دلیل پراکندگی نور قابل توجهی که توسط مواد افزودنی ایجاد می‌شود همیشه ضعیف است [۳]. با توسعه سریع فناوری نانو پلیمرها همچنین می‌توانند به‌عنوان بستری برای تثبیت نانوساختارها استفاده شوند که در نهایت چندسازه‌های حاصل، به‌طور هم‌زمان، ویژگی‌های نانوساختارها و بسترهای پلیمری را خواهند داشت [۲]. علاوه بر آن اجزای معدنی باردار باعث افزایش قدرت و بهبود عملکرد بسترهای پلیمری می‌شوند. از سوی دیگر چندسازه‌ها شکل‌پذیری و دیگر قابلیت‌های بسترهای پلیمری را حفظ می‌کنند که برای کاربردهای عملی مناسب هستند. چندسازه‌ها با چنین ویژگی‌های منحصر به فردی می‌توانند در زمینه‌های نوری، الکترونیکی، مغناطیسی و کاتالیزوری کاربرد داشته باشند.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده، پلی‌اکسومتالات‌ها (POM) خوشه‌های گسسته، مولکولی، حاوی اکسید فلز و دارای اندازه‌های مختلف از یک تا چند نانومتر هستند که توپولوژی‌های مختلف و خواص شیمیایی و الکترونیکی متنوعی را نشان می‌دهند [۵، ۴]. پلی‌اکسومتالات‌ها اسیدیتیه زیادی دارند. بنابراین می‌توانند کاتالیزورهای اسیدی کارآمدی برای واکنش‌های خاص مانند استری شدن، آب‌کافت، آلکیل‌دار کردن فریدل-کرافتس و پلیمری شدن بازکننده حلقه تتراهیدروفوران باشند. از آن‌جا که POM ها در شرایط ملایم، واکنش‌های اکسایش-کاهش چندالکترونی سریع و برگشت‌پذیر را نشان می‌دهند، همچنین می‌توانند به‌عنوان کاتالیزور اکسایش الکل‌ها و سولفیدها و اپوکسیداسیون الفین‌ها مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این POM ها به دلیل واکنش‌های اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر تحت تابش اشعه فرابنفش یا میدان‌های الکترونیکی، به‌عنوان کلیدهای نوری، حافظه یا سایر دستگاه‌های الکترونیکی استفاده می‌شوند. مواضع خالی برخی از POM ها می‌توانند عناصر گذار یا عناصر خاکی کمیاب را از طریق

۲ ادغام POMها با پلیمرهای آلی

پلیمرهای آلی به دلیل پایداری بالا و شکل‌پذیری فوق‌العاده به راحتی پردازش می‌شوند، شکل می‌گیرند و به عنوان بستر برای تثبیت POMها مناسب هستند. برای مثال، برخی از انواع پلیمرهای شفاف، مانند پلی (متیل متاکریلات) (PMMA)، برای نمایش خواص نوری POMها و برخی از انواع پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین برای نمایش خواص الکتریکی POMها استفاده می‌شوند. لاتکس‌ها یا کپسول‌های پلیمری که به تازگی در مقیاس زیر میکرومتر یا نانومتر توسعه یافته‌اند نیز می‌توانند به عنوان بستری برای تثبیت POMها استفاده شوند. این مواد ممکن است در پوشش‌ها، داروها و زیست‌شناسی کاربرد داشته باشند. چندین روش معمولی برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمرهای آلی توسعه یافته است که در شکل ۲ خلاصه شده است. در ادامه به بررسی این روش‌ها خواهیم پرداخت.

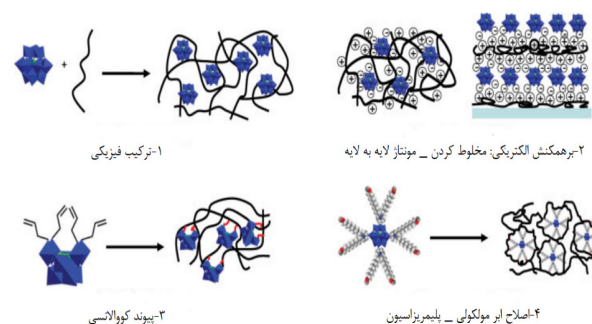
۲-۱ ترکیب فیزیکی

ترکیب فیزیکی، روشی مناسب برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر است. در این روش برخی از پلیمرهای محلول در آب مانند پلی (وینیل الکل) (PVA)، پلی آکریل آمید و پلی (وینیل پیرولیدون)، اغلب به عنوان بستر برای ساختن چندسازه‌های POM/پلیمر استفاده می‌شوند. از طریق مخلوط کردن POMها با پلیمرها در آب محلولی همگن به دست می‌آید که می‌تواند برای تهیه فیلم‌های کامپوزیتی با غوطه‌وری ساده یا روش‌های پوشش‌دهی دورانی استفاده شود. گزارش شده است که $[PMoA]^{3-}(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ می‌تواند به طور یکنواخت در محلول آبی پلی (اتیلن گلیکول) پراکنده شود و از محلول همگن حاصل با روش غوطه‌وری در لایه‌های مختلف فیلم‌های کامپوزیتی تهیه شود. PMoA در این نوع فیلم‌ها از ویژگی‌های فوتوکرومیک [۷] و احیاکنندگی [۸] برخوردار است. اخیراً وانگ و همکاران،

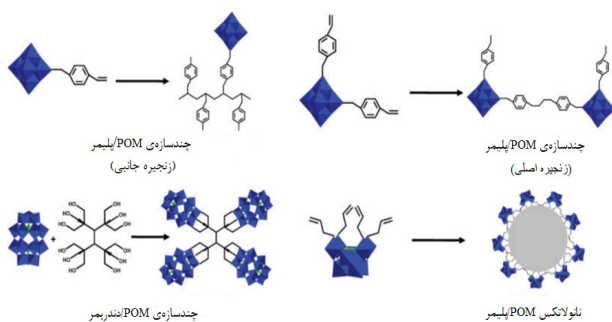
گزارش کرده‌اند که فیلم‌های شفاف و انعطاف‌پذیر آگارز جفت‌شده با $[Eu(SiW_{10}MoO_{39})_2]^{13-}$ با استفاده از روش ترکیب فیزیکی ساخته شده‌اند [۹]. می‌توان الیاف POM/پلیمر را در مقیاس کمتر از میکرومتر یا نانومتر با استفاده از محلول همگن حاوی POM و پلیمرهای محلول در آب با استفاده از روش الکترو ریسنجی تهیه کرد. الیاف لومینسانس متشکل از PVA و Eu^{3+} دارای POM با موفقیت با استفاده از این روش تولید می‌شوند که ممکن است در دستگاه‌های نمایش نوری کاربرد داشته باشند [۱۰]. همچنین به دلیل اسیدیته قوی POMها، معمولاً پیوند هیدروژنی اضافی یا فعل و انفعالات الکترواستاتیکی بین POMها و بسترهای پلیمری وجود دارد و این برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در تثبیت چندسازه‌ها ایجاد می‌کنند. اصلاح با سطح فعال‌ها روشی موثر برای بهبود خواص سطحی POMها است [۱۱]. POMها را می‌توان با سطح فعال‌های کاتیونی که دارای زنجیرهای آلکیل بلند هستند از طریق فعل و انفعالات الکترواستاتیکی جایگزین کرد. کمپلکس‌های POM محصورشده با سطح فعال (SEP) که دارای پوسته‌های آب‌گریز هستند می‌توانند به طور مساوی در حلال‌های آلی پراکنده شوند [۱۲]. کمپلکس‌های SEP را می‌توان مستقیماً در محلول کلروفرم پلی‌استایرن (PS) مخلوط کرد. روش دیگر برای ساختن چندسازه‌های POM/پلیمر، پلیمری شدن درجا است [۱۳]. POM می‌تواند به طور یکنواخت در مونومرهای قطبی پراکنده شود و پس از پلیمری شدن‌های درجا، چندسازه‌های POM/پلیمر تولید شوند. POMها به عنوان خوشه‌های معدنی، در مونومرهای غیر قطبی محلول نیستند و روش پلیمری شدن درجا در این موارد کاربرد ندارد. در یکی از این کاربردها پس از کپسوله کردن $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ توسط N-N، دی اکتا دیسیل دی‌متیل آمونیوم، SEPهای فتولومینسانس بسیار موثری تولید می‌شوند که پوسته‌های آب‌گریز با زنجیرهای آلکیل دارند. این SEPها در مونومرهای متیل متاکریلات محلول هستند و پس از پلیمری شدن رادیکالی درجا می‌توان چندسازه‌های POM/PMMA درخشان به دست آورد [۱۴]. ترکیب فیزیکی روش مناسبی برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر است. با این حال به دلیل عدم تثبیت بین POMها و بسترهای پلیمری، پایداری چندسازه‌ها کم است. اغلب بین POMها و بسترهای پلیمری جداسازی فاز رخ می‌دهد که تأثیر جدی بر عملکرد دارد و کاربردهای چندسازه‌ها را محدود می‌کند.

۲-۲ فعل و انفعالات الکترواستاتیکی

برای غلبه بر محدودیت‌های بیان‌شده و اطمینان از پایداری مواد POM/پلیمر، POMها از طریق فعل و انفعالات الکترواستاتیکی



شکل ۲ چهار روش اصلی برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر (LBL، لایه‌به‌لایه).



شکل ۳ چهار روش اصلی معمولی برای ساخت چندسازه‌های POM/ پلیمر با پیوندهای کووالانسی.

پایداری چندسازه‌ها به دلیل برقراری پیوند کووالانسی بهبود می‌یابد. علاوه بر این، به دلیل انتقال بار از طریق پیوند بین POMها و زنجیره‌های پلیمری مزدوج می‌توان با تنظیم ترکیبات شیمیایی زنجیره‌های جانبی متصل به POM، فتولومینسانس پلیمر را تنظیم کرد. چندسازه‌های POM/پلیمر رفتار فتولولتائیک عالی از خود نشان می‌دهند که باعث می‌شود این فیلم‌ها قابلیت استفاده در الکترونیک مولکولی و فوتونیک را داشته باشند. POMها را می‌توان از طریق پیوند کووالانسی نیز وارد نانوذرات پلیمری کرد. مایر و همکاران، مراکتوسیلوکسان‌ها را بر روی سطح یکنواخت $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ نوع داوسون، پیوند زده‌اند و مشتقات POMهایی را به دست آورده‌اند، که دارای گروه‌های تیول به‌عنوان زنجیره جانبی هستند [۱۷]. اگرچه ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر از طریق پیوند کووالانسی موفقیت‌آمیز بوده است، اما این روش دارای محدودیت‌های ذاتی است. مشتقات POM دارای قابلیت پلیمری شدن که در این روش استفاده شده‌اند، همه از اصلاح POMها نشأت گرفته‌اند. اما POMهایی که می‌توانند بیشتر اصلاح شوند (معمولاً هگزامولیبدات‌ها)، تنها بخش کوچکی از خانواده POMها هستند. این روش برای اکثر POMهای متداول، به‌ویژه برای آن‌هایی که خواص منحصر به فرد دارند اما اصلاح نشده‌اند قابل استفاده نیست. بنابراین روش کلی برای ساخت چندسازه‌های معمولی مبتنی بر POM هنوز مورد نیاز است.

۲-۴ اصلاحات ابر مولکولی و پلیمری شدن درجا

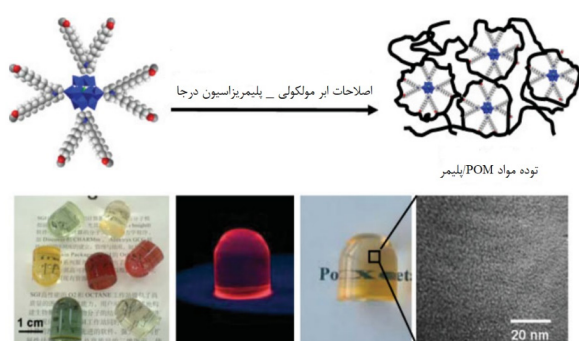
برای دستیابی به چندسازه‌های پایدار حاوی POMهای متداول، روش ساختی عمومی توسعه یافته است که در آن اصلاحات ابر مولکولی با کوپلیمری شدن درجا ترکیب می‌شود. از طریق محصور کردن POM با سطح فعال‌های کاتیونی که گروه‌های غیر

به بسترهای پلیمری متصل می‌شوند. به‌عنوان مثال برخی از پلی‌الکترولیت‌های دارای بار مثبت در آب محلول هستند و می‌توانند از طریق تبادل یون با POMها کمپلکس‌های ابر مولکولی تشکیل دهند. POMها با پلی‌اتیلن‌ایمین از طریق فعل‌و‌انفعالات الکترواستاتیکی ترکیب می‌شوند و حوزه‌های آب‌گریز فراهم شده توسط پلی‌الکترولیت‌ها باعث افزایش سازگاری بین بستر آلی و مرکز کاتالیزوری POM می‌شوند. بنابراین فعالیت کاتالیزورها به‌طور موثر ارتقا می‌یابد. POMها را به‌عنوان نوعی خوشه آنیونی می‌توان با استفاده از فن لایه‌به‌لایه (LBL) با پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی ترکیب کرد [۱۵]. قرار گیری لایه‌به‌لایه POMها و پلی‌الکترولیت‌ها علاوه بر سطوح مسطح روی سطح قالب‌های کروی نیز تحقق یافته است. بنابراین ریزکپسول‌هایی با پوسته‌های ترکیبی حاوی POM و پلیمرها را می‌توان پس از حذف الگوها به دست آورد. انواع مختلفی از POMهایی که دارای ویژگی‌های منحصر به فرد هستند را می‌توان به ریزکپسول‌ها وارد کرد. ریزکپسول‌های حاصل، با خواص لومینسانس یا کاهنده می‌توانند در زمینه‌های پزشکی و زیستی کارایی داشته باشند.

۲-۳ پیوند کووالانسی

اگرچه چندسازه‌های POM/پلیمر نسبتاً پایداری از طریق فعل‌و‌انفعالات الکترواستاتیکی به دست می‌آیند، اما این روش فقط برای بسترهای پلی‌الکترولیت کاربرد دارد. این روش برای پلیمرهای بدون بار اما دارای خواص منحصر به فرد نوری و رسانایی کاربرد ندارد. پیوند کووالانسی روشی مهم برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر است. چندسازه‌های حاصل از این روش، استحکام و پایداری نسبتاً بالایی دارند که برای کاربردهای عملی مناسب است. چندین نوع POM را می‌توان با مولکول‌های آلی به‌صورت کووالانسی اصلاح کرد و همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، مشتقات مربوط دارای گروه‌های عاملی اشباع نشده هستند. از آنجا که گروه‌های عاملی قابل تنظیم هستند، مشتقات POM را می‌توان درون بسترهای مختلف پلیمری از طریق کوپلیمری شدن با مونومرهای مختلف به‌صورت کووالانسی متصل کرد.

ماتا و همکاران، واکنش ایمیدی شدن موفق بین اکسیژن پایانی $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ لیندکوئیست و $Ph_3P=NC_6H_4CH=CH_2$ را گزارش کرده‌اند [۱۶]. پیوند دوگانه اشباع نشده موجود در کمپلکس استایریل‌ایمیدوهگزامولیبدات، باعث می‌شود تا مشتق POM به‌عنوان زنجیره در کامپوزیت PS از طریق کوپلیمری شدن معمولی ناشی از رادیکال‌های آزاد قرار گیرد. در این روش



شکل ۴ روش‌های جدید ترکیبی از اصلاحات ابر مولکولی و پلیمری شدن درجا برای ساخت توده مواد POM/پلیمر آلی [۱۴ و ۱۸].

و کاتالیزوری POMها مطلوب بوده، به‌عنوان ماتریس برای مواد مبتنی بر POM گزینه‌های مناسبی هستند. روش ملایم و مناسب برای سنتز چنین موادی، پلیمری شدن به روش سل-ژل با استفاده از تتراآلکیل ارتوسیلیکات (عمدتاً تترااتیل ارتوسیلیکات، TEOS) است. از طریق ترکیب مناسب POMها در ماتریس‌های سیلیسی چندسازه‌هایی حاصل می‌شود که دارای ویژگی‌های منحصر به فرد POMها و قابلیت پردازش مواد سل-ژل هستند و می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای در ابزار نوری، برقی و کاتالیز داشته باشند.

۳-۱ ترکیب فیزیکی

POMها را می‌توان مستقیماً از طریق روش اشباع‌سازی با رطوبت به ماتریس‌های سیلیس متخلخل وارد کرد [۱۹]. در روش معمولی، POMها به تعلیقی (Suspension) سیلیس متخلخل اضافه می‌شوند. مخلوطها در دمای نسبتاً بالا برای مدت معینی هم زده می‌شوند و سپس حلال‌ها تبخیر می‌شوند. POMها از نظر فیزیکی درون منافذ ماتریس سیلیس جذب می‌شوند و چندسازه‌های POM/سیلیس به دست می‌آیند. فعالیت کاتالیزوری اکسیدکنندگی عالی POMها در چندسازه‌ها که در اکسایش الکل‌ها [۲۰] و آلدیدها [۲۱] و آلکن‌ها [۲۲] به خوبی عمل می‌کنند، حفظ می‌شود. در روشی دیگر، POMها از نظر فیزیکی با پیش‌سازهای سل-ژل مانند TEOS ترکیب می‌شوند، و پس از پلیمری شدن سل-ژل، POMها در چندسازه‌های به دست آمده قرار داده می‌شوند [۲۳]. حلالیت POMهای متداول معمولاً در الکل‌ها که به‌عنوان حلال فرایند سل-ژل استفاده می‌شوند، بسیار کم است. گرین و همکاران، برای غلبه بر این نقص، از اسیدهای آمینه برای اصلاح $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ استفاده کردند. مشاهده شد که کمپلکس به دست آمده به خوبی در الکل حل می‌شود [۲۴]. به نظر می‌رسد که کمپلکس‌های POM به دلیل

اشباع دارند، می‌توان SEPهایی که دارای قابلیت پلیمری شدن هستند را به راحتی به دست آورد. این SEPها در مونومرهای آب‌گریز محلول هستند. شیوه تهیه به این صورت است که ابتدا، کوپلیمری شدن درجا صورت گرفته، سپس، خوشه‌های SEP به صورت کووالانسی به ماتریس پلیمری متصل می‌شوند. به‌عنوان مثال، همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، چندسازه‌ی $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}/PMMA$ با شفافیت و درخشندگی بالا، با استفاده از این روش می‌تواند با موفقیت ساخته شوند [۱۴]. توزیع یکنواخت SEP در ماتریس‌های پلیمری و پیوندهای کووالانسی قوی، موجب می‌شود چندسازه‌ی حاصل شفافیت و پایداری نسبتاً بالایی را به مدت حداقل سه سال از خود نشان دهد. خواص فوتوفیزیکی POM در چندسازه نیز به‌طور کامل مورد بررسی قرار گرفته است و می‌توان نتیجه گرفت که POMها بازده کوانتومی نسبتاً بالایی را در ماتریس PMMA نشان می‌دهند که مشابه بازده در حالت جامد اولیه خود است. POMهای معدنی باعث پردازش عالی ماتریس PMMA نمی‌شوند. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در چندسازه‌های POM/PMMA شبیه به PMMA خالص است؛ حتی زمانی که محتوای SEPها به ۱۰ درصد وزنی برسد. این امر باعث می‌شود چندسازه‌ها به آسانی ماشین‌کاری شده، برای نیازهای مختلف شکل بگیرند. SEPهای دارای قابلیت پلیمری شدن بر اساس فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی ساخته می‌شوند. بنابراین می‌توان با استفاده از این مسیر POMهایی با عملکردهای مختلف را درون ماتریس‌های پلیمری قرار داد. SEPهای دارای قابلیت پلیمری شدن با رنگ‌های متنوع، به‌عنوان رنگ‌دانه، برای ساختن چندسازه‌های POM/پلیمر پایدار، شفاف و رنگی با موفقیت استفاده می‌شوند (شکل ۴). این مواد ممکن است کاربردهای بالقوه‌ای در دستگاه‌های نوری و در محیط‌های مختلف داشته باشند [۱۸].

رنگدانه‌های دارای قابلیت پلیمری شدن در اندازه نانومتری مبتنی بر SEPها، مزایایی را در مقایسه با رنگدانه‌های سنتی ارائه می‌دهند. آن‌ها به «هیبرید مولکولی» واقعی با پیوند کووالانسی قوی دست می‌یابند که به‌طور موثر از جداسازی فازی که در چندسازه‌های آلی/معدنی معمول اتفاق می‌افتد جلوگیری می‌کند. به دلیل اندازه نانومتری SEPها، پراکندگی نوری ایجاد نمی‌شود و چندسازه‌ها در ناحیه مرئی کاملاً شفاف هستند.

۳ ادغام POMها در پلیمرهای معدنی

سرامیک‌ها و شیشه‌های سیلیس معدنی، شفافیت بالا و ساختارهای متخلخل دارند که برای نمایش خواص لومینسانس

۳-۴ اصلاحات ابر مولکولی و تراکم درجا

برای ساخت چندسازه‌های بدون شکل POM/سیلیس با عملکردهای مختلف، رویکردی جدید با ادغام اصلاحات ابرمولکولی در POMها و تراکم درجای سل-ژل ایجاد شده است. پس از محصور کردن POM دارای Eu^{3+} ($[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$) با دی (۱۱- هیدروکسی آندسیل) دی‌متیل‌آمونیم برماید، SEP با درخشانی با گروه‌های هیدروکسیل به دست می‌آید. این SEPها در سامانه حلال که مخلوطی از اتانول و آب یون‌زدوده است محلول هستند. پس از تراکم درجای سل-ژل با TEOS اولیه، SEPها به صورت کووالانسی در ماتریس سیلیس قرار می‌گیرند. این چندسازه‌های POM/سیلیس بسیار شفاف و درخشان را می‌توان همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است به آسانی تهیه کرد [۲۹]. SEPها در ماتریس سیلیس حتی زمانی که مقدار وزن به ۵۰٪ برسد، تقریباً یکپارچه هستند. فتولومینسانس قوی Eu^{3+} موجود در POMها در چندسازه‌ها به خوبی حفظ می‌شود، همچنین توسط زنجیره‌های آب‌گریز آلکیل سطح‌فعال‌هایی که اطراف POMها وجود دارند نیز از خوردگی اسید یا باز محافظت می‌شوند. خواص فتوفیزیکی چندسازه‌ها به طور منظم با محتوای SEPها تغییر می‌کند و بازده کوانتومی چندسازه‌ها بیشتر از ۵۲٪ است که همان مقدار بازده کوانتومی برای POMهای خالص است.

از آنجا که روش ساخت بیان‌شده برای تهیه POMهای رایج و سطح‌فعال‌های کاتیونی است، به راحتی می‌توان عملکرد چندسازه‌های POM/سیلیس را تغییر داد. $[EuP_5W_{30}O_{110}]^{12-}$ با خاصیت فتوکرومیک و کاهش‌دهنده قوی به فیلم نازک سیلیکاژل شفاف حاوی سطح‌فعال‌های آمونیم که اتم‌های هیدروژن فعال را به عنوان پل حمل می‌کنند وارد شده است (شکل ۶) [۳۰]. سطح‌فعال‌ها می‌توانند یک پروتون در اختیار POMها

عدم تثبیت، مقداری در کره‌های سیلیسی تجمع می‌یابند. ترکیب POM/سیلیس می‌تواند کاربردهای بالقوه‌ای در برچسب‌گذاری زیست‌شناسی و انتشار کنترل‌شده دارو داشته باشد.

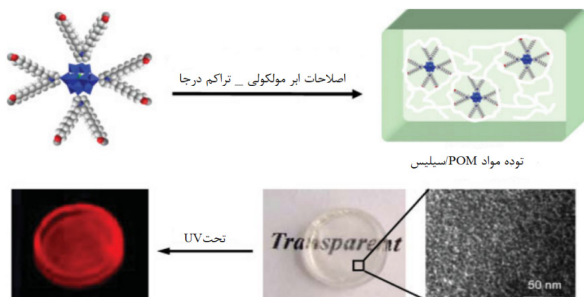
۳-۲ فعل و انفعالات الکترواستاتیکی

چندسازه‌های POM/سیلیس از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی با استفاده از آمینوآلکیل سیلوکسان‌ها نیز می‌توانند ساخته شوند. به عنوان مثال از طریق اصلاح با آمینوپروپیل سیلوکسان‌ها (APS)، ماتریس‌های سیلیس حاوی گروه‌های آمین و آمونیم به دست می‌آیند. سپس POMها توسط این گروه‌ها از طریق فعل و انفعالات الکترواستاتیکی، جذب و ثابت می‌شوند. از آنجا که فرایند ساخت بر اساس فعل و انفعالات الکترواستاتیکی انجام می‌شود در اکثر POMهای متداول قابل استفاده است و چندسازه‌های دارای ویژگی‌های الکتروشیمیایی [۲۵]، فتولومینسانس [۲۶] و کاتالیزوری [۲۷] خاص می‌توانند با استفاده از این روش به راحتی ساخته شوند. این روش، همچنین برای ساخت نانوذرات هیبریدی POM/سیلیس کاربرد دارد. فعل و انفعالات الکترواستاتیکی بین گروه‌های آمینی و POMها در شرایط عادی پایدار است و نانوذرات POM/سیلیس فعالیت کاتالیزوری نسبتاً بالایی در اکسایش هیدروکربن‌ها به الکل‌ها یا کتون‌های مربوط نشان می‌دهند.

۳-۳ پیوند کووالانسی

مشتقات POM در سامانه‌های پلیمری آلی از طریق پیوند کووالانسی به ماتریس‌های سیلیسی وارد شده‌اند [۲۸]. برخی از انواع POMها یا مولیدات‌ها موجب می‌شوند تا سیلوکسان‌های آلی با اتم‌های اکسیژن سطح پیوند کووالانسی برقرار کنند. مشتقات POM که حاوی گروه‌های سیلوکسان هستند را می‌توان از طریق چگالش با پیش‌سازه‌های سل-ژل، به صورت متقابل روی ماتریس سیلیس متصل کرد.

روش پیوند کووالانسی به دلیل پایداری بالایی که چندسازه‌های ساخته‌شده با این روش نشان داده‌اند، برتری دارد. نشان داده شده است که شستشو با حلال، تنها مقدار کمی از POMها را در شرایط سخت از چندسازه‌ها جدا می‌کند. بنابراین پایداری قابل توجهی برای مواد ایجاد می‌شود. با این حال این روش ایرادی اساسی دارد. مقادیر و انواع POMهایی که می‌توان آن‌ها را اصلاح کرد و در ماتریس‌های سیلیسی قرار داد، بسیار محدود است. این روش برای اکثر POMهای رایج با خواص منحصر به فرد اما بدون محل واکنش خالی معتبر نیست.

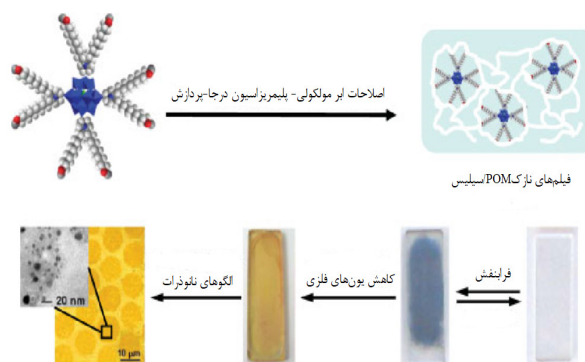


شکل ۵ روش‌های جدیدی که اصلاحات ابر مولکولی و تراکم درجا را برای ساخت توده‌ی مواد POM/سیلیس ترکیب می‌کند [۲۹].

روشی راحت و کلی برای ساخت چندسازه‌های POM/سیلیس با عملکردهای مختلف از طریق تنظیم و ادغام ویژگی‌های منحصر به فرد POMها و سورفکتانت‌ها فراهم می‌کند.

۴ جدیدترین پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه ساخت چندسازه پلی‌اکسومتالات/پلیمر

گوریپارتی و همکاران، چندسازه‌های مبتنی بر POM با درصد وزنی‌های مختلفی از نانولوله‌های کربنی (CNTs) سیلان‌دار شده و پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) را با هدف بهبود کارایی پلیمر ساخته شده توسعه دادند. در میان چندسازه‌های با درصد وزنی متفاوت از نانولوله‌های کربنی سیلان‌دار شده، چندسازه دارای ۱ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی، حداکثر بهبود استحکام و مقاومت در برابر سایش را در مقایسه با POM تنها نشان داد [۳]. کاغذ یکی از مهم‌ترین محصولات است که تا به حال در تاریخ بشر اختراع و باعث ارتقای ارتباطات روزانه و ذخیره‌سازی اطلاعات شده است. کاغذ قابل بازنویسی (RP) که می‌تواند به‌طور مکرر مورد استفاده قرار گیرد، برای حفظ محیط‌زیست و کاهش هزینه چاپ مفید است. لی و همکاران، روشی آسان برای آماده‌سازی چندسازه‌های پلی‌وینیل‌پیرولیدون/هگزاتگستیک اسید (PVP/HTA) و ساخت کاغذهای قابل بازنویسی (RP) مبتنی بر چندسازه را شرح داده‌اند که بر روی آن تصاویر با وضوح بالا می‌توانند چاپ شوند و چندین بار مورد استفاده قرار گیرند. از مزایای کاغذ قابل بازنویسی می‌توان به ساخت آسان، سادگی، کم‌هزینه بودن و دوست‌دار محیط‌زیست بودن اشاره کرد. چندسازه‌های POM/پلیمر می‌توانند برای ساخت کاغذ قابل بازنویسی ایده‌آل باشند. تهیه کاغذ قابل بازنویسی مبتنی بر POM/پلیمر را می‌توان به سایر خوشه‌های POM و پلیمرهای با عملکردهای مختلف گسترش داد [۱۷]. آرون و همکاران، سنتز نانو چندسازه‌ی CS-EuSi-POM را گزارش کردند که در آن، ابتدا یوربیم جایگزین شده $\text{Eu}(\alpha\text{-Si})\text{POM K}_4\text{H}[\text{Eu}(\alpha\text{-Si})\text{POM}]$ بیشتر $\text{W}_{11}\text{O}_{39} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ سنتز شد. سپس Eu-Si-POM بیشتر از طریق فن‌زلسازی یونی توسط پلیمر زیست‌سازگار مانند کیتوزان (CS)، محصور شد [۲۷]. چای و همکاران از برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین POM آنیونی و زنجیره‌های پلیمری کاتیونی نانوذراتی را سنتز کردند. نانو چندسازه‌های حاصل، ایده جدیدی برای طراحی پلیمرهای عامل‌دار با خواص نوری و الکتریکی جدید بهبود یافته را ارائه می‌دهند. این ذرات چندمقیاسی هستند و می‌توانند برای دارو رسانی استفاده شوند [۲۹]. چندسازه‌های آلی-معننی، دارای عملکردهای چندگانه با خواص قابل توجه هستند. ترکیب این اجزا، اختلاطی فیزیکی نیست، بلکه ترکیبی



شکل ۶ روش‌های جدید ساخت فیلم‌های POM/سیلیس [۳۰].

قرار دهند که موجب می‌شود انتقال بین حالت اولیه و کاهش یافته‌ی POMها، برگشت‌پذیر باشد. این موضوع، منجر به ایجاد فیلم هیبریدی پایدار POM/سیلیس با خواص فوتوکرومیک برگشت‌پذیر می‌شود. POMهای کاهش یافته می‌توانند یون‌های فلزی را درجا به نانوذرات کاهش دهند. فرآیند کاهش، قابل کنترل است و اندازه و محل نانوذرات فلزی را می‌توان تا حدی تنظیم کرد. فیلم‌های هیبریدی حاوی POM و نانوذرات فلزی می‌توانند به‌عنوان پوشش‌های ضدباکتریایی یا کاتالیزورهای چندمنظوره کاربرد داشته باشند.

محیط‌های نانوب‌گریز طراحی شده پیرامون POMها برای بهبود سازگاری بین POMها و مولکول‌های آلی کوچک مهم هستند. در حضور مولکول‌های آلی کوچک عملکرد کاتالیزوری POMها بسیار افزایش می‌یابد. مشخص شده است که چندسازه‌های POM/سیلیس که با استفاده از این روش به دست آمده‌اند در کاتالیز واکنش‌های اکسایش سولفید در حلال‌های قطبی به خوبی عمل می‌کنند. علت، هم‌افزایی ابر مولکولی در طول واکنش است. از یک‌سو، سولفیدهای بستر، دارای قطبیت ضعیفی هستند و وقتی در حلال قطبی (به‌عنوان مثال استونیتریل) حل می‌شوند، به دلیل برهم‌کنش‌های آب‌گریز، تمایل به جذب در محیط‌های نانو آب‌گریز زنجیره‌های آلکیل سطح فعال در کنار POMها دارند. از سوی دیگر، محصولات اکسایش سولفون با قطبیت بسیار بالاتری نسبت به سولفیدها به راحتی از مناطق آب‌گریز مواد هیبریدی آزاد شده، به سمت توده حلال حرکت می‌کنند. به نظر می‌رسد که چندسازه‌ها، در سامانه زیستی نقش آنزیم را دارند که فعالیت کاتالیزور را به حداکثر می‌رساند. علاوه بر این می‌توان SEPها را با استفاده از همان روش در نواحی زیرمیکرومتر یا نانومتر سیلیکا ترکیب کرد. این مواد می‌توانند به‌عنوان عوامل برچسب زنی زیستی یا نانوراکتورها مورد استفاده قرار گیرند. ترکیبی از اصلاحات ابر مولکولی و تراکم درجا،

گرفت. توسعه روش‌های جدید برای ساخت چندسازه‌های POM/پلیمر مورد توجه قرار گرفته است. بارگذاری POMها در ماتریس‌های پلیمری مناسب، مشکل پردازش ضعیف POMها را برطرف می‌کند. چندسازه‌های حاصل به‌طور هم‌زمان عملکردهای منحصر به فرد POMها و قابلیت پردازش آسان ماتریس‌های پلیمری را دارند. این مواد می‌توانند کاربردهای بالقوه‌ای در ابزارنوری، الکترونیک، زیست‌شناسی و کاتالیز پیدا کنند. روش‌های سنتی مبتنی بر ترکیب فیزیکی، فعل‌وانفعالات الکترواستاتیکی و پیوند کووالانسی مزایای خاص خود را در دستیابی به چندسازه‌های POM/پلیمر دارند. با این حال، پایداری مواد حاصل و عمومی بودن روش هنوز نیاز به بهبود دارد. از طرف دیگر، روش ترکیب اصلاحات ابرمولکولی و پلیمری‌شدن‌های درجا طبق روشی عمومی باعث ایجاد چندسازه‌های POM/پلیمر پایدار با عملکردهای مختلف می‌شود. هدف نهایی این زمینه، دستیابی به پایداری بالا، استحکام و عملکردهای یکپارچه چندسازه‌های POM/پلیمر است که می‌تواند در کاربردهای عملی واقعی مانند کاتالیزورهای صنعتی، نمایشگرها و دستگاه‌های حافظه استفاده شود.

از هر دو قسمت است که منجر به تشکیل ماده جدید با خواص جدید می‌شود. این مواد ممکن است کاربرد قابل توجهی در فناوری زیست‌پزشکی به‌ویژه در فرایند داروسازی پیدا کنند. چندسازه‌های مبتنی بر پلیمر (Polymer Hybrids)، از ترکیب سیلیس، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، پلی‌اکسومتالات‌ها و غیره به‌دست می‌آیند و به روش‌های مختلفی قابل سنتز هستند [۱۹].

بین و همکاران، مجموعه‌ای از غشاهای کم‌سولفونه پلی‌(آریل‌اترکتون‌سولفون) (SPAEEKS) ترکیب‌شده توسط $[(\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3)_2(\text{NO}_3)_{10}6\text{H}_2\text{O}] (\text{H}_6\text{Bi}_{12}\text{O}_{16})$ را با موفقیت ساخته‌اند. نتایج به‌دست‌آمده ثابت کرد که پلی‌اکسومتالات‌ها می‌توانند تا حدودی جایگزین گروه‌های سولفونات در SPAEEKS شوند و نقایص سولفوناسیون بالا را برطرف کنند و سهم قابل توجهی در کاربرد عملی داشته باشند [۳۰].

۵ نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

گزیده‌ای از نتایج تحقیقات اخیر در زمینه تهیه و خواص چندسازه‌های POM/پلیمر شرح داده شده، مورد بحث قرار

مراجع

- Paul D.R., & Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204, **2008**.
- Yang L., Lei J., Fan J. M., Yuan R. M., Zheng M. S., Chen J.J., & Dong Q. F., The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Advanced Materials*, 33, 2005019, **2021**.
- Goriparthi, B.K., Naga Eswar Naveen P., & Ravi Sankar H., Performance Evaluation of Composite Gears Composed of POM, CNTs, and PTFE, *Polymer Composites*, 42, 1123-1134, **2021**.
- Pope M.T., & Müller A, Introduction to Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-assembly to Applications, in Polyoxometalate Chemistry from Topology via Self-Assembly to Applications, Springer, Dordrecht, **2001**.
- Kumari R., Narvi S.S., & Dutta P.K., Design of Polymer Based Inorganic-organic Hybrid Materials for Drug Delivery Application, *Journal of the Indian Chemical Society*, 97(12 A), 2609-2622, **2020**.
- Yang L., Lei J., Fan J.M., Yuan R.M., Zheng M.S., Chen J.J., & Dong Q.F., The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Advanced Materials*, 33, 2005019, **2021**.
- Chen J., Ai L.M., Feng W., Liu Y., & Cai W.M, Preparation and Photochromism of Nanocomposite Thin Film Based on Polyoxometalate and Polyethyleneglycol, *Materials Letters*, 61, 5247-5249, **2007**.
- Shanmugam S., Viswanathan B., & Varadarajan T.K, Photochemically Reduced Polyoxometalate Assisted Generation of Silver and Gold Nanoparticles in Composite Films: A Single Step Route, *Nanoscale Research Letters*, 2, 175-183, **2007**.
- Wang Z., Ma Y., Zhang R., Peng A., Liao Q., Cao Z., & Yao J, Reversible Luminescent Switching in a $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$ Agarose Composite Film by Photosensitive Intramolecular Energy Transfer, *Advanced Materials*, 21, 1737-1741, **2009**.
- Yin R., Guan X.H., Gong J., & Qu L.Y, Evaluation of Swelling Capacity of Poly (Vinyl Alcohol) Fibrous Mats Dealt with Polyoxometalate Containing Vanadium, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1677-1682, **2007**.
- Jing B., Xu D., Wang X., & Zhu Y., Multiresponsive, Critical Gel Behaviors of Polyzwitterion-polyoxometalate Coacervate Complexes, *Macromolecules*, 51, 9405-9411, **2018**.
- Li H., Sun H., Qi W., Xu M., & Wu L., Onionlike Hybrid Assemblies Based on Surfactant-encapsulated Polyoxometalates, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1300-1303, **2007**.
- Lan Y., Wang E., Song Y., Song Y., Kang Z., Xu L., & Li Z., An Effective Layer-by-layer Adsorption and Polymerization Method to the Fabrication of Polyoxometalate-polyppyrrrole Nanoparticle Ultrathin Films, *Polymer*, 47, 1480-1485, **2006**.
- Li H., Qi W., Li W., Sun H., Bu W.E.I.F.E.N.G., & Wu L. I.X.I.N., A highly Transparent and Luminescent Hybrid Based on the Copolymerization of Surfactant-encapsulated Polyoxometalate and Methyl Methacrylate, *Advanced Materials*, 17, 2688-2692, **2005**.
- Wang B., Vyas R. N., & Shaik S., Preparation Parameter Development for Layer-by-layer Assembly of Keggin-type Polyoxometalates, *Langmuir*, 23, 11120-11126, **2007**.
- Moore A.R., Kwen H., Beatty A.M., & Maatta E.A, Organomido-polyoxometalates as Polymer, *Chemical Communications*, 1793-1794, **2000**.
- Li D., Wei J., Dong S., Li H., Xia Y., Jiao X., & Chen D., Novel PVP/HTA Hybrids for Multifunctional Rewritable Paper, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 1701-1706, **2018**.
- Li H., Qi W., Sun H., Li P., Yang Y., & Wu L, A Novel Polymerizable Pigment Based on Surfactant-encapsulated Polyoxometalates and Their Application in Polymer Coloration, *Dyes and Pigments*, 79, 105-110, **2008**.
- Kumari R., Narvi S.S., & Dutta P.K. Design of Polymer Based Inorganic-organic Hybrid Materials for Drug Delivery Application, *Journal of the Indian Chemical Society*, 97(12 A), 2609-2622, **2020**.
- Maldotti A., Molinari A., Varani G., Lenarda M., Storaro L., Bigi F., & Sartori G, Immobilization of $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ on Mesoporous MCM-41 and Amorphous Silicas for Photocatalytic Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen, *Journal of Catalysis*, 209, 210-216, **2002**.
- Yang L., Lei J., Fan J.M., Yuan R.M., Zheng M.S., Chen J.J., & Dong Q.F., The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Advanced Materials*, 33, 2005019, **2021**.
- Yan J., Zheng X., Yao J., Xu P., Miao Z., Li J., & Yan Y., Metallopolymers from Organically Modified Polyoxometalates (MOMPs): A Review, *Journal of Organometallic Chemistry*, 884, 1-16, **2019**.
- Xu B., Xu L., Gao G., Li Z., Liu Y., Guo W., & Jia L, Polyoxometalate-based Gasochromic Silica, *New Journal of*

- Chemistry*, 32, 1008-1013, **2008**.
24. Green M., Harries J., Wakefield G., & Taylor R, The Synthesis of Silica Nanospheres Doped with Polyoxometalates, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 12812-12813, **2005**.
25. Hamidi H., Shams E., Yadollahi B., & Esfahani F. K, Fabrication of Bulk-modified Carbon Paste Electrode Containing α -PW₁₂O₄₀³⁻-polyanion Supported on Modified Silica Gel: Preparation, Electrochemistry and Electrocatalysis, *Talanta*, 74, 909-914, **2008**.
26. Zhang X., Zhang C., Guo H., Huang W., Polenova T., Francesconi L.C., & Akins D.L, Optical Spectra of A Novel Polyoxometalate Occluded Within Modified MCM-41, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 19156-19160, **2005**.
27. Arun S., Bhartiya P., Naz A., Rai S., Narvi S.S., & Dutta P. K., Fabrication and Characterization of Polyoxometalate Based Nano-hybrids: Evaluation of Their Role in Biological Activity, *Journal of Polymer Materials*, 35, **2018**.
28. Zhang R., & Yang C, A novel Polyoxometalate-functionalized Mesoporous Hybrid Silica: Synthesis and Characterization, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2691-2703, **2008**.
29. Chai S., Cao X., Xu F., Zhai L., Qian H.J., Chen Q., & Li H. Multiscale Self-assembly of Mobile-ligand Molecular Nanoparticles for Hierarchical Nanocomposites, *ACS Nano*, 13, 7135-7145, **2019**.
30. Yin Y.Z., Zhang Z.G., He W.W., Xu J.M., Jiang F.Y., Han X., & Ma S. Precise Modification of Poly (Aryl Ether Ketone sulfone) Proton Exchange Membranes with Positively Charged Bismuth Oxide Clusters for High Proton Conduction Performance, *Sustainable Materials*, **2022**.