



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال هفتم، شماره ۴
شماره پیاپی ۲۸، زمستان ۱۴۰۱، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- ۵ بررسی فرایند انعقاد خون بر روی زیست پلیمرها ...
رحیم دهقان، جلال برزین، سید حسین ابطحیان، بهنام دارابی، حمیدرضا قادری
- ۱۷ مروری بر روش‌های بررسی و عملکرد چرخ‌دنده‌های ...
رسول محسن‌زاده، احسان نوزاد بناب
- ۲۳ کامپوزیت‌های پلیمری حاوی الیاف پشم گوسفند ...
محسن صدرالدینی
- ۳۳ مروری بر فناوری چاپ سه‌بعدی پلیمری: مواد، فرایند ...
امیر حسنونند
- ۵۱ مروری بر جاذب‌های مبتنی بر چندسازه‌های حاوی ...
محمدجواد آقاجانی، میلاد غنی، جهانبخش رئوف
- ۶۳ سازوکارها و کاربردهای امیدوارکننده‌ی هیدروژل‌های ...
غزاله میرزائی، اکبر میرزایی، شهرزاد جوانشیر

تبلیغات

۷۸

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجآباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

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 ...

چشم انداز علوم و مهندسی پلیمر در قرن ۲۱

چگونه علوم و فناوری پلیمر در قرن ۲۱ ایفای نقش خواهد کرد؟ طبعاً احتمالات چالش برانگیز بی شماری پیش رو خواهد بود. با نگاهی گذرا به اعصار مختلف تمدن بشری از شروع کشاورزی، صنعت، اطلاعات و ارتباطات متوجه می شویم که در هر عصری یکی از منابع مانند زمین، مواد خام اولیه و ... ایده و تفکر حاکم بر آن عصر بوده، قدرت هدایت گر اشخاص، قوانین وضع شده، دانش روز، چشم انداز و آرمان های بشری در رشد و توسعه و بلوغ تمدن ها اثرگذار بوده و هستند.

امواج اثرگذار فناوری ها بر پیشرفت جوامع بشری از فیزیک حالت جامد و نیمه هادی ها (در سال ۱۹۵۰) به فناوری زیستی (۱۹۷۵) و نانوفناوری (دهه ۱۹۹۰) و سپس به فناوری کوانتوم (دهه ۲۰۱۰ و بعد از آن) تغییر کرده اند و هر یک به تنهایی و در مجموع بر زندگی بشر امروز تأثیری شگرف داشته و خواهند داشت. در آینده، پیشرفت ها در ارتباطات، فناوری اطلاعات و هوش مصنوعی آثار خود را بر تمام فعالیت های بشری در پهنه ای بسیار وسیع نشان خواهند داد. با اطمینان می توان انتظار داشت که علوم و مهندسی پلیمر وسیع تر شده، از شاخه های گوناگون این فناوری ها بهره مند خواهد شد، در حالی که در مقابل به پیشرفت آن ها کمک خواهد کرد. صنایع شیمیایی و پلیمری نیز از امواج فناوری ها متأثر بوده، تحقیق و توسعه آن ها بر دو عامل مهم: شاخص ارزش افزوده و توسعه پایدار استوار است. شاخص توسعه پایدار آن ها شامل مراحل کم کردن ضایعات در حد ناچیز، یافتن و انتخاب منابع تجدیدپذیر و دایمی و کاهش هرچه بیشتر انرژی لازم و مصرفی تولید آن ها است.

در افاق قرن آینده نقش مهندسان شیمی و پلیمر بسیار برجسته خواهد بود و صنایع شیمیایی در فناوری های قرن ۲۱ بسیار مؤثر عمل خواهند کرد. در این صنایع با بکارگیری کاتالیست های زیستی و آنزیم ها در سنتز مواد و پلیمرها در شرایط آرام و دوست دار محیط زیست، تولید سوخت های گیاهی و مواد اولیه شیمیایی از گیاهان، توسعه دانش پیل های سوختی، بهره برداری بیشتر از انرژی های خورشیدی، بادی، زیستی و برق آبی و بالابردن بازده انرژی فتولتائیک توسط پلیمرها، شرایط بهتری برای زندگی بشر و حفظ محیط زیست فراهم خواهد شد.

تولید مواد جدید پلیمری با کارایی بالا مانند مواد حافظه شکلی، الیاف جدید و هوشمند، شناخت و تولید کاتالیزورهای جدید برای سنتز پلیمرها، توسعه مواد خودساختار یابنده و خود ترمیم شونده، مواد عامل دار و دارای ساختار نانویی در تحقیقات آینده پلیمری مورد توجه خواهند بود.

با توجه به این که در حال حاضر اغلب پلاستیک ها از منابع نفتی به دست می آیند که زیست تخریب ناپذیرند و برای تولید آن ها مقادیر بالایی انرژی مصرف می شود، بنابراین در هدف گیری کارخانجات شیمیایی آینده، گیاهان، آنزیم ها و نانو سامانه ها، نقش مؤثری ایفا خواهند کرد. پیش بینی ها حکایت از آن دارد که تا سال ۲۰۲۵ حدود ۳۰ درصد از مواد اولیه شیمیایی از روش های زیست فناوری تولید شده و ۳۰ درصد انرژی ها هم از باد، خورشید و منابع زیستی تأمین شود و برآورد می شود این مقادیر به ۶۰ درصد تا سال ۲۰۵۰ برسد. در چشم انداز قرن ۲۱، مصرف بهینه منابع فسیلی، توجه به محیط زیست و توسعه پایدار، جاذبه های مشتری مدارانه، ارزان تر کردن منابع اولیه و گسترش منابع تجدیدپذیر، زیست تخریب پذیرتر کردن مواد پلیمری، افزایش قابلیت بازیافت مواد، کاهش گازهای گلخانه ای و کاهش آلودگی هوا از عوامل تأثیرگذار و مؤثر در توسعه صنایع پلیمری و تحقیقات آینده خواهند بود. در قرن حاضر خیلی از مواردی را که حتی تصور نمی کردیم بر اثر تحقیقات حاصل شده اند و خیلی از ناشناخته های غیرقابل تصور

دیگر در آینده قابلیت ساخته شدن و بوجود آمدن دارند. فراموش نکنیم که بخشی از تلاش جامعه علمی جهان برای سعادت بشر برعهده ماست، پس بیندیشیم، بکوشیم و برای آینده دانش محور با انجام پژوهش های دقیق علمی بهترین ها را خواستار باشیم. ما می توانیم و در قاموس تحقیق، "نشدن" وجود ندارد.

مهدی باریکانی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

واژه‌های کلیدی:

خون،
انعقاد خون،
پلیمر،
خون‌سازی،
سنجش خون‌سازی

بررسی فرایند انعقاد خون بر روی زیست‌پلیمرها و مروری بر روش‌های سنجش خون‌سازی آن‌ها

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 زیست‌سازگار

۲- تهران، کلینیک درمانی پاسارگاد، نورآباد ممسنی

۳- شیراز، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، دانشکده پیراپزشکی

۴- فسا، دانشگاه علوم پزشکی فسا، دانشکده فناوری‌های نوین، گروه مهندسی بافت

چکیده ...

در سال‌های اخیر استفاده از زیست‌پلیمرها در صنعت مهندسی پزشکی به شکل قابل توجهی گسترش پیدا کرده است، که از این دسته می‌توان به دریچه‌های مصنوعی قلب، کاتتر، داربست‌های قلبی و عروقی، رگ مصنوعی، پوشش دستگاه ضربان‌ساز، غشای دستگاه همودیالیز و ... اشاره کرد. خون‌سازی از ضروریات زیست‌پلیمرها در کاربردهای پزشکی محسوب می‌شود. آگاهی از برهم‌کنش‌های خون و پلیمر در توسعه و ساخت پلیمری خون‌سازگار اهمیت فراوانی دارد. موارد متعددی می‌تواند خون‌سازی زیست‌پلیمر را تحت تأثیر قرار دهد. خواص سطحی از قبیل آب‌دوستی، انرژی سطح و بار الکترواستاتیک از مهم‌ترین عوامل در کنترل خون‌سازی محسوب می‌شوند. در این تحقیق ضمن بررسی فرایند انعقاد خون بر روی زیست‌پلیمرها، به بررسی روش‌های سنجش خون‌سازی بر روی آن‌ها پرداخته شده است. این روش‌ها عبارتند از: چسبندگی پروتئین که اولین مرحله در شروع فرایند انعقاد خون به حساب می‌آید، بررسی فعالیت پروتئین کالیکرئین که مسیر داخلی انعقاد خون را شامل می‌شود، زمان‌های انعقادی شامل زمان ترومبین (TT)، زمان پروترومبین (PT)، زمان نسبی ترومبوپلاستین فعال شده (APTT) که مسیرهای خارجی، داخلی و مشترک انعقاد، میزان همولیز گلبول‌های قرمز، چسبندگی سلولی و بررسی میکروسکوپی آن‌ها و چسبندگی و فعالیت پلاکت‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهند. تغییر مورفولوژی پلاکت‌ها از دیگر معیارهای شاخص سنجش خون‌سازی به‌شمار می‌آیند که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت پلیمر خون‌سازگار بایستی از همه آزمون‌های بیان‌شده با موفقیت عبور کند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

J.Barzin@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

قرمز (Erythrocyte)، سلول‌های سفید (Leucocyte) و پلاکت‌ها (Thrombocyte) تشکیل می‌دهند که ۴۵ درصد حجمی خون را شامل می‌شوند. در بین سلول‌های خونی، سلول‌های قرمز بیش از ۹۹ درصد از کل سلول‌ها را تشکیل می‌دهند و نقش اصلی آن‌ها رساندن اکسیژن از ریه به سمت بافت‌های بدن و بازگرداندن دی‌اکسیدکربن از بافت‌ها به سمت ریه است. در واقع این وظیفه توسط هموگلوبین موجود در سلول قرمز انجام می‌پذیرد. نقش سلول‌های سفید خون دفاع از بدن در برابر پاتوژن‌های حمله‌کننده به بدن است. تعداد سلول‌های سفید بسیار کمتر از سلول‌های قرمز است، اما تعداد آن‌ها در مواجهه بدن با بیماری‌ها و عفونت‌ها در خون زیاد می‌شود. سلول‌های سفید به دو دسته گرانوله‌ها و غیرگرانوله‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند. گرانوله‌ها شامل نوتروفیل‌ها، زینوفیل‌ها و بازوفیل‌ها بوده و غیرگرانوله‌ها مونوسیت‌ها و لنفوسیت‌ها را شامل می‌شود. نقش پلاکت‌ها، انعقاد خون و جلوگیری از خون‌ریزی در بدن بوده که با فعال شدن و تجمع در کنار همدیگر نقش آفرینی می‌کنند. بخش مایع خون که پلاسما نام دارد شامل بیش از ۹۲ درصد آب و مابقی آن انواع پروتئین‌ها و املاح معدنی وجود دارند. از پروتئین‌های مهم پلاسما می‌توان به آلبومین، گلوبولین‌ها، فاکتورهای انعقادی و فیبرینوژن اشاره کرد. از طرف دیگر پلاسما که حاوی بیش از ۹۲ درصد آب است فشار خون مورد نیاز بدن را تأمین کرده، تنظیم‌کننده دمای بدن نیز است [۱۲].

۳ انعقاد خون

خون‌سازگاری زیست‌پلیمرها از اهمیت بسزایی برخوردار است. عدم خون‌سازگاری پلیمر مشکلات جبران‌ناپذیری را برای بیمار ایجاد می‌کند. که در نهایت می‌تواند سبب امبولی و مرگ بیمار شود [۱۲ و ۱۳]. شکل ۱ دو زیست‌پلیمر از جنس پلی‌اتیلن ترفتالات را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از تصویر مشخص است پلیمر پس از یک ماه کاشت در بدن بیمار دچار ترومبوز (لختگی) شدید شده که به وضوح نشانگر عدم خون‌سازگاری این پلیمر است [۱۴].

فرایند انعقاد خون بر روی جراحی از طریق مجموعه‌ای از واکنش‌های پیچیده انواعی از آنزیم‌ها، پروتئین‌ها و یون‌ها انجام می‌شود. ابتدای این امر با حضور فاکتور بافتی که سبب فعال شدن مسیر خارجی انعقاد می‌شود آغاز می‌شود. مرحله دوم تماس با سطح غیراندوتلیالی مثل کلاژن و در ادامه فعال شدن مسیر داخلی انعقاد خون است. در هر دو مورد مسیرهای داخلی و خارجی تبدیل زیموژن‌های (Zymogen) غیرفعال به آنزیم‌های پروتئولیتیک بر مبنای الگوی پشت سر هم که در نهایت

مواد خون‌سازگار زیست‌موادی هستند که در کاربردهای در تماس با خون بدون هیچ‌گونه ایجاد خطری که منجر به فعال شدن سامانه انعقاد خون شود نقش آفرینی می‌کنند. خون‌سازگاری نیازی اساسی برای بسیاری از مواد مصنوعی مورد استفاده در کاربردهای پزشکی محسوب می‌شود. کاربردهای زیست‌مواد در تماس با خون بسیار زیاد است که از آن‌ها می‌توان به کاشتنی‌ها و وسایل پزشکی قلبی و عروقی از جمله، کاتتر، داربست‌ها، دریچه‌های مصنوعی قلب، پیوندهای رگ، دستگاه ضربان‌ساز، [۱-۳] و حتی از دستگاه‌هایی که در دسته مراقبت‌های خارج از بدنی (Extracorporeal) محسوب می‌شوند مانند صافی‌های جداساز سموم خون در فرایند همودیالیز [۴ و ۵]، صافی‌های جداساز سلول‌های سفید از خون [۶ و ۷] و دستگاه بای پس قلب-ریه نام برد [۸]. فرایند تشکیل لخته بر روی مواد مصنوعی پیچیده است. زمانی که زیست‌پلیمری در تماس با خون قرار می‌گیرد، به سرعت سطح آن با لایه‌ای از پروتئین پوشیده می‌شود. پلاکت‌ها بر روی پروتئین‌های سطحی می‌چسبند و سپس فعال شده و بر روی سطح تجمع می‌کنند و از طرفی با تشکیل رشته فیبرین (Fibrin)، لخته خون ایجاد می‌شود [۹]. بنابراین برهم‌کنش پلیمر-خون به شکل قابل توجهی به خواص شیمیایی و فیزیکی سطح ماده بستگی دارد و به همین دلیل است که عموماً روش اصلاح سطح از محبوب‌ترین روش‌ها برای بهبود خون‌سازگاری محسوب می‌شود [۱۰]. رویکردهایی که عموماً برای بهبود خون‌سازگاری استفاده می‌شود شامل ۱- اصلاح سطح پلیمر با مواد سنتزی به منظور جلوگیری از برهم‌کنش خون و سطح پلیمر به خصوص جلوگیری از جذب پروتئین‌های غیرخاص مانند اصلاح پلیمر با مواد آب‌دوست و موادی همچون زویتریون‌ها که از مواد اثر بخش در جلوگیری از چسبندگی پروتئین هستند. ۲- اصلاح پلیمر با مولکول‌های زیست‌فعال مانند ضدلخته‌ها، مهارکننده‌های پلاکت و عوامل فیبرینولیتیک و تقلید از اندوتلیوم عروق به عنوان ضدلخته‌ای ذاتی [۱۱].

در این مطالعه سعی بر آن بوده که پس از مطرح کردن مبحث انعقاد خون و آسیب‌شناسی انعقاد خون بر روی زیست‌پلیمرها، روش‌های بررسی خون‌سازگاری که برای محقق از نظر ارزیابی خون‌سازگاری از اهمیت بالایی برخوردار است، مورد بررسی قرار گیرد.

۲ خون

خون بافت زنده‌ای است که از دو بخش جامد و مایع تشکیل شده است، بخش جامد را سلول‌های خون متشکل از سلول‌های

XI (ترومبوپلاستین) می‌شود. فعال شدن اولیه فاکتور هاگمن به دلیل حضور یک یا چند کوفاکتور و نیز سطح غیراندوتلیالی شامل کلاژن و سطح زیست‌مواد است. کوفاکتورها در واقع پریکالیکترین (PK) و کینینوژن با وزن مولکولی بالا (HMWK) هستند. ضمن این‌که خود فاکتور هاگمن فعال‌شده، سبب آب‌کافت پریکالیکترین‌های بیشتر و تولید کینینوژن‌های بیشتر و خودکاتالیز شدن این فرایند می‌شود (شکل ۲). همچنین در این مرحله رهایش برادی کینین به‌عنوان عامل اتساع‌کننده عروق انجام می‌پذیرد [۱۲ و ۱۳].

۲-۳ مسیر خارجی انعقاد خون

شروع مسیر خارجی انعقاد، فعالیت نسبتاً مستقیم است. فاکتور بافتی گلیکوپروتئین خنثایی از نظر آنزیمی است که بر روی سطح سلول‌های زیادی موجود بوده اما در پروتئین‌های پلاسما وجود ندارد. زمانی که بافتی آسیب می‌بیند، این فاکتور به داخل خون رهایش شده و با فاکتور VII (پروکانورتین) برهم‌کنش کرده، در مجموع سبب فعال شدن فاکتور X می‌شوند (شکل ۲) [۱۲ و ۱۳].

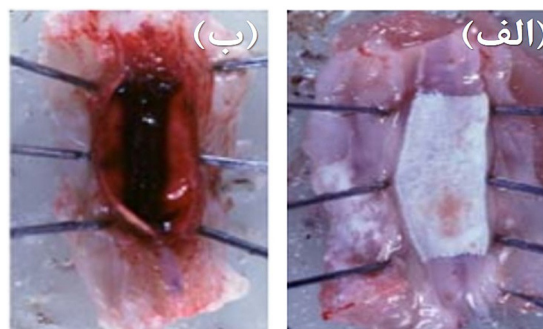
۳-۳ مسیر مشترک انعقاد خون

مسیر مشترک هر دو مسیر داخلی و خارجی در نهایت سبب فعال شدن فاکتور X می‌شود که به آن Xa می‌گویند. در ادامه فاکتور Xa باعث فعال شدن پروترومبین (فاکتور II) و سپس تولید ترومبین می‌شود. ترومبین ایجاد شده در ادامه سبب تبدیل فیبرینوژن (Fibrinogen) به فیبرین خواهد شد. همچنین ترومبین تولیدی در تماس با پلاکت‌ها، سبب فعال شدن آن‌ها از طریق تغییر در مورفولوژی، چسبیدن آن‌ها به هم و رهایش ماده داخل آن‌ها می‌شود و نیازمند تشکیل کمپلکس پروترومبیناز است [۱۵].

۴ روش‌های سنجش خون‌سازگاری پلیمرها

۴-۱ جذب سطحی پروتئین

با توجه به این‌که چسبندگی پروتئین بر روی سطح پلیمر اولین اتفاق پس از تماس پلیمر با خون است، لذا مقدار پروتئین‌های چسبیده به سطح پلیمر موضوعی است که در سنجش خون‌سازگاری هر زیست‌پلیمری همواره مورد توجه است. چسبندگی پروتئین می‌تواند سبب فعال شدن آبشار انعقادی و فعال شدن پی در پی فاکتورهای انعقاد و در نهایت تشکیل لخته شود. پروتئین آلبومین که پرتعدادترین پروتئین خون بوده و فیبرینوژن که فاکتور اول انعقاد است، دو پروتئین رایج در ارزیابی خون‌سازگاری پلیمرها هستند [۱۶]. اغلب برای بررسی میزان چسبندگی پروتئین آلبومین از طیف‌نگاری UV در طول

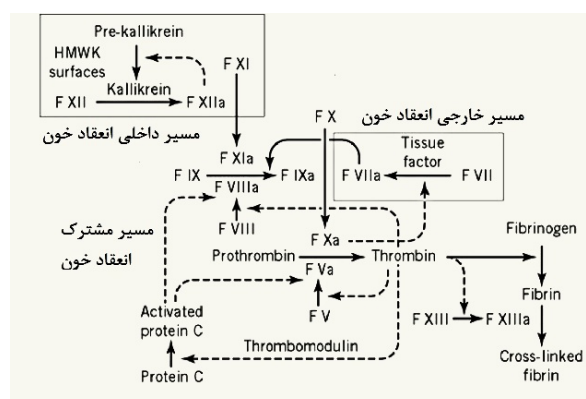


شکل ۱ تشکیل لخته خون بر روی پلیمر از جنس پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)؛ (الف) قبل از کاشت، (ب) پس از کاشت یک‌ماهه و تشکیل لخته بر روی آن [۱۴].

منجر به فعال شدن پروترومبین (فاکتور دوم انعقاد) می‌شود، انجام می‌پذیرد. پروترومبین فعال شده سبب پلیمری شدن پروتئین فیبرینوژن و تبدیل آن به رشته نامحلول فیبرینی می‌شود. توالی فعال شدن فاکتورهای انعقادی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، هر دو مسیر داخلی و خارجی در نهایت سبب فعال شدن فاکتور X و تبدیل آن به Xa شده و از آن به بعد از طریق مسیر مشترک انعقاد سبب تشکیل فیبرین می‌شود [۱۳ و ۱۵].

۳-۱ مسیر داخلی انعقاد خون

مسیر داخلی انعقاد مسیر پیچیده‌ای بوده، وابستگی بیشتری به زیست‌مواد و وسایل مصنوعی در مواجهه با خون دارد. آنزیم مرکزی این مسیر که سبب شروع مسیر داخلی انعقاد می‌شود فاکتور XII (فاکتور هاگمن) است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، فعال شدن این فاکتور سبب فعال شدن فاکتور



شکل ۲ مسیرهای داخلی و خارجی و مشترک انعقاد خون (فرایند آبشاری انعقاد خون) [۱۳].

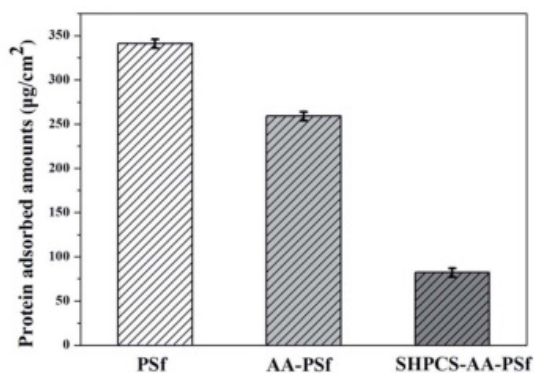
تفاوت که در تعیین زمان APTT فعال‌کننده به‌منظور تسریع در زمان لختگی افزوده می‌شود. در واقع APTT نسخه حساس‌تری از PTT محسوب می‌شود. فرایند APTT زمان مورد نیاز برای فعال شدن پروترومبین و فیبرینوژن و در نتیجه تولید ترومبین و رشته پلیمری فیبرین را از طریق مسیر داخلی و مشترک انعقاد بررسی می‌کند. آزمایش APTT، روشی برای تعیین فعالیت پریکالیکرین، کینیژن با وزن مولکولی بالا و فاکتورهای XII، XI، X، VIII، IX، X، VII، I است. APTT به‌دلیل کاهش فاکتور فیبرینوژن (فاکتور I) یا در حضور ضدلخته می‌تواند طولانی شود. محدوده نرمال APTT ۲۵ تا ۴۰ ثانیه است [۱۵ و ۲۱].

۴-۴ زمان ترومبین (Thrombin Time)

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شده تبدیل فیبرینوژن به رشته‌های نامحلول فیبرین در مرحله مسیر مشترک انعقاد صورت گرفته و به‌عنوان عامل اصلی انعقاد شناخته می‌شود. آزمون اندازه‌گیری زمان ترومبین به ارزیابی مسیر مشترک انعقاد می‌پردازد. بنابراین بررسی این مورد نیز به‌عنوان یکی از فاکتورهای خون‌سازگاری زیست‌پلیمرها مطرح می‌شود. زمان ترومبین تعیین‌کننده نرخ ترومبینی است که سبب تبدیل فیبرینوژن به فیبرین و تشکیل لخته خون می‌شود. در این آزمون با اضافه کردن ترومبین به نمونه پلاسمای خون، فیبرینوژن به فیبرین تبدیل می‌شود. مقدار نرمال این آزمون در حدود ۱۵ تا ۲۰ ثانیه است. طولانی‌شدن نتیجه آزمون زمان ترومبین مبین غلظت کم فیبرینوژن یعنی کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در هر دسی‌لیتر است [۱۵ و ۲۱]. در شکل ۴ فرایند انعقاد خون و تفاوت ارزیابی زمان های انعقادی نشان داده شده است. در مطالعه‌ای که توسط Zhu و همکاران انجام گرفت به‌منظور ارتقای خواص ضدگرفتگی (Antifouling) و بهبود خون‌سازگاری غشای پلی‌سولفون برای استفاده در فرایند همودیالیز تراسیون، مونومر وینیل پیرولیدون با روش پلیمری‌شدن درجا بر روی غشای پلی‌سولفون پلیمریزه شد. آن‌ها برای ارزیابی خون‌سازگاری غشا از آزمون PT به‌منظور بررسی مسیر خارجی و مشترک انعقاد و از آزمون APTT برای بررسی مسیر داخلی و مشترک انعقاد استفاده کردند (شکل ۵). طولانی‌شدن زمان انعقاد نسبت به پلاسمای خون و همین‌طور غشای پلی‌سولفون اصلاح‌نشده، گویای بهبود خون‌سازگاری غشای اصلاح‌شده با پلی‌وینیل‌پیرولیدون بوده است [۲۳].

۴-۵ ارزیابی تبدیل پریکالیکرین به کالیکرین (Pre-Kallikerin to Kallikerin)

پریکالیکرین یکی از پروآنزیم‌های پلاسمای خون است که



شکل ۳ میزان پروتئین جذب‌شده بر روی سطوح غشای پلی‌سولفون و پلی‌سولفون اصلاح‌شده [۱۸].

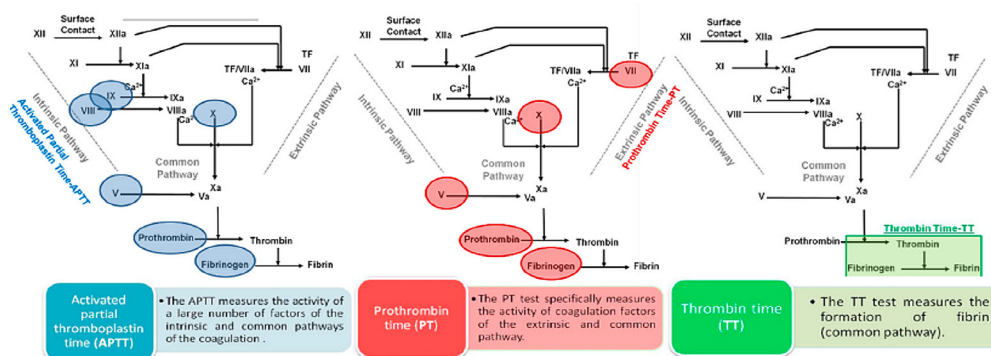
موج ۲۸۰ نانومتر یا از کیت‌های تشخیص مخصوص استفاده می‌شود [۱۷]. در مطالعه‌ای که توسط Tu و همکاران انجام گرفت به‌منظور بهبود خون‌سازگاری غشای پلی‌سولفون (PSf)، آن را با روش اصلاح سطح در ابتدا با آکرلیک‌اسید اصلاح شیمیایی کرده (PSf-AA) و سپس غشای حاصل با هیدروکسی پروپیل کیتوسان سولفون شده (SHPCS-AA-PSf). در این مطالعه از چسبندگی با پروتئین آلبومین به‌عنوان اولین مرحله سنجش خون‌سازگاری استفاده شد. نتایجی که در شکل ۳ آمده است گویای آن بود که غشاهای اصلاح‌شده دارای چسبندگی پروتئین کمتری بوده، در نتیجه خون‌سازگاری بهتری نسبت به غشای پلی‌سولفون اصلاح‌نشده دارد [۱۸].

۴-۲ زمان پروترومبین (Prothrombin Time)

آزمون انعقادی پروترومبین (PT)، از طریق فعال شدن پروترومبین و فیبرینوژن، فرایند تولید ترومبین و تشکیل فیبرین را بر حسب زمان، از طریق مسیر خارجی و مسیر مشترک بررسی می‌کند. در این آزمون، با حضور یون‌های کلسیم، ترومبوپلاستین بافتی کمپلکس‌هایی با فاکتور VII تشکیل داده و آن را فعال می‌کند [۱۹ و ۲۰]. این شرایط سطح را برای اتصال و فعال شدن فاکتورهای VII، X و II فراهم کرده، در انتها زمان مورد نیاز برای تشکیل لخته فیبرینی اندازه‌گیری می‌شود. محدوده نرمال نتیجه این آزمون بین ۱۰ تا ۱۳ ثانیه است. طولانی‌شدن این زمان نشان دهنده نقص در یک یا تعداد بیشتری از فاکتورها در مسیر خارجی انعقاد است [۱۵ و ۲۱].

۴-۳ زمان نسبی ترومبوپلاستین و ترومبوپلاستین فعال‌شده (PTT/APTT)

زمان نسبی ترومبوپلاستین (PTT) و زمان نسبی ترومبوپلاستین فعال‌شده (APTT) برای یک منظور استفاده می‌شوند. با این



شکل ۴ فرایند انعقاد خون و تفاوت ارزیابی زمان‌های انعقادی PT، APTT و TT [۲۲].

بررسی قرار دادند. مطالعه آن‌ها نشان داد که شیشه بیشترین میزان فعالیت کالیکرئین را در مدت زمان ۰/۵ و ۱ ساعت دارا بوده است. همچنین پلی سولفون اصلاح شده با هپارین کمترین میزان فعال شدن کالیکرئین را داشته است که از این بررسی نیز می توان نتیجه گرفت که پلی سولفون اصلاح شده با هپارین سبب فعال شدن کالیکرئین نخواهد شد و در نتیجه مسیر داخلی انعقاد فعال نمی شود که از این رو می توان پلی سولفون هپارینه شده را ماده ای خون سازگار قلمداد کرد. همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می شود تغییر شیب خطوط رسم شده به میزان فعالیت کالیکرئین ارتباط داده می شود [۲۴].

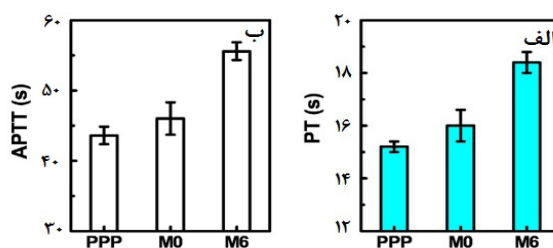
۴-۶ بررسی میزان همولیز خون

نرخ همولیز یکی دیگر از عواملی است که به کمک آن خون سازگاری سطح مواد مورد ارزیابی قرار می گیرد. همولیز با میزان آسیب دیدگی گلبول های قرمز ارتباط داشته که در اثر آن سیتوپلاسم درون آن که هموگلوبین است آزاد می شود. برای اینکه پلیمر دارای خاصیت خون سازگاری مطلوب باشد بایستی میزان همولیز آن کمتر از ۵ درصد باشد [۲۵]. در مطالعه ای که توسط Venault و همکاران انجام گرفت، برای بررسی خون سازگاری غشای پلی وینیلیدن فلوراید اصلاح شده با کوپلیمر پلی استایرن-بلاک-پلی اتیلن گلیکول متاکریلات (PS-B-PEGMA)، از آزمون بررسی میزان همولیز استفاده شد و نتیجه این آزمایش مشخص کرد که غشای اصلاح شده سازگاری خوبی با سلول های خونی داشته و باعث لیز شدن گلبول های قرمز نمی شود (شکل ۷) [۲۶].

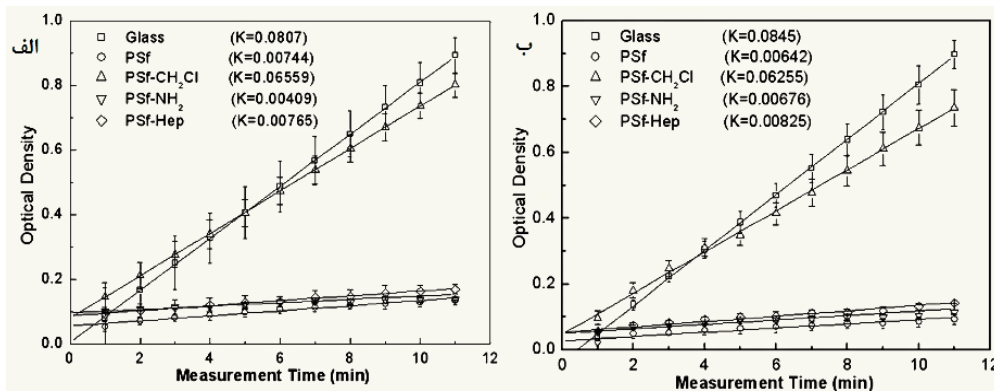
۴-۷ بررسی میکروسکوپی مورفولوژی سلولی

یکی دیگر از خصوصیات پلیمر خون سازگار، داشتن تمایل (Affinity) به سلول های بدن است. سطح خون سازگار

هنگام تماس با سطح فاقد خون سازگاری مطلوب، از طریق فعال شدن فاکتور XII انعقاد موسوم به فاکتور هاگمن، فعال شده و به کالیکرئین تبدیل می شود. بنابراین تبدیل پریکالیکرئین به کالیکرئین را می توان به عنوان معیاری برای ارزیابی فعال شدن مسیر داخلی انعقاد ارزیابی کرد. در مطالعه ای که توسط Huang و همکاران انجام گرفت، به منظور بهبود خون سازگاری غشای پلی سولفون، هپارین را از طریق روش کلرومتیل دار کردن و سپس آمین دار کردن به سطح غشای پلی سولفون متصل شد. در این مطالعه یکی از روش هایی که برای ارزیابی خون سازگاری غشا استفاده شد، بررسی فعالیت کالیکرئین بوده است. نحوه انجام این آزمون از طریق تماس پلاسمای خون با سطح پلیمر و سپس جمع آوری پلاسمای در تماس با پلیمر و اضافه کردن ماده رنگزا به آن بوده که در نهایت غلظت کالیکرئین از طریق تغییر در چگالی نوری ماده ارزیابی شد. آن ها فعال شدن کالیکرئین را بر روی پلی سولفون (PSf)، پلی سولفون کلرومتیل دار شده (PSf-CH₂Cl)، پلی سولفون آمین دار شده (PSf-NH₂) و پلی سولفون هپارینه شده (PSf-Hep) مورد بررسی قرار دادند. همچنین به منظور مقایسه، نتایج را با سطح شیشه که یکی از شاخص ترین موارد در فعال کردن کالیکرئین است، مورد



شکل ۵ نتایج آزمون زمان های انعقاد PT (الف) و APTT پلاسمای خالی از پلاکت (PPP)، غشای پلی سولفون (M0) و پلی سولفون اصلاح شده با پلی وینیل پیرولیدون (M6) [۲۳].

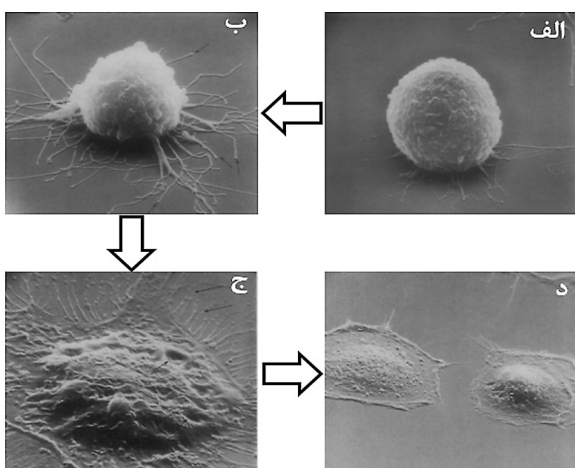


شکل ۶ سینتیک فعالیت کالیکرین. اندازه‌گیری پس از الف) ۳۰ و ب) ۶۰ دقیقه برای پلی سولفون و پلی سولفون اصلاح شده [۲۴].

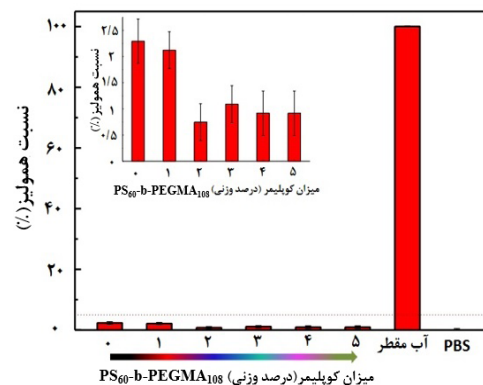
کلسترول بد (LDL) از پلاسما خون استفاده شد. نتایج نشان داد که حضور کاراگینان بر روی صفحات اکسیدگرافن، با طولانی شدن زمان‌های انعقادی PT و APTT و همچنین بهبود خاصیت چسبندگی و رشد سلولی، خون‌سازگاری غشای اصلاح شده بهبود یافته است. شکل ۹ چسبندگی و رشد کامل سلول‌ها در مجاورت غشای پلی سولفون اصلاح شده را توسط تصویربرداری با میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی نشان می‌دهد [۲۸]. در مطالعه‌ای که توسط Nie و همکاران [۲۹] انجام گرفت، آن‌ها ترکیب زویتریون (Zwitterion) سولفوتائین را به نانولوله‌ی کربنی با روش پلیمری‌شدن ATRP اتصال دادند و از آن به منظور بهبود خون‌سازگاری غشای پلی اترسولفون استفاده کردند. از آنجایی که زیست‌سازگاری پلیمر عاملی حیاتی برای پلیمر خون‌سازگار نیز محسوب می‌شود، Nie و همکاران

بایستی سازگاری خوبی با سلول‌های بدن داشته باشد تا منجر به فعال شدن سامانه ایمنی بدن نشود. زمانی که زیست‌پلیمر در معرض سلول‌ها قرار داده می‌شود، در صورتی که سطح، محل امنی برای تماس با سلول و رشد آن باشد، شاهد چسبندگی سلولی بر روی سطح و همین‌طور تغییر مورفولوژی سلول‌ها خواهیم بود که با میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی قابل رصد کردن است. یک سطح مناسب پس از چسبیدن سلول بایستی منجر به تغییر مورفولوژی سلولی از حالت گرد به رشد فیلوپدیال (Filopodial)، سیتوپلاسمیک وینگ (Cytoplasmic Webbing) و پهن شدن مرکز سلولی (Flattening of Central Mass) شود که نشانگر زیست‌سازگاری سطح مورد نظر برای سلول است. در شکل ۸ مراحل چسبیدن سلول به سطح و رشد آن نشان داده شده است [۲۷].

در مطالعه‌ای که توسط دهقان و برزین انجام شد، از غشای پلی سولفون اصلاح شده با اکسیدگرافن عامل دار شده با پلی ساکارید سولفات به نام کاراگینان به منظور جداسازی



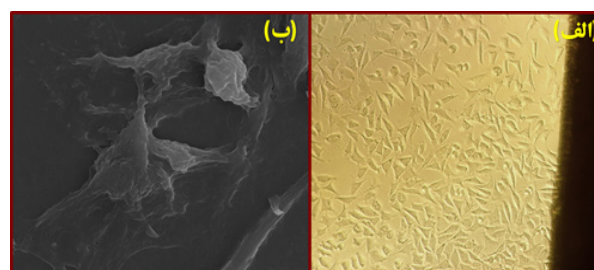
شکل ۸ تصویر میکروسکوپ نوری از تغییر مورفولوژی سلول‌ها بر روی غشای پلی اترسولفون؛ الف) چسبیدن سلول، ب) رشد فیلوپودیال، ج) پهن شدن مرکز سلولی و د) پهن شدن کامل سلول را نشان می‌دهد [۲۷].



شکل ۷ میزان همولیز گلبول‌های قرمز بر روی کویلیم [۲۶].

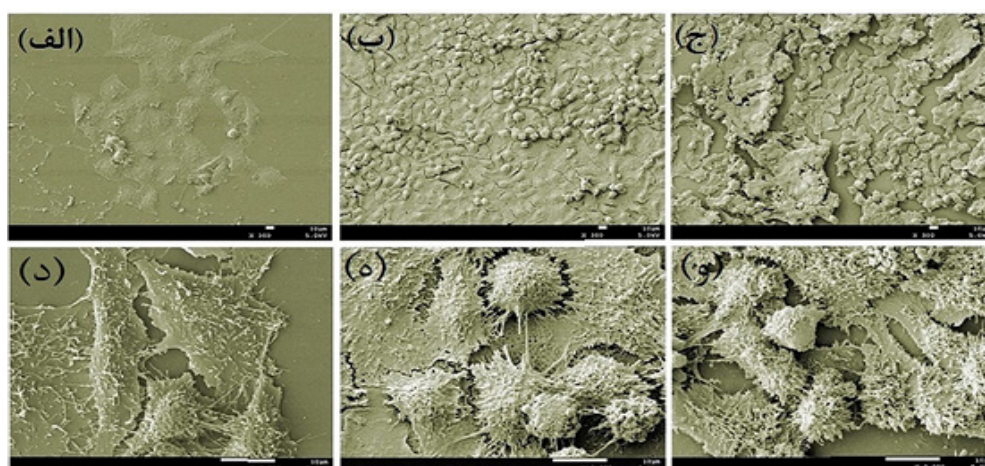
همراه با سیتوپلاسم محیطی بوده که کل ناحیه در تماس با آن را پوشش داده است. آن‌ها این سازگاری بهتر غشاهای را به نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده با ترکیب زوئتریون ارتباط دادند که همانند ترکیب شبه هپارین با بهبود آب‌دوستی و بار استاتیک غشا، سبب چسبیدن و رشد موثر سلول‌ها شده است. شکل ۱۰ تصاویر SEM تغییر مورفولوژی سلول‌ها را نشان می‌دهد.

بررسی با میکروسکوپ لیزری هم‌کانون (Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)) یکی دیگر از روش‌های بررسی چسبندگی و رشد سلولی است. Fukushima و همکاران [۳۰] از این روش به منظور ارزیابی خون‌سازگاری پلیمرهای بر پایه پلی‌کربنات زیست‌تخریب‌پذیر استفاده کردند. آن‌ها از پلی‌تری‌متیلن‌کربنات (PTMC) به‌عنوان پلیمری محبوب در مهندسی پزشکی استفاده کردند. به‌منظور ارتقای خون‌سازگاری، با الهام از ساختار پلی ۲- متوکسی اتیل اکریلات (PMEA) به‌عنوان پلیمر خون‌سازگار معروف، رویکرد ایجاد گروه‌های مونواتری به‌عنوان گروه جانبی بر روی زنجیره اصلی پلی‌کربناتی که پلیمر حاصله با نام PMEMTC شناسایی شد مورد ارزیابی قرار گرفت. به همین منظور به‌منظور دستیابی به پلیمر مورد استفاده شد. نتایج چسبندگی پلاکت حاکی از حداقل میزان چسبندگی بر روی PMEMTC بوده است. همچنین پس از کشت سلول‌های اندوتلیال سیاهرگ بند ناف (Human Umbilical Vein Endothelial Cells) از میکروسکوپ CLSM به‌منظور ارزیابی چسبندگی سلولی استفاده شد. برای این منظور نتایج



شکل ۹ مورفولوژی سلول‌های در مجاورت غشای پلی‌سولفون اصلاح‌شده؛ (الف) میکروسکوپ نوری، (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) [۲۸].

از آزمون سمیت سلولی با روش MTT به منظور ارزیابی زیست‌سازگاری پلی‌اتر سولفون اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی اتصال داده شده با ترکیب زوئتریون (M-SE) استفاده کردند. در این مطالعه زوئتریون استفاده‌شده از واکنش استایرن سولفونات (SS) و پلی‌اتیلن‌گلیکول متیل‌اترمتاکریلات (PEG-MA) به دست آمد. غشاهایی که حاوی ۱ گرم نانولوله کربنی اصلاح شده با ترکیب زوئتریون بوده با کد M-SE1 و غشاهایی که حاوی ۳ گرم نانولوله کربنی اصلاح شده بوده با نام M-SE3 نام‌گذاری شدند و مورفولوژی سلول‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار داده شد. نتایج نشان داد که مورفولوژی سلول‌های مجاور با غشای PES به حالت تخت با اندکی سودوپودیا (تغییر مورفولوژی سلولی) است و برای غشاهای اصلاح‌شده مورفولوژی به صورت پخش شده

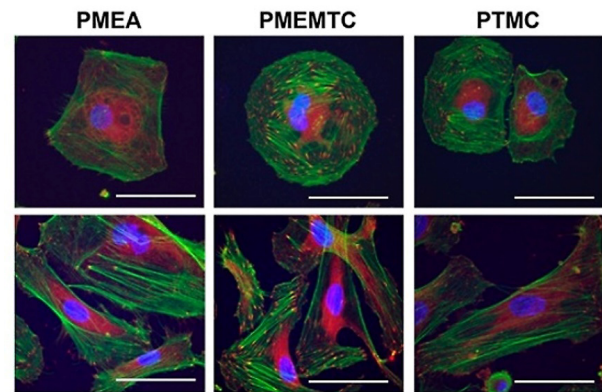


شکل ۱۰ بررسی چسبندگی و رشد سلولی بر روی غشای پلی‌اتر سولفون و غشاهای پلی‌اتر سولفون اصلاح‌شده؛ (الف و ب و د) غشای پلی‌اتر سولفون، (ب و د) غشای پلی‌اتر سولفون اصلاح‌شده؛ (ج و و) غشای پلی‌اتر سولفون اصلاح‌شده با نانولوله کربنی اصلاح‌شده با ۳ گرم زوئتریون (M-SE3)؛ تصاویر الف، ب، ج، بزرگ‌نمایی ۳۰۰ برابر و تصاویر د، ه، و، بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر [۲۹].

پلیمر بسیار تعیین کننده است که با روش هایی همچون بررسی تصاویر SEM و شمارش پلاکت های چسبیده تعداد تقریبی آنها مورد ارزیابی قرار می گیرد. اما یکی از روش های دقیق تر به منظور شمارش پلاکت های چسبیده به سطح پلیمر، روش لاکتات دی هیدروژناز (LDH) است. LDH آنزیم سیتوسولیک (Cytosolic) بوده که در اغلب سلول های زنده از جمله پلاکت ها موجود است. بنابراین زمانی که پلیمری در معرض پلاسمای سرشار از پلاکت (Platelet Rich Plasma) قرار گرفته، سپس با LDH وارد واکنش می شود، میزان فعالیت LDH را می توان به عنوان معیاری از چسبیدن پلاکت ها به سطح در نظر گرفت. این روش که روشی آنزیمی بوده، تعداد پلاکت های چسبیده را در طول موج ۳۴۰ نانومتر و بر اساس نمودار کالیبره کردن مورد ارزیابی قرار می دهد [۳۱]. روش برآورد میزان پلاکت چسبیده به سطح پلیمر با اندازه گیری LDH، بر اساس آزاد شدن محتوای LDH، پس از انحلال یاخته ای پلاکت های چسبیده به سطح پلیمر (Lysis) است [۳۲].

یکی از رویکردهای بهبود خون سازگاری و عدم چسبندگی پلاکت بر روی سطح زیست مواد، بهبود آب دوستی سطح و ایجاد بار منفی بر روی آن است. در مطالعه که توسط Kim و همکاران انجام گرفت، پلی اتریورتان با پلی اتیلن اکسید سولفون شده در جرم مولکولی های مختلف اصلاح سطح شد (شکل ۱۲-الف) و مشاهده کردند که با افزایش جرم مولکولی PEO-SO₃، چسبندگی پلاکت بر روی سطح به شکل موثری کاهش پیدا می کند (شکل ۱۲-ب) [۳۳].

علاوه بر چسبندگی پلاکت، فعال شدن آنها نیز در ایجاد لخته خون نقشی کلیدی را ایفا می کند. دقیقاً به همان صورت که چسبیدن و تغییر مورفولوژی سلولی بر روی زیست پلیمرها از عوامل اساسی زیست سازگاری و خون سازگاری محسوب

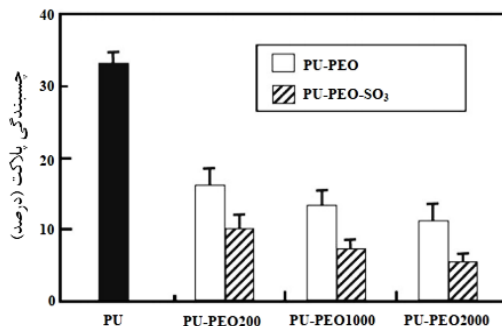


شکل ۱۱ بررسی چسبندگی سلولی با میکروسکوپ CLSM. سطر بالا پس از ۱ ساعت گرم خانه گذاری و سطر پایین پس از ۳ روز گرم خانه گذاری [۳۰].

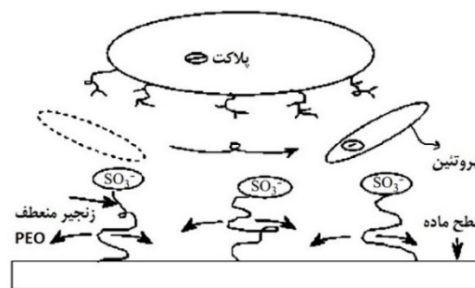
آزمایش نمونه PMEMTC با نتایج PTMC به عنوان پلیمر پایه و PMEA به عنوان نمونه مرجعی مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از ۱ ساعت گرم خانه گذاری نمونه ها، مورفولوژی گرد شکل از سلول ها مشاهده شد و پس از ۱ و ۳ روز گرم خانه گذاری، رشد سلولی و تغییر مورفولوژی از طریق ایجاد چسبندگی کانونی صریح به همراه لیف های اکتین ضخیم بر روی PMEMTC مشهود بوده که نتایج آن با PMEA قابل مقایسه بوده که گویای زیست سازگاری و خون سازگاری بهبود یافته پلیمر مورد بحث بوده است (شکل ۱۱).

۴-۸ چسبندگی و فعال شدن پلاکت

چسبندگی پلاکت به سطح و فعال شدن آن یکی دیگر از آزمون های مهم در سنجش خون سازگاری پلیمرها است. تعداد پلاکت های چسبیده به سطح پلیمر، در تشکیل لخته بر روی

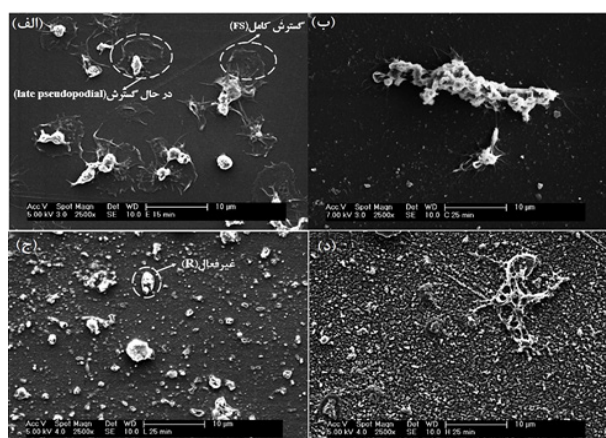


(ب)



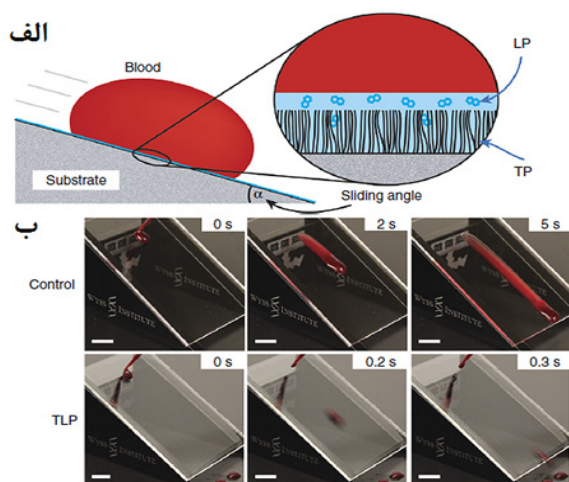
(الف)

شکل ۱۲ (الف) طرح واره سازوکار ممانعت از چسبندگی پلاکت بر روی پلی یورتان اصلاح شده با پلی اتیلن اکسید سولفون شده و (ب) تعداد پلاکت های چسبیده بر روی سطح پلی یورتان، پلی یورتان اصلاح شده با پلی اتیلن اکسید و پلی یورتان اصلاح شده با پلی اتیلن اکسید سولفون شده [۳۳].



شکل ۱۴ تصاویر SEM از فعالیت پلاکت‌ها در سطوح الف) ظرف کشت سلولی پلی‌استایرنی (TCP)، ب) پلی‌یورتان اصلاح‌نشده، ج) پلی‌یورتان اصلاح‌شده با LMWH، د) پلی‌یورتان اصلاح‌شده با UFH [۳۵].

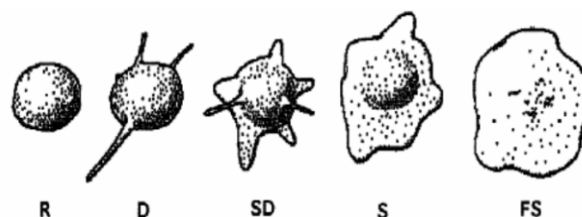
سریع خون‌سازگاری زیست‌مواد را تعیین کرد. به‌عنوان مثال در پروژه‌ای که در موسسه Wyss دانشگاه هاروارد انجام گرفت، محققان پوشش جدیدی به نام TLP را بر روی سطوح اکریلیک ایجاد کردند و از روش قطره خون غلطان (Blood Repellency) بر روی سطوح شیددار از ماده موردنظر استفاده کردند. این پوشش از لایه مولکولی منعطف پرفلوئوروکربن (Tethered Perfluorocarbon (TP)) که بر روی فیلم مایعی از پرفلوئوروکربن (Liquid Perfluorocarbon (LP)) درجه پزشکی متصل‌شده، تشکیل شده است (شکل ۱۵-الف). در این مطالعه، خون‌سازگاری سطح از طریق تعیین زمان عبور قطره



شکل ۱۵ الف) طرح‌واره سطح اصلاح‌شده با پوشش TLP در تماس با قطره خون. ب) رفتار قطره خون غلطان با سطح اکریلیکی (با زاویه ۳۰ درجه نسبت به افق) اصلاح‌نشده به‌عنوان نمونه کنترلی (سطر بالا) و اصلاح‌شده با پوشش TLP (سطر پایین) [۳۶].

می‌شود، عدم چسبندگی و تغییر مورفولوژی پلاکت‌ها بر روی سطح زیست‌پلیمرها از مهم‌ترین عوامل در خون‌سازگاری محسوب می‌شود. فعالیت پلاکت‌ها با تغییرات مورفولوژی از حالت قرصی‌شکل به درجه متفاوتی از پخش‌شوندگی آن‌ها مشخص می‌شود. در حقیقت با فعال شدن پلاکت‌ها، مواد زیست‌فعالیتی همچون آدنوزین دی‌فسفات (ADP) و ترومبکسان A2 (TXA2) از آن رهایش پیدا کرده، سبب تجمع، فعالیت و تغییر مورفولوژی آن می‌شود. اندازه یا وسعت پلاکت‌های پخش‌شده می‌تواند در ۵ حالت طبقه‌بندی شود که توصیف‌کننده روند فعالیت پلاکت‌ها است. حالت اول، حالتی است که پلاکت‌ها قرصی‌شکل هستند (Round) و سپس با فعال شدن آن‌ها، مورفولوژی به‌ترتیب به حالت شاخه‌دار (Dendritic)، پخش شاخه‌ای (Spread Dendritic)، درحال پخش (Spreading) و پخش کامل (Fully Spread) تقسیم‌بندی می‌شود. شکل ۱۳ طرح‌واره‌ی مورفولوژی‌های مورد بحث را نشان می‌دهد [۳۴ و ۳۵].

تصاویر SEM ارائه‌شده در شکل ۱۴ مورفولوژی پلاکت‌های چسبیده به سطح پلی‌یورتان، پلی‌یورتان اصلاح‌شده با هپارین با جرم مولکولی پایین و هپارین تجزیه‌نشده (UFH) را نشان می‌دهد [۳۵]. از میزان تغییر مورفولوژی پلاکت‌ها می‌توان میزان خون‌سازگاری زیست‌مواد به‌کار گرفته شده را ارزیابی کرد. همان‌طور که از شکل ۱۳ مشخص شده است، مقدار چسبندگی پلاکت‌ها بر روی سطح کنترل پلی‌استایرنی زیاد بوده، مورفولوژی اغلب آن‌ها نیز به‌صورت در حال پخش یا پخش کامل است که عدم خون‌سازگاری این ماده را نشان می‌دهد. همچنین در مورد پلی‌یورتان اصلاح‌نشده، پلاکت‌های چسبیده در حال تغییر مورفولوژی (Early Pseudopodia) هستند که حاکی از عدم خون‌سازگاری مطلوب آن است. اما برای پلی‌یورتان‌های هپارینه شده، مورفولوژی سلولی اغلب به حالت گرد شکل باقی مانده‌اند که نشان از سطح خون‌سازگاری مطلوب پلیمر اصلاح‌شده است [۳۵]. همچنین در برخی موارد نیز می‌توان به‌صورت مشاهده‌ای و



شکل ۱۳ طرح‌واره فعال شدن پلاکت‌ها از روی تغییر مورفولوژی آن‌ها [۳۴ و ۳۵].

مطالعه انجام شده سعی شد تا با معرفی فرایند انعقاد خون بر روی زیست پلیمرها و ارائه روش‌های سنجش خون‌سازگاری، همچون چسبندگی پروتئین، ارزیابی زمان‌های انعقاد شامل زمان پروترومبین، زمان ترومبوپلاستین فعال شده و زمان ترومبین، بررسی میکروسکوپی چسبندگی سلولی، همولیز خون، چسبندگی و فعالیت پلاکت، در مسیر توسعه بهبود پلیمرهای خون‌سازگار گام مثبتی در تحقیق و توسعه مواد پلیمری در کاربردهای پزشکی و در تماس با خون برداشته شود.

تشریح و قدردانی

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

خون از سطح و همچنین عدم مشاهده مسیر عبور آن، مورد ارزیابی قرار گرفت و مشاهده شد که سطح اصلاح شده با TLP با زاویه ۳۰ درجه از لحظه برخورد قطره با سطح تا عبور کامل از آن بدون آن‌که ردی از مسیر خون برجا بماند تنها ۰/۳ ثانیه طول کشیده و این درحالی است که برای نمونه اصلاح نشده، مدت زمان عبور خون ۵ ثانیه بوده، رد مسیر عبور خون از سطح نیز کاملاً مشخص است (شکل ۱۴) [۳۶].

۵ نتیجه گیری

با توسعه پلیمرها و گسترش استفاده آن‌ها در کاربردهای پزشکی نظیر داربست‌های قلبی و عروقی، کاتترها، دریچه‌های مصنوعی قلب، رگ‌های مصنوعی، غشاهای مورد استفاده در فرایند تصفیه خون و ... توجه محققان را هرچه بیشتر به سمت ارتقای سطح خون‌سازگاری این زیست‌مواد معطوف کرده است. در

مراجع

1. Vermette P., Griesser J.H., Laroche G., Guidoin R., *Biomedical Applications of Polyurethanes*, Landes Bioscience, Georgetown, 160-168, **2001**.
2. Dean IV H., *Development of Biopoly Materials for Use in Prosthetic Heart Valve Replacements*, MSc Thesis, Colorado state University, **2012**.
3. Ansari F., Dehghan R., Role of Polymers Used in Hormone Delivery of Contraceptive Systems for Prevention of Pregnancy, *Polymerization*, 9, 8-29, **2020**.
4. Barzin J., Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Madaeni S.S., Mirzadeh H., Characterization of Polyethersulfone Hemodialysis Membrane by Ultrafiltration and Atomic Force Microscopy, *J. Membr. Sci.*, 237, 77-85, **2004**.
5. Barzin J., Madaeni S. S., Mirzadeh H., Mehrabzadeh, M. Effect of Polyvinylpyrrolidone on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulfone. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 6, 3804-3813, **2004**.
6. Shahrabi S.S., Barzin J., Shokrollahi P., Blood Cell Separation by Novel PET/PVP Blend Electrospun Membranes. *Polymer Testing*, 66, 94-104, **2018**.
7. Shahrabi S.S., Mortaheb H.R., Barzin J., Ehsani M.R., Nanoporous Polyether Sulfone Membrane, Preparation and Characterization: Effect of Porosity and Mean Pore Size on Performance. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 6, 2, 71-84, **2017**.
8. Bosch T., Thiery J., Gurland H.J., Seidel D., Long-Term Efficiency, Biocompatibility, and Clinical Safety of Combined Simultaneous LDL-Apheresis and Haemodialysis in Patients with Hypercholesterolaemia and End-Stage Renal Failure, *Nephrol. Dial. Transplant.*, 8, 1350-1358, **1993**.
9. Bantjes A., Clotting Phenomena at the Blood-Polymer Interface and Development of Blood Compatible Polymeric Surfaces. *Polym. Int.*, 10, 267-274, **1978**.
10. Gristina A.G., Naylor P.T., Myrvik Q.N., Biomaterial-Centered Infections: Microbial Adhesion Versus Tissue Integration, In *Pathogenesis of Wound and Biomaterial-Associated Infections*, Springer London, 237, 193-216, **1990**.
11. Paola F., Messori M., Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes, In *Modification of Polymer Properties*, 109-130, **2017**.
12. Michael W King, Introduction of Blood Coagulation, <https://themdicalbiochemistrypage.org/blood-coagulation.php>, available in 20 July **2017**.
13. Franklyn W.D., *Blood Compatibility*, 1, 89-98, **1987**.
14. Aebischer P., Schluep M., Déglon N., Joseph J. M., Hirt L., Heyd B., Goddard M., Hammang J.P., Zurn A.D., Kato A.C., Regli F., Intrathecal Delivery of CNTF Using Encapsulated Genetically Modified xenogeneic Cells in Amyotrophic Lateral Sclerosis Patients, *Nature Medicine*, 2, 696, **1996**.
15. Turgeon, M.L., *Clinical Hematology: Theory and Procedures*. Lippincott Williams & Wilkins, 355-359, **2005**.
16. Salimi E., Ghaee A., Ismail A. F., Karimi M., Anti-Thrombogenicity and Permeability of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane with Sulfonated Alginate Toward Blood Purification, *Inter. J. Biol. Macromol.*, 116, 364-377, **2018**.
17. Zhang J., Yan B., He C., Hao Y., Sun S., Zhao W., Zhao C., Urease-Immobilized Magnetic Graphene Oxide as a Safe and Effective Urea Removal Recyclable Nanocatalyst for Blood Purification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 19, 8955-8964, **2020**.
18. Tu M.M., Xu J.J., Qiu Y.R., Surface Hemocompatible Modification of Polysulfone Membrane via Covalently Grafting Acrylic Acid and Sulfonated Hydroxypropyl Chitosan. *RSC Advances*, 9, 11, 6254-6266, **2019**.
19. Dehghan R., Barzin J., Development of a Polysulfone Membrane with Explicit Characteristics for Separation of Low Density Lipoprotein from Blood Plasma. *Polymer Testing*, 85, 106438, **2020**.
20. Dehghan R., Barzin J., Membrane Patterning Through Horizontally Aligned Microchannels Developed by Sulfated Chopped Carbon Fiber for Facile Permeability of Blood Plasma Components in Low-Density Lipoprotein Apheresis. *Separation and Purification Technology*, 278, 119512, **2021**.
21. Kamal A.H., Tefferi A., Pruthi R.K., How to Interpret and Pursue an Abnormal Prothrombin Time, Activated Partial Thromboplastin Time and Bleeding Time in Adults. In *Mayo Clinic Proceedings*, 82, 7, 864-873, **2007**.
22. Carvalhal F., Cristelo R. R., Resende D. I., Pinto M. M., Sousa E., Correia-da-Silva, M. Antithrombotics from the Sea: Polysaccharides and Beyond, *Marine Drugs*, 17, 3, 170, **2019**.
23. Zhu L., Song H., Wang J., Xue L., Polysulfone Hemodialysis Membranes with Enhanced Anti-Fouling and Hemocompatibility Modified by Poly (Vinyl Pyrrolidone) via In-situ Cross-linked Polymerization. *Materials Science and Engineering: C*, 74, 159-166, **2017**.

24. Huang X.J., Guduru D., Xu Z.K., Vienken J., Groth T., Blood Compatibility and Permeability of Heparin-Modified Polysulfone as Potential Membrane for Simultaneous Hemodialysis and LDL Removal. *Macromolecular Bioscience*, 11, 1, 131-140, **2011**.
25. Singh H., Purohit S.D., Bhaskar R., Yadav I., Gupta M.K., Mishra N.C., Development of Decellularization Protocol for Caprine Small Intestine Submucosa as a Biomaterial. *Biomaterials and Biosystems*, 5, 100035, **2020**.
26. Venault A., Wu J.R., Chang Y., Aimar P., Fabricating Hemocompatible Bi-continuous Pegylated PVDF Membranes via Vapor-induced Phase Inversion. *Journal of Membrane Science*, 470, 18-29, **2014**.
27. Rajaraman R., Rounds D.E., Yen S. P.S., Rembaum A. N. D. A., A Scanning Electron Microscope Study of Cell Adhesion and Spreading In-vitro. *Experimental Cell Research*, 88, 2, 327-339, **1974**.
28. Dehghan R., Barzin J., Low Density Lipoprotein (LDL) Apheresis from Blood Plasma via Anti-biofouling Tuned Membrane Incorporated with Graphene Oxide-modified Carageenan. *Journal of Membrane Science*, 620, 118878, **2021**.
29. Nie C., Ma L., Xia Y., He C., Deng J., Wang L., Zhao C., Novel Heparin-Mimicking Polymer Brush Grafted Carbon Nanotube/PES Composite Membranes for Safe and Efficient Blood Purification. *Journal of Membrane Science*, 475, 455-468, **2015**.
30. Fukushima K., Inoue Y., Haga Y., Ota T., Honda K., Sato C., Tanaka M., Monoether-tagged Biodegradable Polycarbonate Preventing Platelet Adhesion and Demonstrating Vascular Cell Adhesion: A Promising Material for Resorbable Vascular Grafts and Stents. *Biomacromolecules*, 18, 11, 3834-3843, **2017**.
31. Tsai W. B., Grunkemeier J. M., Horbett T. A., Human Plasma Fibrinogen Adsorption and Platelet Adhesion to Polystyrene. *Journal of Biomedical Materials Research*, 44, 2, 130-139, **1999**.
32. Elahi E., Study of Polymer Platelet Adhesion by LDH, Ph.D. Thesis, Iran University, Tehran, Iran, **1998**.
33. Han D. K., Jeong S. Y., Kim Y. H., Min B. G., Cho H. I., Negative Cilia Concept for Thromboresistance: Synergistic Effect of PEO and Sulfonate Groups Grafted onto Polyurethanes. *Journal of Biomedical Materials Research*, 25, 5, 561-575, **1991**.
34. Dehghan R., Koosha M., Specification of Polyurethane as Prosthetic Heart Valve, *Polymerization*, 5, 48-60, **2015**.
35. Aksoy E.A., Synthesis and Surface Modification Studies of Biomedical Polyurethanes to Improve Long term Biocompatibility, Doctor of Philosophy Thesis, Middle East Technical University, **2008**.
36. Leslie D. C., Waterhouse A., Berthet J. B., Valentin T. M., Watters A. L., Jain A., Super E. H., A Bioinspired Omniphobic Surface Coating on Medical Devices Prevents Thrombosis and Biofouling. *Nature Biotechnology*, 32, 11, 1134, **2014**.

واژه‌های کلیدی:

چرخ‌دنده پلیمری،
عملکرد چرخ‌دنده،
واماندگی

مروری بر روش‌های بررسی و عملکرد چرخ‌دنده‌های پلیمری

رسول محسن‌زاده^{*}، احسان نوزاد بناب^۱
تهران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، گروه مهندسی مکانیک،

چکیده ...

چرخ‌دنده‌ها در مقایسه با سایر دستگاه‌های انتقال قدرت می‌توانند گشتاورهای متنوعی را با نسبت سرعت ثابت منتقل کنند. چرخ‌دنده‌های فلزی علی‌رغم استحکام بالا دارای معایبی مانند خوردگی شیمیایی، نیاز به روان‌کاری مستمر، هزینه راه‌اندازی و تعمیرات زیاد و ایجاد آلودگی صوتی و محیطی هستند. در سال‌های اخیر، پلیمرها به دلیل سبک بودن، مقاومت خوردگی بالا، تولید آسان و کار در شرایط خشک، در کاربردهای زیادی مانند تجهیزات اندازه‌گیری و دارویی، لوازم جانبی رایانه‌ها، چاپگرهای اداری و خودپردازها، جایگزین مواد فلزی شده‌اند. کمبود استانداردهای مربوط به عملکرد چرخ‌دنده‌های پلیمری باعث شد تا محققان برای بررسی رفتار چرخ‌دنده‌ای پلیمرها از آزمون چرخ‌دنده استفاده کنند. در بین تحقیقات انجام گرفته، تمرکز محققان در بخش‌های متفاوت از جمله تعیین گشتاور بحرانی یا به تعریفی دیگر، ظرفیت تحمل بار، رفتار چرخ‌دنده در گشتاورهای پایین‌تر و بالاتر از گشتاور بحرانی، مقاومت خستگی چرخ‌دنده، رفتار سایشی چرخ‌دنده در مقیاس میکرو و ماکرو و همچنین مقاومت حرارتی چرخ‌دنده جلب شده است. علاوه بر این، اختلاف روش و ارائه روش‌های نوین برای بررسی عوامل اشاره شده به منظور بررسی عملکرد چرخ‌دنده در تحقیقات صورت گرفته، قابل مشاهده است. به طور کلی، جنس پلیمر، گشتاور و دور کاری از عوامل تأثیرگذار بر واماندگی چرخ‌دنده‌های پلیمری تشخیص داده شده‌اند. در این پژوهش، روش و نتایج تحقیقات انجام شده بر روی انواع چرخ‌دنده‌های ساخته شده با مواد پلیمری پرکاربرد ارائه شده است. به گونه‌ای که تلاش شده با مقایسه عملکرد انواع چرخ‌دنده‌ها، بتوان به یک جمع‌بندی کلی در مورد کاربرد آن‌ها رسید.

^{*}پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir

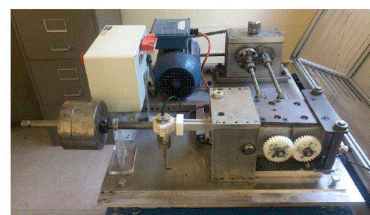
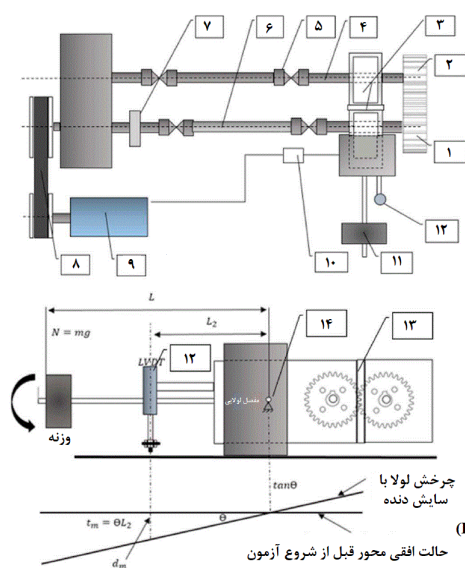
۱ مقدمه

شده برای بررسی عملکرد چرخ دنده‌های پلیمری و نتایج آنها به تفصیل پرداخته شده است.

۲ عملکرد چرخ دنده‌های پلیمری

ماو و همکاران [۸]، عملکرد چرخ دنده‌های پلیمری پلی استال و نایلون را مورد بررسی قرار دادند. بدین منظور، از دستگاه آزمون چرخ دنده با قابلیت اندازه‌گیری پیوسته سایش دنده استفاده شد و دمای دنده‌ها با بکارگیری دوربین مادون قرمز ثبت شد. مشخصات دستگاه آزمون چرخ دنده استفاده شده در تحقیق مورد نظر در شکل ۱ مشاهده می‌شود. آزمون‌های اولیه روی سامانه‌های پلی استال-پلی استال و نایلون-نایلون تحت سرعت ثابت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و گشتاورهای، به ترتیب، ۷-۱۶/۱ و ۲۰-۵ نیوتن-متر انجام شد. برای پلی استال و در گشتاورهای بیشتر از ۹ نیوتن-متر، نرخ سایش افزایش زیادی یافت. با رسیدن مقدار سایش چرخ دنده پلی استال به بیشتر از ۴۰ درصد ضخامت دنده، دمای سطح دنده افزایش یافته و واماندگی به دلیل تغییر شکل دنده (در اثر نرم شدن) اتفاق افتاد و سازوکار واماندگی، سایش حرارتی عنوان شد. شکل ۲ نمایی از پروفیل سایش دنده پلی استال تحت گشتاورهای ۷ و ۱۰ نیوتن متر را نشان می‌دهد. در مقایسه با پلی استال، نرخ سایش در چرخ دنده‌های نایلون-نایلون کمتر بود و افزایش گشتاور تأثیر زیادی بر نرخ سایش نداشت. در گشتاورهای کمتر از ۱۰ نیوتن متر، واماندگی در چرخ دنده‌های نایلون-نایلون رخ نداد ولی در گشتاورهای بالای ۱۰ نیوتن متر، شکست در ناحیه گام و در چرخ دنده محرک مشاهده شد. دلیل شکست دنده از جنس

چرخ دنده‌ها یکی از تجهیزات کارآمد و پرکاربرد در زمینه انتقال قدرت محسوب می‌شوند. اهمیت انتقال قدرت توسط چرخ دنده‌ها در ماشین‌های دقیق و کاربردهایی که در آنها دقت درگیری چرخ دنده‌های محرک و متحرک اهمیت دارد، بسیار زیاد است [۱]. چرخ دنده‌ها در صنعت خودرو، حمل و نقل، صنایع دریایی، دستگاه‌های شکل دهی، لوازم برقی، دوچرخه، صنعت اسباب بازی و سایر صنایع به کار می‌روند [۲]. چرخ دنده‌های پلاستیکی به طور وسیع در کاربردهای زیادی مانند تجهیزات اندازه‌گیری و دارویی، لوازم جانبی رایانه‌ها، چاپگرهای اداری و خودپردازها، جایگزین مواد فلزی شده‌اند [۳]. مزایای این چرخ دنده‌ها شامل سبکی، خودروان کاری، ایجاد صدای کم، تولید آسان و هزینه پایین آنهاست [۴]. با این وجود، نرخ سایش زیاد، دمای کاری محدود و مقاومت مکانیکی پایین در چرخ دنده‌های پلیمری، در مقایسه با انواع فلزی، کاربرد آنها را محدود می‌سازد [۵]. از این رو، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه عملکرد چرخ دنده‌های پلیمری به منظور شناسایی سازوکار واماندگی، انجام شده است. مطالعه عملکرد چرخ دنده‌های پلیمرها شامل بررسی دمای سطح، سازوکار سایش و واماندگی و نیز دوام آنها تحت آزمون چرخ دنده است. عواملی شامل استحکام مکانیکی، استحکام سایشی، رفتار شکست، رفتار ویسکوالاستیک و استحکام در دمای بالا بر عملکرد چرخ دنده‌ای مواد تأثیرگذار هستند [۶]. با استفاده از آزمون چرخ دنده می‌توان سایش دنده، طول عمر چرخ دنده، مقدار تغییر شکل و نیز افزایش دمای دنده را اندازه گرفت [۷]. در این پژوهش به انواع روش‌های استفاده



θ: زاویه چرخش لولا

t_m : سیگنال سایش

d_m : جابه‌جایی اندازه‌گیری شده با LVDT

l و l_2 : فاصله تکیه گاهی میان وزنه و حسگر

۱. چرخ دنده محرک

۲. چرخ دنده متحرک

۳. مجموعه بلوک‌های تکیه گاهی

۴. محور متحرک

۵. کوپلینگ پوینورسال

۶. محور محرک

۷. کلاچ مخروطی

۸. پولی

۹. موتور

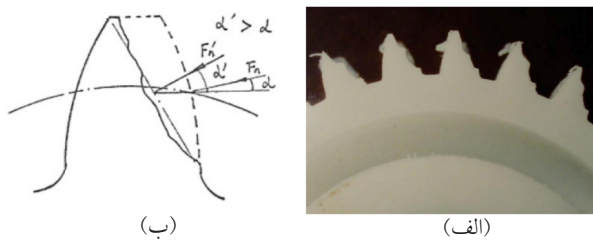
۱۰. کنترلر موتور

۱۱. وزنه

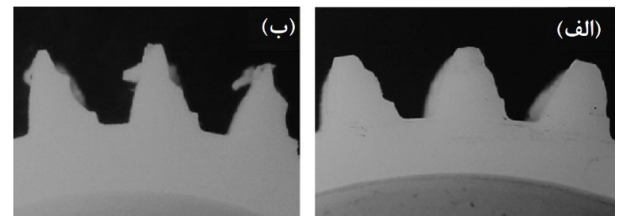
۱۲. حسگر جابه‌جایی خطی (LVDT)

۱۳. فاصله انداز محوری

شکل ۱ دستگاه آزمون چرخ دنده پلیمری با قابلیت اندازه‌گیری پیوسته سایش [۸].



شکل ۳ (الف) و اماندگی چرخ‌دنده پلی‌استال تحت سایش شدید و (ب) افزایش زاویه فشار با سایش دنده که منجر به تشدید نیروی اصطکاک و سایش دنده می‌شود [۹].



شکل ۲ فرم سایش دنده در چرخ‌دنده های پلی‌استال (الف) پس از 2×10^5 دور و تحت گشتاور ۷ نیوتن-متر و (ب) پس از $1/5 \times 10^5$ دور تحت گشتاور ۱۰ نیوتن-متر [۸].

پلی‌استال نقش چرخ‌دنده متحرک را داشت. ماو و همکاران [۱۰] عملکرد چرخ‌دنده‌های پلیمری ماشین‌کاری شده از جنس پلی‌استال را در سامانه درگیری پلی‌استال-پلی‌استال بررسی کرده، با انواع تزریق شده مقایسه کردند. آزمایش‌ها در محدوده گشتاور ۹-۶ نیوتن‌متر و با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه انجام شدند. از یک روش بارگذاری تدریجی یا پله‌ای برای تعیین گشتاور بحرانی استفاده شد. در این روش، تنها از یک جفت چرخ‌دنده استفاده شده و چرخ‌دنده‌ها تحت گشتاوری ثابت در مدت زمان ثابت و محدود قرار گرفتند و در مرحله بعد، گشتاور به اندازه یک واحد ($0/5$ نیوتن‌متر) افزایش یافته، در مدت مشابه اعمال شد و این فرآیند تا اماندگی چرخ‌دنده ادامه یافت. مزیت این روش تعیین گشتاور بحرانی با بکارگیری یک آزمون (و در مدت چند ساعت) به جای آزمون‌های متعدد تحت گشتاور ثابت (و به مدت چندین هفته) بود. نتایج آزمون نشان داد که سایش چرخ‌دنده پلی‌استال تحت گشتاور ۹ نیوتن‌متر افزایش ناگهانی یافته، پلیمر دچار اماندگی شد. نوع سایش تحت این گشتاور از نوع سایش چسبان ذکر شد که دلیل آن به بروز حرارت اصطکاک در سطح دنده نسبت داده شد. به دلیل حرارت اصطکاک بالا پس از گشتاور بحرانی، سایش حرارتی در سطح دنده غالب شده، باعث اماندگی دنده شد. نتیجه بر این شد که در گشتاورهای کمتر از مقدار بحرانی، نرخ سایش بسیار کمتر از حالتی بود که دنده تحت گشتاورهای بیشتر از مقدار بحرانی قرار داشت. دلیل این امر افزایش ناگهانی دمای دنده تحت گشتاور بحرانی و نزدیک شدن آن به دمای ذوب پلی‌استال عنوان شد. نتایج نشان داد که رفتار سایشی و سازوکار اماندگی در چرخ‌دنده‌های پلی‌استال ماشین‌کاری شده، مشابه چرخ‌دنده‌های تزریق شده در فرآیند قالب‌گیری تزریقی بود.

سینگ و همکاران [۱۱] سازوکار سایش و اماندگی در سه نوع پلیمر مختلف شامل اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS)،

نایلون نزدیک ناحیه گام به افزایش دمای دنده در این ناحیه نسبت داده شد که باعث کاهش استحکام دنده در گام دنده و شکست آن شد. دلیل رخداد شکست در چرخ‌دنده‌های محرک به علت اصطکاک لغزشی و سایش در دنده‌ها نسبت داده شد که رو به بیرون از ناحیه گام بود و باعث ایجاد فرورفتگی در این منطقه شد (شکل ۲-الف). در نتیجه ایجاد فرورفتگی، استحکام دنده در ناحیه گام کاهش و تمرکز تنش افزایش یافت که این پدیده منجر به تسریع شکست در دنده محرک شد.

لی و همکاران [۹]، سازوکار سایش و اماندگی را در دو سامانه نایلون (محرک)- پلی‌استال (متحرک) و پلی‌استال (محرک)-نایلون (متحرک) بررسی کردند. با بکارگیری نایلون به عنوان چرخ‌دنده محرک، چرخ‌دنده پلی‌استال (متحرک) به دلیل نرخ سایش بالا دچار اماندگی شد. از سوی دیگر، در سامانه چرخ‌دنده‌ای پلی‌استال (محرک)-نایلون (متحرک)، عملکرد سایشی بسیار بهبود یافت که این روند نشان داد که نوع جفت درگیر (برحسب محرک یا متحرک بودن)، تأثیر زیادی بر عملکرد چرخ‌دنده‌ای دارد. با بکارگیری روش اجزای محدود مشخص شد که فشار تماسی حین شروع درگیری بین دو دنده (وضعیت هجوم)، بیشتر از همین فشار در پایان درگیری (وضعیت عقب‌نشینی) است. این رفتار باعث شد که ریشه دنده در چرخ‌دنده محرک و نوک دنده در چرخ‌دنده متحرک، سایش بیشتری نسبت به سایر مناطق داشته باشند. هنگامی که چرخ‌دنده پلی‌استال نقش متحرک را داشت، سایش زیاد نوک دنده باعث افزایش زاویه فشار و تسریع سایش نوک دنده شد (شکل ۳) و به دلیل مقاومت پایین‌تر پلی‌استال نسبت به سایش حرارتی و در مقایسه با نایلون، ترکیب نایلون-پلی‌استال عملکرد ضعیفی را از خود نشان داد. از سوی دیگر، ترکیب پلی‌استال-نایلون عملکرد بسیار بهتری داشت زیرا سایش در قسمت ریشه بسیار کمتر از نوک دنده بود و با توجه به مقاومت سایشی بیشتر نایلون، سایش نوک دنده در چرخ‌دنده متحرک بسیار کمتر از زمانی بود که

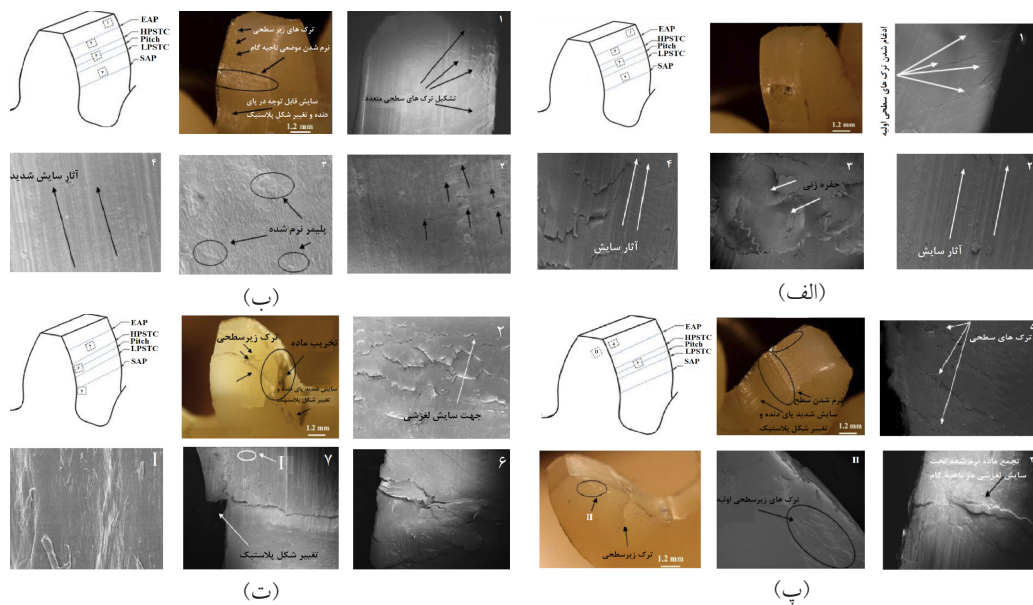
را با افزایش دما حفظ می‌کند. افزون بر این، مقاومت سایشی بالای پلی‌استال، نسبت به دو پلیمر دیگر، باعث کاهش بیشتر نرخ سایش برای این پلیمر شد. دوام چرخ‌دنده‌ها و سازوکار و اماندگی آن‌ها تحت گشتاور $1/4$ نیوتن-متر و سرعت 900 دور بر دقیقه، بررسی شد. مقایسه دوام چرخ‌دنده‌های پلیمری نشان داد که پلی‌استال بیشترین و ABS کمترین دوام را داشتند که این روند به مقاومت سایشی و حرارتی بالای پلی‌استال مرتبط دانسته شد. بررسی مودهای و اماندگی چرخ‌دنده‌ها نیز نشان داد که ABS تحت سایش شدید قرار گرفته و از ناحیه گام دنده دچار شکست شد. پلی‌اتیلن، که مقاومت سایشی بالاتری داشت، تحت ترک خستگی در ناحیه ریشه دچار شکست شد که این نوع شکست به سایش تدریجی پای دنده و نرم شدن آن در دمای بالا نسبت داده شد که خم شدن دنده حول ناحیه ریشه را رقم زد. با انحراف دنده حول ریشه، برخورد ضربه‌ای میان دو جفت چرخ‌دنده درگیر افزایش یافته و این پدیده باعث ایجاد ترک در ناحیه ریشه شد که این ترک‌ها در چرخه‌های بعدی گسترش یافته، شکست ریشه را ایجاد کردند. چرخ‌دنده‌های پلی‌استال تعداد دور حداکثر تعیین شده برای هر آزمون را طی کرده و به دلیل مقاومت سایشی بالا، دچار و اماندگی نشدند.

ساریتا و همکاران [۱۲]، سازوکار و اماندگی سطح دنده در سامانه چرخ‌دنده‌ای پلی‌آمید ۶۶- فولاد را تحت گشتاورهای $1/8$ ، $3/5$ ، 4 و $4/5$ نیوتن-متر بررسی کردند. افزایش گشتاور از $1/8$ به $4/5$ نیوتن-متر، دمای سطح دنده را حدود 32 درصد افزایش داد. مطابق شکل ۵-الف و تحت گشتاور $1/8$ نیوتن-متر، حفره‌زنی سطح در نزدیکی ناحیه گام و تحت شرایط خشک غالب بود. حضور ترک‌های زیرسطحی در نواحی گام و سردنده ناشی از اعمال بار خستگی در سطح تماس دنده عنوان شد. تشکیل حفره‌های بزرگ در ناحیه گام منجر به کاهش سطح تماس و اعمال بار اضافی به سطح سردنده شد ولی در ناحیه پای دنده، سایش خفیف بود. از سوی دیگر و تحت گشتاور $3/5$ نیوتن-متر، دمای سطح دنده بالا رفته، تشکیل ترک‌های زیرسطحی را تسریع کرد که دلیل آن کاهش استحکام پلیمر در دمای بالا عنوان شد (شکل ۵-ب). در ناحیه پای دنده، سایش بالای دنده و تغییر شکل پلاستیک مشاهده شد که دلیل این امر به وقوع پدیده تأخیر دورانی نسبت داده شد. این پدیده در اثر اختلاف مدول الاستیک میان پلیمر و فولاد ایجاد می‌شود که در آن چرخش چرخ‌دنده فولادی به دلیل خم شدن دنده پلیمری با تأخیر مواجه می‌شود. دلیل خم شدن دنده، ضربه‌زدن دنده فولادی به دنده پلیمری حین درگیری است که باعث ایجاد ارتعاشات شده، تأخیر دورانی را باعث می‌شود. در نتیجه این



شکل ۴ دستگاه آزمون چرخ‌دنده و بکارگیری دماسنج غیر تماسی مادون قرمز برای اندازه‌گیری دمای کاری چرخ‌دنده‌ها [۱۱].

پلی‌اتیلن سنگین و پلی‌استال را حین درگیری با چرخ‌دنده فولادی و تحت گشتاور و دوره‌های مختلف بررسی کردند. از دستگاه آزمون چرخ‌دنده مجهز به حسگر غیر تماسی مادون قرمز استفاده شد که در شکل ۴ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل مشخص است، از چرخ‌دنده فولادی به عنوان چرخ‌دنده متحرک استفاده شد. نتایج اندازه‌گیری دما نشان داد که با افزایش گشتاور، دمای سطح دنده بالا رفته، بیشترین افزایش دما در چرخ‌دنده پلی‌استال و کمترین مقدار افزایش دما در چرخ‌دنده پلی‌اتیلن مشاهده شد که دلیل این امر ضریب اصطکاک بالاتر پلی‌استال، نسبت به دو پلیمر دیگر عنوان شد. عامل دیگر افزایش دمای بیشتر پلی‌استال به زبری سطح بالاتر آن، بر اساس نتایج زبری سنجی از سطح دنده‌ها، نسبت داده شد که منجر به تولید حرارت اصطکاک‌کی بیشتری در سطح دنده شد. هم‌چنین بررسی رفتار چرخ‌دنده‌های پلیمری تحت دور و گشتاورهای مختلف نشان داد که افزایش دمای ناشی از افزایش گشتاور $8-7$ مرتبه بیشتر از افزایش دمای ناشی از بالا بردن سرعت آزمون بود. نتایج آزمون سایش نشان داد که افزایش دور آزمون باعث کاهش سایش دنده شد که دلیل این امر به کاهش زمان تماس میان دو دنده و در نتیجه افزایش نرخ کرنش دنده نسبت داده شد. با افزایش نرخ کرنش، سفتی و استحکام ماده بالا رفته، در نتیجه مقاومت آن به سایش افزایش خواهد یافت. با مقایسه نرخ سایش پلیمرهای مختلف مشخص شد که ABS بیشترین و پلی‌استال کمترین نرخ سایش را در تمامی گشتاورها داشتند. دلیل این روند به تردی و شکنندگی بالای ABS نسبت داده شد که بازبایی الاستیک ضعیفی در برابر تغییر شکل از خود نشان داد. هم‌چنین، استحکام ضربه کمتر ABS نسبت به دو پلیمر دیگر عاملی مؤثر برای افزایش نرخ سایش ذکر شد. علیرغم افزایش دمای بیشتر چرخ‌دنده پلی‌استال نسبت به سایر نمونه‌ها، نرخ سایش آن کمتر بود. این رفتار به استحکام بالای پلی‌استال (حتی در دماهای بالا) ارتباط داده شد که حالت الاستیک و سفتی خود



شکل ۵ سازوکار واماندگی در سامانه چرخ دنده ای پلی آمید ۶۶-فولاد تحت (الف) گشتاور ۱/۸ نیوتن-متر و دور ۱۰۵ × ۸/۶، (ب) گشتاور ۳/۵ نیوتن-متر و دور ۱۰۵ × ۲/۸، (پ) گشتاور ۴ نیوتن-متر و دور ۱۰۵ × ۱/۴، و (ت) گشتاور ۴/۵ نیوتن-متر و دور ۱۰۵ × ۰/۴ [۱۲].

ناحیه گام صورت پذیرفت (شکل ۵-د).

۳ نتیجه گیری

چرخ‌دنده‌ها از جمله اجزای پر کاربرد برای انتقال دور و قدرت در انواع سامانه استفاده می‌شود. چرخ‌دنده‌های پلیمری به دلیل هزینه‌های تولید کم، خودروانکاری، کارکرد کم صدا و همچنین وزن کم، مورد توجه صنعتگران قرار گرفته است. نایلون و پلی‌استال، دو پلیمر پرکاربرد برای ساخت چرخ‌دنده‌های پلیمری هستند. با این حال، تحقیقات بر روی مواد دیگری از جمله پلی اتیلن و اکریلونیتریل بوتادین استایرن صورت گرفته است. با توجه به تحقیقات اشاره شده در بخش ۲، می‌توان نتیجه گرفت که نایلون به دلیل مقاومت حرارتی بالاتر از دیگر مواد، ظرفیت تحمل بار بالاتر دارد. با این وجود، این پلیمر به دلیل داشتن ماهیت آب‌دوستی، در محیط‌های مرطوب جذب آب کرده، منجر به افت خواص مکانیکی این پلیمر می‌شود. بنابراین، کاربرد این نوع جنس چرخ‌دنده در محیط مرطوب توصیه نمی‌شود. پلی‌استال نیز با این که مقاومت حرارتی کمتر از نایلون دارد، ولی، به دلیل بالاتر بودن مقاومت سایشی این پلیمر نسبت به نایلون در گشتاورهای پایین‌تر، عمر بیشتری از نایلون دارد.

پدیده و به دلیل تغییر شکل زیاد دنده پلیمری، تماس زودرس و چند باره در ناحیه پای دنده رخ داده، این روند باعث افزایش براده‌برداری از سطح پای دنده توسط نوک سخت دنده فولادی در شروع تماس میان دو دنده می‌شود. در شکل ۵-ب هم چنین می‌توان نرم‌شدن موضعی سطح تماس در ناحیه گام را مشاهده کرد که به تماس تک دنده و تغییر جهت سایش لغزشی در گام دنده ارتباط داده شد. هم چنین، ترک‌های زیرسطحی نیز در ناحیه سردنده مشاهده شد که این ترک‌ها به تدریج ادغام شده، تشکیل ترک‌های بزرگ‌تر را دادند. در ناحیه پای دنده نیز آثار سایشی عمیق مشخص بود. سازوکار واماندگی تحت گشتاور ۴ نیوتن-متر مشابه با گشتاور ۳/۵ نیوتن-متر بوده، تنها تفاوت در شدت بیشتر واماندگی در ۴ نیوتن-متر بود. مطابق شکل ۵-ج، سایش شدید و تغییر شکل پلاستیک در پای دنده مشاهده شد و نرم شدن موضعی براده‌های سایشی و تجمع آن‌ها در ناحیه گام واضح بود. هم چنین، ترک‌های سطحی در گام دنده و ترک‌های زیرسطحی در لبه سر دنده و با عمق بیشتر از حالت قبل، مشاهده شد. تحت گشتاور ۴/۵ نیوتن-متر، واماندگی حرارتی پلیمر در گام دنده و سایش حرارتی در پای دنده واضح بود و تحت دمای بالای دنده، که فراتر از دمای شیشه‌ای پلیمر بود، تخریب ماده در

مراجع

1. Juvinall R.C. and Marshek K.M., Fundamentals of Machine Component Design, John Wiley & Sons, New York, **2006**.
2. Davis J.R., Gear Materials, Properties, and Manufacture. ASM International, **2005**.
3. Kirupasankar S., Gurunathan C., and Gnanamoorthy R., Transmission Efficiency of Polyamide Nanocomposite Spur Gears, *Materials & Design*, 39, 338-343, **2012**.
4. Mohsenzadeh R., Soudmand B., and Shelesh-Nezhad K., Failure Analysis of POM Ternary Nanocomposites for Gear Applications: Experimental and Finite Element Study, *Engineering Failure Analysis*, 140, 106606, **2022**.
5. Mohsenzadeh R., Soudmand B., and Shelesh-Nezhad K., A Combined Experimental-numerical Approach for Life Analysis and Modeling of Polymer-based Ternary Nanocomposite Gears, *Tribology International*, 107654, **2022**.
6. Kim C.H., Durability Improvement Method for Plastic Spur Gears, *Tribology International*, 39, 11, 1454-1461, **2006**.
7. Pogačnik A. and Tavčar J., An Accelerated Multilevel Test and Design Procedure for Polymer Gears, *Materials & Design*, 65, 961-973, **2015**.
8. Zhang Y., A Physical Investigation of Wear and Thermal Characteristics of 3D Printed Nylon Spur Gears, *Tribology International*, 141, 105953, **2020**.
9. Li W., An Investigation on the Wear Behaviour of Dissimilar Polymer Gear Engagements, *Wear*, 271, 9-10, 2176-2183, **2011**.
10. Mao K., The Wear and Thermal Mechanical Contact Behaviour of Machine Cut Polymer Gears, *Wear*, 332, 822-826, **2015**.
11. Singh P.K. and A.K. Singh, An Investigation on the Thermal and Wear Behavior of Polymer Based Spur Gears, *Tribology International*, 118, 264-272, **2018**.
12. Sarita B. and Senthilvelan S., Effects of Lubricant on the Surface Durability of an Injection Molded Polyamide 66 Spur Gear Paired with a Steel Gear, *Tribology International*, 137, 193-211, **2019**.

واژه‌های کلیدی:

الیاف
پشم گوسفند،
عایق حرارتی،
عایق صوتی،
جاذب صوت،
کامپوزیت پلیمری

کامپوزیت‌های پلیمری حاوی الیاف پشم گوسفند با کاربرد عایق‌های حرارتی و صوتی: از معرفی تا کاربرد

محسن صدرالدینی*

ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

الیاف پشم گوسفند به‌عنوان یک لیف طبیعی و دوست‌دار محیط‌زیست در میان تمام الیاف نساجی از جایگاه بسیار ویژه‌ای برخوردار است که دلیل آن خواص منحصر به فرد آن از جمله خواص عایق حرارتی بالا، عایق و جاذب مناسب صوت، خود خاموش‌شوندگی، مقاومت بالا در برابر شعله، وزن کم و استحکام بالا است. اگرچه الیاف پشم به‌طور سنتی در پوشاک و منسوجات کاربرد دارد، اما کاربردهای بسیار متنوع دیگری را نیز می‌توان برای آن قائل شد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای صنعتی الیاف پشم گوسفند استفاده به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های پلیمری با کاربرد عایق‌های حرارتی و جاذب‌های صوتی است. هدف این مقاله مروری معرفی الیاف پشم گوسفند و شناساندن آن به‌عنوان لیفی با عملکرد بالا به‌جای جایگزین طبیعی و ارزان قیمت برای الیاف پلیمری سنتزی است. در این راستا، تلاش شده است تا بررسی جامعی پیرامون کامپوزیت‌های پلیمر-پشم با کاربری عایق حرارتی و جاذب صوت انجام شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.sadroddini@urmia.ac.ir

۱ مقدمه

اصطلاح الیاف با کارایی بالا (High Performance Fiber) یا به اختصار HPF معمولاً به کاربردهای الیاف خارج از نقش سنتی آن‌ها در پوشاک و منسوجات مانند فرش و پرده اشاره دارد. برخی تعریف محدودتری برای HPF بر اساس ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها شامل مدول بالا، استحکام کششی بالا، مقاومت شیمیایی یا حرارتی بالا ارائه کرده‌اند و الیاف طبیعی مانند پشم و پنبه را در این دسته قرار نداده‌اند [۱]. با این وجود، پشم لیفی منحصربه‌فرد و دارای خواص مطلوب بسیاری است که تولیدکنندگان الیاف مصنوعی علی‌رغم تمام پیشرفت‌های صورت گرفته هنوز قادر به تقلید کامل از آن نیستند. صنعت نساجی از طیف گسترده‌ای از الیاف حیوانات استفاده می‌کند که پشم گوسفند مهم‌ترین آن‌هاست. تولید جهانی پشم گوسفند تنها در سال ۲۰۱۱ حدود ۱/۰۷ میلیون تن بوده و هر ساله در حال افزایش است [۲]. علاوه بر نساجی، الیاف پشم دارای کاربردهای فنی متعددی برای پوشاک و منسوجات صنعتی مقاوم در برابر شعله، عایق‌های حرارتی و صوتی، غربالگری و مواد کامپوزیتی دارد [۳].

۲ طبقه‌بندی الیاف پشم گوسفند

به‌طور کلی، الیاف پشم بر اساس قطر متوسط الیاف به سه دسته: پشم ظریف (Fine Wool) (قطر کمتر از ۲۴/۵ میکرومتر)، پشم متوسط (Medium Wool) (قطر ۲۴/۶ تا ۳۲/۵ میکرون) و پشم درشت (Coarse Wool) (قطر بالاتر از ۳۲/۵ میکرون) طبقه‌بندی می‌شود. پشم ظریف و متوسط بیشتر برای کاربردهای نساجی استفاده می‌شود در حالی که پشم درشت برای پوشاک به کار نمی‌رود. پشم درشت تقریباً ۴۰٪ از کل تولید پشم را تشکیل می‌دهد که عمدتاً برای ساخت کفپوش (فرش و قالیچه)، نم، مواد عایق، محصولات بسته‌بندی و ریسمان کاربرد دارد [۲]. مهم‌ترین نژاد گوسفند برای تولید پشم مرغوب، مریوس است. این نژاد ابتدا از اسپانیا نشئت گرفت و حدود ۲۰۰ سال پیش به استرالیا معرفی شد و در نهایت گوسفندان برای تولید پشم با ویژگی‌های مطلوب ظرافت (Fineness)، طول، درخشندگی، چین خوردگی و رنگ توسعه یافتند [۳، ۴].

۳ ترکیب شیمیایی الیاف پشم

پشم از پروتئینی به نام کراتین تشکیل شده که حاوی پنج عنصر اصلی کربن، اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد بوده و دارای ساختار مارپیچی α -helical است (جدول ۱). یکی از ویژگی‌های این کراتین‌های سخت، غلظت گوگرد بالاتر نسبت

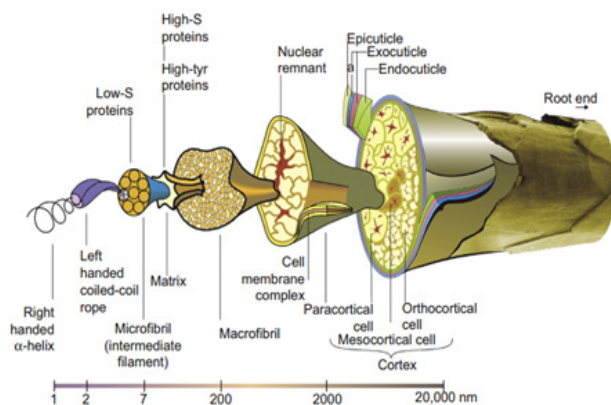
جدول ۱ ترکیب درصد شیمیایی میانگین الیاف پشم معمولی [۸].

عنصر	C	H	O	N	S
%	۵۰	۷	۲۲-۲۵	۱۶-۱۷	۳-۴

به کراتین‌های نرم، مانند کراتین‌های پوست است [۵]. الیاف پشم از مخلوط پیچیده‌ای از تقریباً ۱۷۰ پروتئین مختلف تشکیل شده است. واحدهای ساختاری اساسی پروتئین‌ها اسیدهای آمینه هستند. از ویژگی‌های شیمیایی پشم می‌توان به محتوای بالای کراتین خالص حاوی اسیدهای آمینه مانند گلیسین، آلانین، سرین، پرولین، نالین، سیستین، ایزومرهای لوسین، اسید آسپارتیک گلوتامیک اسید و ... اشاره کرد. به‌عبارت‌دیگر، پشم کولپلمری از ۱۸ اسید آمینه است، در حالی که الیاف مصنوعی کولپلمرهایی با دو مونومر هستند. محتوای مختلف اسیدهای آمینه در الیاف پشم به مزایای آن در خصوصیات شیمیایی کمک بسیار ویژه‌ای می‌کند. به‌عنوان مثال، سیستین حاوی گوگرد ویژگی مهم الیاف پشم است. مقدار گوگرد بالاتر در پشم به معنی مقاومت بالاتر در برابر اثرات شیمیایی و خواص فیزیکی-شیمیایی بالاتر است [۶، ۷].

۴ ساختار الیاف پشم

همانند سایر الیاف پستانداران، پشم ترکیب زیستی متشکل از مناطقی با ترکیب فیزیکی و شیمیایی متفاوت است. طرح‌واره ساختار مورفولوژیکی پیچیده لیف پشم ظریف در شکل ۱ نشان داده شده است. الیاف ظریف پشم حاوی دو نوع سلول است: سلول‌های کوتیکول خارجی (External Cuticle Cells) و سلول‌های قشر داخلی (Internal Cortex) [۴]. الیاف



شکل ۱ طرح‌واره ساختار و مورفولوژی الیاف پشم مریوس [۳].

نمد در شرایط مرطوب هستند [۹].

۵ مقاومت در برابر شعله (Flame Resistance) و خود خاموش شونده‌گی (Self-Extinguishing)

پشم بالاترین مقاومت در برابر شعله را میان تمام الیاف نساجی رایج دارد. مقاومت طبیعی بالای پشم در برابر شعله به دلیل ساختار شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد آن است. برخلاف سایر الیاف نساجی که عمدتاً از کربن و اکسیژن تشکیل شده‌اند، الیاف پشم دارای نسبت بالایی از نیتروژن و گوگرد است (جدول ۱). این امر عامل اصلی در دمای اشتعال بالای $570-600^{\circ}\text{C}$ و شاخص حدی اکسیژن (Oxygen Limiting Index) یا LOI برابر ۲۶-۲۵٪ است که برای فعال سازی احتراق لازم است و بالاتر از غلظت معمولی اکسیژن اتمسفر محیطی (۲۱٪) است. علاوه بر آن، پس از اشتعال، گرمای کم احتراق ($4/9\text{ kcal/g}$) و رطوبت زیاد (حدود ۱۵٪) پشم، انتشار آهسته شعله و خاموش شدن آسان آن را در پی دارد [۶، ۱۰].

الیاف پشم همچنین بر خلاف الیاف گرمانرم مانند پلی استر در هنگام سوختن ذوب نمی‌شود. در الیاف پشم، لایه بیرونی سلول‌های کوتیکول توسط غشای سلولی با پیوندهای عرضی کم از قشر مغزی جدا می‌شود. هنگامی که الیاف گرم می‌شوند، سلول‌های کوتیکول تمایل به جدا شدن از قشر مغز دارند و به دلیل غلظت بالای گوگرد، زغال (Char) تولید می‌کنند که قسمت عمده لیف را از اکسیژن عایق می‌کند [۱۱]. علاوه بر آن، پشم هنگام سوزاندن ذرات و گازهای سمی منتشر نمی‌کند، البته پروانه‌ها یا انگل‌ها به پشم حمله می‌کنند و قبل از استفاده در ساختمان نیاز به تغییرات شیمیایی دارند [۱۲]. جدول ۲ مقایسه‌ای از انتقال‌های حرارتی (Thermal Transitions) الیاف بسیار رایج را نشان می‌دهد. با اصلاحات شیمیایی مختلف، الیاف پشم می‌توانند بازدارندگی شعله خود را افزایش دهند،



شکل ۲ تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی از لیف پشم مریوس تمیز [۳].

پشم درشت، اغلب حاوی نوع سوم سلول (Medulla) نیز هستند که هسته مرکزی سلول‌ها را در امتداد محور لیف تشکیل می‌دهند. جزء اصلی لیف که ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی آن را تعیین می‌کند، قشر مغز (Cortex) است که از سلول‌های ارتوکورتیکال (Orthocortical) و پاراکورتیکال (Paracortical) تشکیل شده است [۱]. پوسته خارجی (Epidermis) نیز دارای سه لایه است: ۱- لایه بیرونی (اپیکوتیکول)، متشکل از اسیدهای آمینه α با فعالیت شیمیایی کم، ۲- لایه میانی (اگزوکوتیکول)، متشکل از کراتین غیربلوری و ۳- لایه داخلی (اندوکتیکول)، متشکل از پروتئین بسیار متبلور [۷].

سلول‌های کوتیکول یا فلس‌ها (Scales) که تقریباً ۱۰٪ از توده لیف را تشکیل می‌دهند، غلافی در اطراف قشر ایجاد می‌کنند. سلول‌های کوتیکول که هم در امتداد و هم در اطراف محیط هر لیف مانند کاشی‌های روی سقف همپوشانی دارند، به وضوح در میکروسکوپ نوری یا الکترونی روبشی دیده می‌شوند (شکل ۲). این ساختار، پشم را در میان الیاف نساجی منحصر به فرد می‌کند. سلول‌های کوتیکول مسئول توانایی پشم برای تبدیل شدن به

جدول ۲ مقایسه انتقال‌های حرارتی به عنوان بازدارندگی شعله الیاف گوناگون [۲].

لیف	$T_p, ^{\circ}\text{C}$ pyrolysis	$T_c, ^{\circ}\text{C}$ ignition	LOI, %	$H_c\text{ kJg}^{-1}$
پشم	۲۴۵	۶۰۰	۲۵	۲۷
پنبه	۳۵۰	۳۵۰	۱۸/۴	۱۹
اکریلیک	۲۹۰	>۲۵۰	۱۸/۲	۳۲
پلی پروپیلن	۴۷۰	۵۵۰	۱۸/۶	۴۴
پلی استر	۴۴۷-۴۲۰	۴۸۰	۲۱-۲۰	۲۴

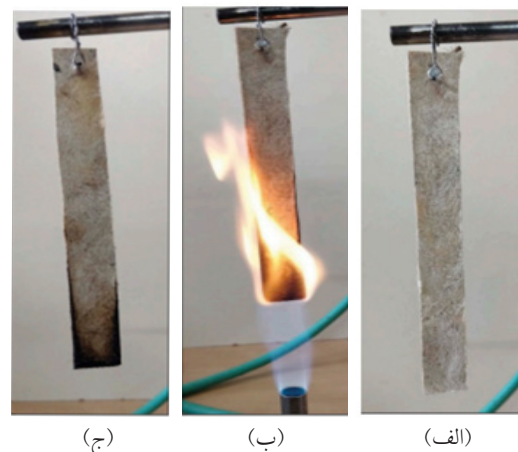
عایق معمولی ارائه می‌دهد و مزایایی را به توسعه اقتصادی و پایدار ساختمان‌های سبز اضافه می‌کند. بنابراین از منظر توسعه پایدار، انتخاب مواد خام با قابلیت بازیافت، تجدیدپذیر بودن، در دسترس و سازگار با محیط‌زیست مانند چوب، خاک رس، سنگ، کاه، الیاف زیستی و پشم گوسفند مهم است، مشروط بر اینکه هرگونه فراوری بیشتر روی آن با مصرف کم انرژی انجام شود [۱۳].

۶-۱ عایق حرارتی

تقاضا برای مصالح ساختمانی سبز، به‌ویژه مواد عایق از منابع تجدیدپذیر، به طور روزافزون در حال افزایش است. کاربرد مواد طبیعی از منابع تجدیدپذیر با خواص فیزیکی و مکانیکی قابل مقایسه با مواد معمولی اهمیت بیشتری یافته است. با توجه به پیشرفت‌های اخیر در علم و فناوری، می‌توان با اطمینان گفت که عایق‌های حرارتی ساخته‌شده از مواد طبیعی احتمالاً جایگزین مناسبی برای تخته‌های متداول ساخته‌شده از مواد مختلف مصنوعی (پشم معدنی، پلی‌استایرن یا پلی‌یورتان) خواهد بود. خواص تخته‌های عایق ساخته‌شده از الیاف آلی کاملاً با تخته‌های عایق معمولی ساخته‌شده از سایر مواد قابل مقایسه است [۱۵]. از طرفی، استفاده از مصالح طبیعی در ساختمان‌ها برای سلامت انسان مفید است. پلی‌استایرن منبسط شده (EPS) یکی از رایج‌ترین موادی است که امروزه به عنوان عایق حرارتی در ساختمان‌ها استفاده می‌شود و استفاده از آن با نگرانی‌های جدی ایمنی، زیست‌محیطی و بهداشتی مرتبط است، زیرا قابلیت اشتعال بسیار بالایی دارد و بخارات سمی تولید می‌کند [۸].

از منظر دیگر، می‌توان گفت که ساختمان‌ها منبع اصلی مصرف انرژی هستند. با این حال، با عایق حرارتی کافی ساختمان، مصرف سوخت ۵۰-۲۵٪ کاهش می‌یابد. هدایت حرارتی عامل مهمی در انتخاب نوع مواد عایق حرارتی است و در مورد این مواد مقدار آن کمتر از 0.065 W/mK است که توسط شاخص رومانایی $2/107 \text{ C}$ تعیین شده است. علاوه بر هدایت حرارتی کم، ماده عایق حرارتی مناسب با مقاومت حرارتی بیشتر از $0.50 \text{ m}^2\text{K/W}$ مشخص می‌شود. پشم گوسفند به دلیل ریز حفره‌های ایجادشده میان الیاف و ساختار لوله‌ای الیاف، خاصیت عایق خوبی دارد. در فصول سرد به افزایش دمای داخلی کمک می‌کند و در فصل گرما دمای داخل ساختمان را پایین نگه می‌دارد [۱۶].

عایق پشمی معمولاً از الیافی ساخته می‌شود که یا به صورت مکانیکی یا با استفاده از ۱۵-۵٪ چسب بازیافتی پلی‌استر به



شکل ۳ اشتعال پذیری کامپوزیت‌های پشم گوسفند (الف) قبل از اشتعال (ب) هنگام اشتعال (ج) پس از خود خاموش شونده‌گی [۲].

مانند عملیات فلوتوروشیمیایی که باعث افزایش مقاومت طبیعی در برابر لکه (Stain-Resistance) نیز می‌شود [۶]. مقاومت ذاتی پشم در برابر شعله، مقاومت بالایی در برابر شعله برای کامپوزیت‌ها نیز ایجاد می‌کند. در مطالعه‌ای توسط گونا و همکاران [۲]، تمام نمونه‌ها بلافاصله پس از اشتعال زغالی شده، بدون چکه کردن (Dripping) خاموش شدند (شکل ۳) که منجر به بالاترین درجه ضد حریق V-0 می‌شود. پشم به دلیل توانایی زغال‌شدن، سهم قابل توجهی در خاموش کردن شعله دارد، زیرا زغال مانع از انتشار شعله می‌شود. بر این اساس، پس از آزمایش سوختگی عمودی، نمونه متلاشی نشده و هیچ تغییر شکلی پیدا نکرد و شکل اولیه خود را حفظ کرده است. این جنبه می‌تواند به ویژه در کاربردهای داخلی مفید باشد، زیرا در بیشتر مواقع مواد سوختنی آتش را با سرعت بیشتری منتشر می‌کند.

۶ کاربرد پشم به عنوان ماده عایق

پشم ماده عایق کارآمدی است که از دیرباز در لباس‌های بیرونی مانند کاپشن‌ها و کت‌های زمستانی استفاده می‌شود. پشم گوسفند به عنوان ماده جایگزین در ساختمان‌ها به عنوان عایق حرارتی و صوتی (عایق نما و سقف) یا در کامپوزیت‌ها با زمینه مختلف (پلیمری، خاکی یا سیمانی) در کشورهای غربی، به ویژه در اروپا و استرالیا رو به افزایش است [۱۳]. پشم دارای رسانایی گرمایی 0.043 W/mK و مقاومت گرمایی/توان عایقی $0.065 \text{ m}^2\text{K/W}$ است که آن را برای طراحی کامپوزیت‌های مورد استفاده در صنعت ساختمان یا عایق صوتی مفید می‌کند [۷]. پشم همچنین به عنوان عایق لرزش استفاده می‌شود [۱۴]. استفاده از چنین پشم‌های ضایعاتی، ماده رقابتی نسبت به مواد

جدول ۳ مقاومت حرارتی (RSI)، مقدار R و چگالی عایق پشم برای پنج نژاد متفاوت گوسفند [۱۳].

Properties	Romanov	Suffolk	North Country Cheviot	Commercial A	Commercial B
RSI (m ² K/W)	۰/۵۶	۰/۵۹۳۲	۰/۶۱۰۱	۰/۶۱۴۶	۰/۶۲۷۸
R value 25.4 mm (1")	۳/۵	۳/۷	۳/۸	۳/۸	۳/۸۹
Density (kg/m ³)	۲۲/۱	۲۲/۷	۲۳	۲۱/۹	۲۲

استایرن و سلولزی قابل مقایسه است. در پژوهش دیگری توسط دنس و همکاران [۱۶] مواد کامپوزیتی عایق حرارتی بوم‌شناختی و پایدار (Sustainable) مبتنی بر پشم گوسفند را از منظر هدایت حرارتی مورد مطالعه قرار داده‌اند. کامپوزیت‌ها با استفاده از دو نوع پیونددهنده (Binder) تهیه شدند: رزین اکریلیک-پلی‌یورتان و لاتکس لاستیک طبیعی که با روش‌ها و درصد‌های مختلف روی الیاف پشم اعمال شدند (شکل ۴). به منظور بررسی تغییرات هدایت حرارتی، پارامترهای ضخامت، چگالی، نوع و درصد پیونددهنده در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد مقدار هدایت حرارتی نمونه‌ها در بازه $0.04336 - 0.0324$ W/mK متغیر است (شکل ۵). مشخص شد که تمام نمونه‌های این مطالعه معیارهای ملی برای عملکرد حرارتی مواد عایق حرارتی را برآورده می‌کنند. پس از بررسی عمیق‌تر دو نمونه انتخاب شده، نتایج بیانگر ویژگی‌های جذب صدای خوب در محدوده بسامد در نظر گرفته شده نیز بودند [۱۶].

در پژوهش دیگری توسط کورجنیک و همکاران [۸] امکان‌سنجی جایگزینی عایق‌های حرارتی پرکاربرد با مواد

یکدیگر متصل می‌شوند تا خمیرها یا رول‌های عایق را تشکیل دهند. برخلاف الیاف شیشه، عایق پشمی را می‌توان بدون لباس محافظ نصب کرد زیرا باعث تحریک پوست، چشم یا مجاری تنفسی نمی‌شود. عایق پشم اغلب با بوراکس (Borax) اصلاح می‌شود تا خواص ضدآتش و دفع آفات آن افزایش یابد. در پژوهشی [۱۳] ارائه نتایج اولیه پروژه آزمایشی تولید عایق پشم که در آن مقیاس و اقتصاد تولید عایق پشم گوسفندی در نظر گرفته شده است، نتایج جالبی به دست آمد. میانگین نتایج آزمایش خواص حرارتی برای هر یک از نمونه‌ها با استفاده از روش آزمون استاندارد ASTM C1363 به دست آمد که در جدول ۳ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که تنها تفاوت‌های جزئی در مقادیر عایق حرارتی و چگالی مواد میان نژادهای نمونه و نمونه نژادهای مخلوط تجاری وجود دارد. جدول ۳ مقادیر R، RSI و چگالی عایق پشم را بر اساس نژاد گوسفند فهرست می‌کند. نتایج تأیید می‌کنند که عایق پشم دارای مقادیر RSI بیشتر از حداقل مورد نیاز در آیین‌نامه ساختمانی Nova Scotia، است. عملکرد عایق پشم با مقادیر گزارش شده در منابع پژوهشی با سایر مواد مانند عایق الیاف شیشه، پلی



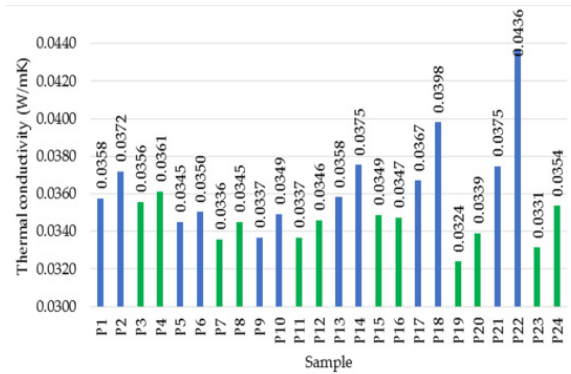
شکل ۴ مراحل ساخت نمونه‌های پشم عایق صوتی [۱۶].

باعث برخی مطالعات در مورد عملکرد صوتی آن نیز شده است. پشم ماده‌ای با مقاومت جریان کم و دارای چگالی kg/m^3 ۱۰۰-۱۰ است. برای دستیابی به عملکرد عایق صوتی مفید، ضخامت پشم باید بسیار زیاد (بیش از ۵۰ mm) باشد. چنین موادی می‌توانند تلفات انتقال صدا را در دیوارها تا ۶ dB یا بیشتر جذب کنند [۱].

بورلا و همکاران [۱۷] با هدف استفاده از پشم گوسفند به‌عنوان ماده ساختمانی نوآورانه با بهبود خواص جذب صدا، کاهش هزینه‌های تولید و حفاظت از محیط‌زیست عایق‌هایی متشکل از الیاف پشم را ساختند و مورد مطالعه قرار دادند (شکل ۶). آن‌ها هفت ماده با پرس گرم الیاف پشم و یکی با پرس سرد ساختند. نتایج نشان داد که به سادگی با پرس گرم پشم، محصول متفاوتی به دست می‌آید که می‌توان آن را فراوری کرد. مواد به‌دست‌آمده دارای خواص جذب صدای بسیار خوبی با مقادیر ضریب جذب صوتی بالای ۰/۷ در بازه بسامدی ۳۱۵۰-۸۰۰ هرتز بودند. نتایج ثابت می‌کند که پشم گوسفند دارای عملکرد جذب صدا قابل مقایسه با پشم معدنی یا اسفنج پلی‌یورتان بازیافتی است [۱۷].

در تحقیقات دیگری مطابق شکل ۷ نشان داده که پشم یک ماده عایق صوتی عالی به‌شمار می‌رود و حداکثر جذب صدا را در ضخامت ۶۰ mm ارائه می‌دهد. صفحات پشم گوسفندی دارای ضریب جذب صوت حدود ۰/۸۴ در ۲۰۰۰ هرتز هستند که می‌توانند تا ۶ dB کاهش تلفات انتقال در دیوارهای گچی را بهبود بخشند. پشم همچنین می‌تواند به‌عنوان عایق ارتعاش استفاده شود که تا ۱۰ dB بهبود را فراهم می‌کند [۱۳، ۱۵].

در پژوهشی توسط گونا و همکاران [۲]، کامپوزیت‌های پشم گوسفند-پلی‌پروپیلن ارزان‌قیمت (بدون هیچ‌گونه افزودنی بازدارنده شعله) حاوی ۹۰٪ الیاف پشم با الیاف PP به‌عنوان

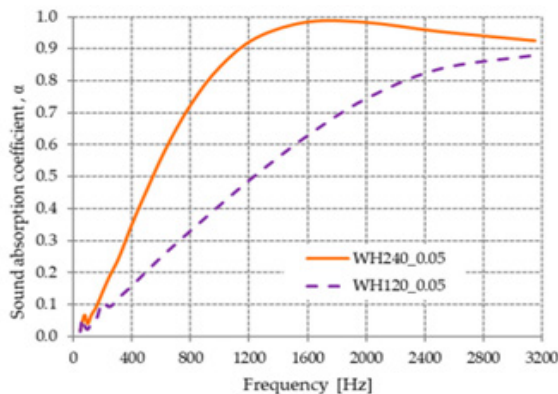


شکل ۵ تغییر هدایت حرارتی، علامت گذاری: آبی-نمونه‌های ساخته شده با رزین، سبز-نمونه‌های ساخته شده با لاتکس [۱۶].

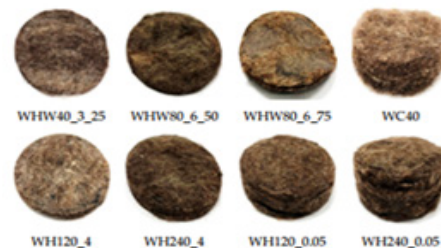
طبیعی و تجدیدپذیر که ارزش زیست‌محیطی بهتری دارند، بررسی شد. مشاهدات آن‌ها نشان داد که پشم گوسفند در مقایسه با پشم معدنی و سیلیکات‌کلسیم، ویژگی‌های عایق حرارتی قابل مقایسه‌ای را ارائه می‌دهد و در برخی کاربردها حتی از عملکرد بهتری برخوردار است. رویکردهای جدید در طراحی ساختمان‌های کارآمد و پایدار نه تنها بر اهداف کاهش مصرف انرژی تمرکز دارند، بلکه به دنبال کاهش هزینه‌های ساخت‌وساز از طریق استفاده از مواد طبیعی و محلی در دسترس نیز هستند [۸، ۱۳].

۶-۲ عایق صوتی

بازار محصولات عایق صوتی به دلیل اثربخشی آن‌ها به‌عنوان جاذب صدا و هزینه نسبتاً کم به‌طورکلی تحت سلطه صفحات اسفنجی و تخته‌های لینی است. پشم معمولاً برای استفاده به‌عنوان ماده هسته (Core) گران در نظر گرفته می‌شود. با این حال، استفاده روزافزون از پشم به‌عنوان ماده عایق حرارتی

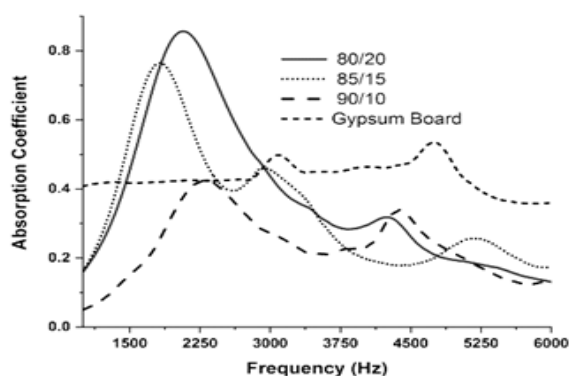


(ب)

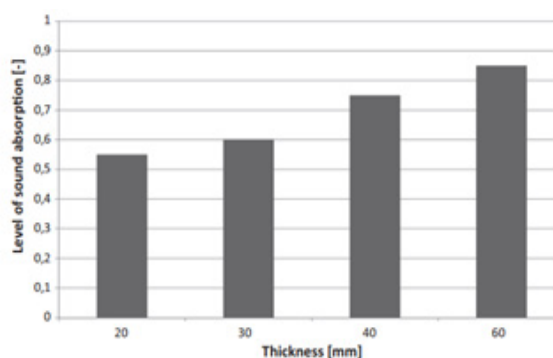


(الف)

شکل ۶ (الف) نمونه‌های تهیه شده برای اندازه‌گیری ضریب جذب صدا و (ب) تغییر در ضریب جذب آکوستیک نسبت به ضخامت [۱۷].



شکل ۸ عملکرد جذب صدا کامپوزیت‌های پشم-PP در فرکانس‌ها و مقادیر مختلف لیف [۲].



شکل ۷ مقادیر ضریب جذب صدا برای نمونه‌های آزمایشی با ضخامت‌های مختلف [۱۵].

صدا و عایق صوتی در هوا مناسب باشد و به عنوان روکش کاربردی یا دیوار جداکننده سبک وزن مستقل استفاده می‌شود (شکل ۹). تا جایی که نویسندگان ادعا کرده‌اند، این اولین صفحات ساندویچی مبتنی بر پشم گوسفند است که فقط از مواد طبیعی استفاده کرده است. ساختار فوق با استفاده از پوسته (Skin) ورق‌های کامپوزیتی مبتنی بر آهک هیدراته و هسته مبتنی بر پشم گوسفند تهیه شد. عوامل مختلفی از آن شامل ضریب جذب صدا، عایق صوتی در هوا، هدایت حرارتی، مقاومت حرارتی، مقاومت فشاری و مقاومت خمشی مورد بررسی قرار گرفت. شاخص عایق صدای هوارد ثبت شده صفحه ۳۸ dB بود. بر اساس داده‌های به‌دست‌آمده، می‌توان نتیجه گرفت که صفحه مورد مطالعه مقادیر قابل‌مقایسه‌ای با سایر راه‌حل‌های کنترل صدا مصنوعی ثبت کرده است [۱۹].



(الف)



(ب)

شکل ۹ صفحات ساندویچی آماده‌شده: (الف) نمای کلی از صفحات اندازه کامل و (ب) برش سطح مقطع [۱۹].

زمینه، به روش قالب‌گیری فشاری ساخته و با کاشی‌های سقف کاذب تجاری موجود مقایسه شد. همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود، کامپوزیت‌ها بهترین بازدارندگی شعله، ضریب جذب صدا تا ۰/۸۶ و هدایت حرارتی در بازه ۰/۰۸۳-۰/۰۵۳ W/mK را داشتند. کامپوزیت‌های پشم-PP پایداری حرارتی عالی تا دمای ۲۵۰ °C با کاهش وزن کمتر از ۱/۲٪ از خود نشان دادند. بالاترین میزان جذب آب کامپوزیت‌ها پس از ۲۴ ساعت ۳۴٪ (وزنی/وزنی) در مقابل ۸۴٪ برای دیوار گچی بود. کاربردهای بالقوه کامپوزیت پشم-PP در خودروسازی و داخل ساختمان است. دلری و همکاران [۱۸] پشم گوسفند را به عنوان ماده پایدار برای کاربردهای صوتی مورد مطالعه قرار دادند. این مواد از ترکیب پشم گوسفند با الیاف پلی‌استر به‌دست‌آمده از تکه‌های پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) بازیافتی که به عنوان پیونددهنده عمل می‌کنند (الیاف PET در دمای ذوب ۱۵۰-۱۴۰ °C ساخته شده‌اند. ماده نهایی دارای ۸۰٪ الیاف پشم گوسفند و ۲۰٪ باقی‌مانده الیاف PET بود. نتایج نشان داد که پشم گوسفند در ترکیب با الیاف PET ماده مناسب جاذب صدا در بسامدهای متوسط و بالا است. مقادیر ضریب جذب صوتی بالای ۰/۵ برای بازه بسامدی ۳۱۵۰-۶۰۰ هرتز برای بهترین ماده به‌دست‌آمد. در مقایسه با مواد عایق صوتی کلاسیک موجود در بازار یا در منابع پژوهشی، موارد به‌دست‌آمده در این تحقیق از ویژگی‌های خوبی برخوردار هستند. آن‌ها همچنین به دلیل عدم استفاده از پیونددهنده‌ها، سازگار با محیط‌زیست هستند و عوامل کاری (فشار و دما) نیاز به مصرف انرژی کم دارند. این مواد با خاصیت جذب صوتی بسیار خوب را می‌توان با پرس گرم و بدون وجود رطوبت نسبت به حالت استاندارد نمود به دست آورد [۱۸].

اخیراً در پژوهشی توسط تاماش و همکاران [۱۹]، صفحات ساندویچی جدیدی طراحی و پیشنهاد شده که می‌تواند برای جذب

نتیجه گیری

پشم گوسفند به عنوان یک لیف با عملکرد بالا دارای ویژگی های مثبت بسیاری است. طبیعی و تجدیدپذیر بوده و از سوخت های فسیلی به دست نمی آید. در تولید محصولات پشمی انرژی کمتری نسبت به الیاف مصنوعی مصرف می شود. یکی از بارزترین خواص پشم گوسفند مقاومت بالای آن در برابر شعله است. الیاف پشم آستانه اشتعال پذیری بالاتری نسبت به بسیاری از الیاف طبیعی و سنتزی دارد و تا دمای 600°C مقاوم در برابر شعله است و ذوب نمی شود و دودهای سمی کمتری در اثر

سوختن ایجاد می کند. بر اساس این ویژگی های منحصر به فرد، پژوهشگران حساب ویژه ای روی الیاف پشم گوسفند به عنوان فاز تقویت کننده در کامپوزیت های پلیمری باز کرده اند. نتایج تحقیقات نشان داده است که الیاف پشم نقش اساسی در بهبود خواص عایق حرارتی، عایق صوتی این کامپوزیت ها دارد. می توان ابراز امیدواری کرد که الیاف پشم گوسفند به دلیل کاهش هزینه های تولید و حفاظت از محیط زیست، رفته رفته جایگاه خود را به عنوان جایگزینی مناسب برای الیاف سنتزی پیدا کنند.

مراجع

- Hearle J. W., High-Performance Fibres, Woodhead Publishing Ltd, First Edition, USA, **2001**.
- Guna V., Ilangovan M., Vighnesh H.R., Sreehari, B.R., Abhijith S., Sachin H.E., Mohan C.B., Reddy N., Engineering Sustainable Waste Wool Biocomposites with High Flame Resistance and Noise Insulation for Green Building and Automotive Applications, *Journal of Natural Fibers*, 18, 1871-1881, **2021**.
- Millington K., Rippon J.A., Wool as a High-Performance Fiber, in Structure and Properties of High-Performance Fibers, Woodhead Publishing Ltd, First Edition, Oxford, **2017**.
- Davis M.L., Rippon J.A., the Coloration of Wool and Other Keratin Fibers, First Edition, John Wiley & Sons, UK, **2013**.
- Pekhtasheva E., Neverov A., Kubica S., Zaikov G. E., Biodegradation and Biodeterioration of Some Natural Polymers, *Chemistry and Chemical Technology*, 6, 263-280, **2012**.
- Allafi F., Hossain Md. S., Lalung J., Shaah M., Salehabadi A., Ahmad M. I., Shadi A., Advancements in Applications of Natural Wool Fiber, *Journal of Natural Fibers*, 19, 497-512, **2022**.
- Szatkowski P., Tadla A., Flis Z., Szatkowska M., Suchorowiec K., Molik E., The Potential Application of Sheep Wool as a Component of Composites, *Roczniki Naukowe Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego*, 17, 1-8, **2021**.
- Korjenic A., Klarić S., Hadžić A., Korjenic S., Sheep Wool as a Construction Material for Energy Efficiency Improvement, *Energies*, 8, 5765-5781, **2015**.
- Leeder J., Rippon J., Changes Induced in the Properties of Wool By Specific Epicuticle Modification, *Journal of the Society of Dyers And Colourists*, 101, 11-16, **1985**.
- Shaw T., White M.A., Benisek L., Rushforth M.A., Christoe J.R., Russell I.M., The Chemical Technology of Wool Finishing, in Handbook of Fiber Science and Technology: Chemical Processing of Fibers and Fabrics, First Edition, Routledge, **2018**.
- Benisek L., Communication: Improvement of the Natural Flame-Resistance of Wool. Part I: Metal-Complex Applications, *Journal of the Textile Institute*, 65, 102-108, **1974**.
- Beheshti M.H., Khavanin A., Safari V. A., Yahya M.N. Bin., Alami A., Khajenasiri F., Talebitooti R., Improving the Sound Absorption of Natural Waste Material-based Sound Absorbers Using Micro-perforated Plates, *Journal of Natural Fibers*, 19, 1-12, **2021**.
- Corscadden K.W., Biggs J.N., Stiles D.K., Sheep's Wool Insulation: A Sustainable Alternative Use for a Renewable Resource?, *Resources, Conservation And Recycling*, 86, 9-15, **2014**.
- Helepciuc C.M., Sheep Wool—A Natural Material Used in Civil Engineering, *Buletinul Institutului Politehnic Din Lasi. Sectia Constructii, Arhitectura*, 63, 21-30, **2017**.
- Zach J., Zach Korjenic A., Petránek V., Hroudová J., Bednar T., Performance Evaluation and Research of Alternative Thermal Insulations Based on Sheep Wool, *Energy and Buildings*, 49, 246-253, **2012**.
- Dénes T.O., Dénes Iştoan, R., Tămaş G., Daniela R., Manea D.L., Hegyi A., Popa F, Vasile O., Analysis of Sheep Wool-based Composites for Building Insulation, *Polymers*, 14, 2109, **2022**.
- Borlea S.I., Tiuc A.E., Nemeş O., Vermeşan H., Vasile O., Innovative Use of Sheep Wool for Obtaining Materials with Improved Sound-Absorbing Properties, *Materials*, 13, 694-707, 1-25, **2020**.
- Del R.R., Uris A., Alba J., Candelas P., Characterization of Sheep Wool as a Sustainable Material for Acoustic Applications, *Materials*, 10, 1277, **2017**.
- Tămaş G., Daniela R., Dénes T.O., Iştoan R., Tiuc A. E., Manea D. L., Vasile O., A Novel Acoustic Sandwich Panel Based on Sheep Wool, *Coatings*, 10, 148-162, **2020**.

مروری بر فناوری چاپ سه‌بعدی پلیمری: مواد، فرایند و راهبردهای طراحی برای کاربردهای پزشکی

امیر حسنوند*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

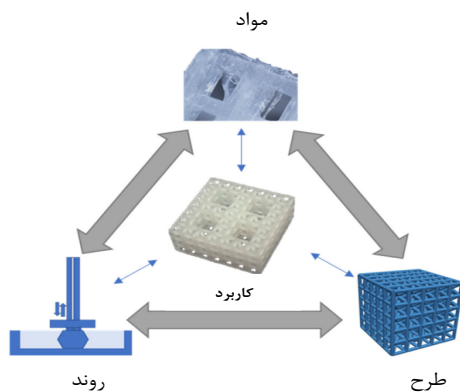
چاپ سه‌بعدی پلیمری فناوری نوظهوری است که تحقیقات بیشتر در این زمینه منجر به بهبود مستمر عملکرد طراحی چاپ سه‌بعدی پلیمری و پیشبرد مرزها در مهندسی و پزشکی می‌شود. چاپ سه‌بعدی پلیمری امکان چاپ قطعات کاربردی کم‌هزینه با خواص و قابلیت‌های متنوع را فراهم می‌کند. در اینجا، تحقیقات مربوط به مواد، فرایندها و راهبردهای مرتبط با کاربردهای پزشکی ارائه و بررسی می‌شود. تحقیقات در مواد منجر به توسعه پلیمرهایی با ویژگی‌های مفید مکانیکی و زیست‌سازگاری شده است. تنظیم خواص مکانیکی با تغییر عوامل فرایند چاپ به دست می‌آید. فناوری‌های چاپ سه‌بعدی پلیمری شامل اکستروژن، لایه‌برداری ورق، پلیمری‌شدن نوری، لایه افزایشی، هم‌جوشی مبتنی بر پودر، پاشش مواد و رسوب مستقیم است، که روش‌های جوهرافشان حرارتی و لیزری رایج‌تر هستند. دو فناوری لایه‌برداری ورق و رسوب مستقیم در کاربردهای پزشکی کمتر استفاده می‌شوند. رسوب مستقیم مواد، طراحی معماری‌های سودمند و سفارشی را امکان پذیر می‌کند. راهکارهای طراحی، مانند توزیع سلسله‌مراتبی مواد، تعادل خواص متضاد را ممکن می‌سازد. کاربردهای پزشکی بیشتر بررسی شده شامل داربست‌های بافتی، کاشتینه‌های دندان، آموزش پزشکی، سامانه‌های تحویل دارو و تجهیزات ایمنی می‌شود. در آخر به مطالعه چالش‌ها و موانع چاپ سه‌بعدی پلیمری پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

چاپ سه‌بعدی،
پلیمرها،
فناوری مشبک‌ها،
مهندسی،
پزشکی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

amirhasnvand.contact@gmail.com



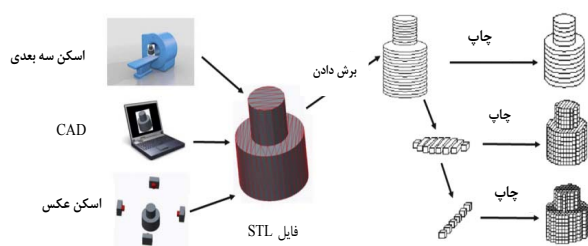
شکل ۱ ملاحظات مواد، فرایند و طراحی برای کاربردهای پزشکی که برای نمونه داربست بافتی نشان داده شده است [۳].

بر اساس تغییرات عملکرد نسبت داده شده به عدم قطعیت و تغییرات بخشی در فرایند چاپ سه بعدی وجود دارد [۱،۳]. مطالعات مقایسه‌ای برای داربست‌های بافتی می‌تواند به راهبردهای طراحی بسیار متفاوتی بر اساس تصمیم‌های مختلف فرایند مواد/چاپ دست یابد. به‌عنوان مثال، داربست‌های بافتی ساخته شده از پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با استفاده از مدل‌سازی رسوب ذوب شده دارای ساختارهای سازگارتر با قابلیت تجزیه زیستی هستند، در حالی که داربست‌های تیتانیوم چاپ شده با تفجوشی لیزری انتخابی، سفتی بالاتری دارند، اما قابلیت تجزیه زیستی ندارند. این انتخاب‌ها سپس بر طراحی توپولوژیکی داربست تأثیر می‌گذارد، زیرا معمولاً چاپ پلی‌کاپرولاکتون به‌عنوان ساختاری مبتنی بر خرپا امکان‌پذیر نیست، در حالی که فرایندهای تفجوشی لیزری انتخابی قادر به تولید تیتانیوم به‌شکل‌هایی برای دستیابی به ساختارهای مبتنی بر خرپا از نظر مکانیکی کارآمد هستند که تخلخل بالایی را برای آن ایجاد می‌کنند. حجم‌های خالی بزرگ برای رشد بافت به‌طور کلی، تصمیم‌گیری‌ها در مورد راهبردهای مواد، فرایند و طراحی به‌صورت غیرخطی و یکپارچه اتفاق می‌افتد که مستلزم بررسی دقیق و آگاهی از رابطه آن‌ها با برنامه‌های کاربردی است [۴]. بنابراین، چاپ سه بعدی با اصطلاحات دیگر به‌عنوان تولید لایه‌ای، ساخت افزودنی، تولید خودکار رایانه‌ای، نمونه‌سازی سریع، یا فناوری فرم آزاد جامد (SFF) نیز شناخته می‌شود. در روش‌های متعارف یا کسر (قالب‌سازی، ماشین‌کاری، شکل‌دهی، ریخته‌گری، تزریق، برش لیزری)، شی یا طرح نهایی با کم کردن متوالی مواد از ماده حجیم شکل می‌گیرد. معمولاً هندسه‌های غیر استاندارد و شی چند ماده‌ای با این فرایندها به دلیل ناتوانی ابزار مورد استفاده امکان‌پذیر نیست. در مقابل، چاپ سه بعدی روشی است که در آن اشیا به‌صورت افزودنی با قرار دادن مواد

۱ مقدمه

چاپ سه بعدی پلیمری در سال‌های اخیر به‌سرعت پیشرفت کرده است و بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی به محصولات سه بعدی مهندسی شده وابسته‌اند. چاپ سه بعدی پلیمری در طیف وسیعی از دامنه پزشکی که از تنوع ویژگی‌های مواد پلیمری و رویکردهای پردازش سود می‌برند، مورد استفاده است. چاپ سه بعدی، رویکرد ساخت بسیار مطلوبی است؛ زیرا امکان ساخت طرح‌هایی با هندسه‌ها و معماری‌های پیچیده را فراهم می‌کند که با فرایندهای تولید مرسوم امکان‌پذیر نیست. به‌عنوان مثال، ساختارهای داربست بافتی ساخته شده با چاپ پلی‌جت و استریولیتوگرافی می‌توانند به اشکال سلسله‌مراتبی دست یابند که استخوان را شبیه‌سازی می‌کند، در نتیجه طاقچه‌ای مکانیکی و زیستی برای پشتیبانی از بازسازی بافت فراهم می‌کند [۱]. علاوه بر این، انتخاب پلیمرها نسبت به روش‌های چاپ فلزی دارای مزایایی است که منجر به کاشت‌های فلزی می‌شود که در بدن تخریب نمی‌شوند و منجر به بهبود مکانیکی مانند محافظ تنش می‌شوند. در حوزه‌های تجهیزات ایمنی، شبکه‌های چاپ شده با پلیمر به جذب انرژی کارآمد با فرایند ساخت سریع دست می‌یابند که محدودیت‌های زنجیره تأمین تولید فله را دور می‌زند. چاپ پلیمری با استفاده از انواع فرایندهای چاپ سه بعدی امکان‌پذیر است که تطبیق‌پذیری را برای انتخاب مواد و پشتیبانی از طرح‌ها با معماری‌ها، پاسخ‌ها و طرح‌های متنوع فراهم می‌کند [۲]. به دلیل فضای طراحی بزرگ ارائه شده توسط چاپ پلیمری سه بعدی و فرصت‌های آن برای بهبود کاربردهای پزشکی، ما با در نظر گرفتن پیشرفت‌های اخیر در مواد، فرایندها و راهبردهای طراحی که همگی بر نتیجه برنامه تأثیر می‌گذارند، بررسی خود را انجام داده‌ایم. در شکل ۱ برای مثال داربست بافتی.

شکل ۱ طرح‌واره‌ی داربست بافت سلسله‌مراتبی ساخته شده از سلول‌های واحد مبتنی بر پرتو را با ملاحظات به هم پیوسته در مواد، فرایند و طراحی برای اطمینان از عملکرد مکانیکی و زیستی مناسب نشان می‌دهد [۳]. در این مثال، رویکرد طراحی برای تقلید از ساختار سلسله‌مراتبی استخوان تا حد زیادی نیاز به فرایند چاپ مناسب و انتخاب مواد برای پشتیبانی از برنامه را برانگیخته است. نیاز به سفتی مناسب برای اطمینان از یکپارچگی ساختاری و حفظ زیست‌سازگاری برای ارتقای رشد بافت، انتخاب ماده را محدود می‌کند. طراحی با پلیمری مبتنی بر اسید متاکریلیک انجام شد، فرایند چاپ مستلزم تشکیل لایه‌هایی برای ساخت ساختار خرپایی سلسله‌مراتبی پیچیده است که با چاپ استریولیتوگرافی به دست می‌آید. با این حال، هنگامی که این عوامل انتخاب شدند، نیاز به تکرار و اصلاح طرح سازه



شکل ۲ فرایند چاپ سه‌بعدی تعمیم‌یافته [۷].

خاص در لایه‌ها در لایه مقطعی به‌طور هم‌زمان ساخته می‌شوند. بنابراین، در مقایسه با فرایندهای تولید متعارف، فناوری‌های چاپ سه‌بعدی مقرون‌به‌صرفه، خودکار، سریع، آسان برای استفاده، بر حسب تقاضا، انعطاف‌پذیر، سفارشی، و پیچیده هستند و بنابراین توسط کاربر با پیشینه‌های مختلف استفاده می‌شود [۵].

۲ روند چاپ سه‌بعدی

ابتدا با استفاده از نرم‌افزارهای طراحی دیجیتال Autocad, Autodesk, Creo parametric, Onshape, Mimics) 3D, Google SketchUp و 3Matic, Solidworks) رویش‌گرهای دیجیتال سه‌بعدی یا نرم‌افزارهای مبتنی بر تلفن، طراحی دیجیتال سه‌بعدی مجازی یک شی ایجاد می‌شود [۶]. سپس، این مدل دیجیتال به شکل فایل دیجیتالی زبان استاندارد Tessellation یا استریولیتوگرافی (STL) تبدیل می‌شود. تقریباً تمام فناوری‌های چاپ سه‌بعدی با این فرمت فایل سازگار هستند. فایل STL شامل فهرستی از وجوه مثلثی است که اطلاعات سطوح مدل سه‌بعدی را نشان می‌دهد. افزایش تعداد مثلث‌ها نشان‌دهنده تعداد بیشتر نقاط داده در فایل متنی است (وضوح بالاتر دستگاه) [۶]. رویه تبدیل مدل سه‌بعدی به فایل دیجیتال STL، اساساً در اکثر سامانه‌های چاپ سه‌بعدی خودکار است. با این حال، گاهی اوقات احتمال خطا در طول این فرایند وجود دارد. معمولاً از نرم‌افزارهایی مانند Magic (Materialise) برای رفع خطاهای تبدیل فایل‌های STL استفاده می‌شود. توجه به این نکته ضروری است که به‌طور کلی فرمت فایل STL شامل ویژگی‌هایی مانند نوع و ویژگی‌های ماده، رنگ، بافت سطح، واحدها یا هر جزئیات دیگری مربوط به ویژگی نیست. بنابراین، انواع دیگری از فرمت فایل مانند فرمت ساخت افزودنی (AMF) و فرمت ساخت سه‌بعدی (3MF) برای رفع اشکالات فرمت ساده STL معرفی شده‌اند [۷]. نرم‌افزار اسلایسر تخصصی موجود در چاپگر سه‌بعدی، فایل STL را با برش دادن طرح به مجموعه‌ای از سطح مقطع‌های افقی دوبعدی (معمولاً در محدوده ۲۵ تا ۱۰۰ میکرومتر) به فایل G تبدیل می‌کند و سپس پایه جسم سه‌بعدی می‌شود. با حرکت هد، چاپ در جهت X-Y ایجاد می‌شود. پس از آن، اشیای کامل سه‌بعدی (3D) با حرکت مکرر هد چاپ در جهت Z و قرار دادن مواد مورد نظر در لایه‌ها به‌صورت متوالی ایجاد می‌شوند [۶]. با این حال، روش ساخت لایه‌ها در درجه اول به نوع فناوری چاپ سه‌بعدی مورد استفاده بستگی دارد. مراحل کلی در فرایند ساخت چاپ سه‌بعدی در شکل ۲ توضیح داده شده است.

۳ قابلیت‌های موادی

قابلیت‌های مواد پلیمرها برای چاپ سه‌بعدی از ساختار مولکولی آن‌ها مشخص می‌شود و همچنین به پردازش ماده در حین چاپ بستگی دارد. انتخاب مواد برای کاربردهای طراحی اغلب با در نظر گرفتن ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری، مانند خواص مکانیکی، با محدوده‌های مبتنی بر روش‌های پردازش و آزمایش انجام می‌شود که پیچیدگی‌های بیشتری را در پیش‌بینی عملکرد قطعه در طول طراحی سامانه ایجاد می‌کند.

۳-۱ ساختار مواد

طیف وسیعی از مواد پلیمری برای چاپ سه‌بعدی وجود دارد، با قابلیت‌هایی که از ساختار مولکولی آن‌ها اطلاع داده شده است، با پلیمرهایی که به روش‌های مختلف برای هر فرایند چاپ پردازش می‌شوند. در فرایندهای اکستروژن، گرمانرم‌ها معمولاً برای چاپ سه‌بعدی استفاده می‌شوند، به‌عنوان مثال، آکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) گرمانرم معمولی است که در مقایسه با پلی‌استایرن خالص استحکام ضربه‌ای مطلوب و مقاومت شیمیایی بهبودیافته‌ای از خود نشان می‌دهد. خواص ABS بر اساس نسبت سه مونومر آن قابل تنظیم است، به‌عنوان مثال، چگالی آن ممکن است از $1/05 \text{ mg/m}^3$ تا $1/07 \text{ mg/m}^3$ با مدول کششی حاصل از $2/5 \text{ GPa}$ تا $2/7 \text{ GPa}$ متغیر باشد. آکریلونیتریل استایرن آکریلات (ASA) جایگزینی برای ABS با مقاومت حرارتی بهبود یافته و پایداری استثنایی در برابر پرتو فرابنفش است، در حالی که پلی‌لاکتیک اسید (PLA) یکی دیگر از گرمانرم‌های محبوب با زیست‌سازگاری اما دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر است. PLA همچنین برای انواع بیشتر فرایندهای چاپ، مانند پخت رزین با استریولیتوگرافی که ساخت معماری‌های پیچیده‌تری را نسبت به فرایندهای اکستروژن ممکن می‌سازد، مناسب است. اگرچه PLA زیست‌سازگار است، اما نگرانی‌هایی در مورد سمیت در PLA چاپ شده با استریولیتوگرافی به دلیل افزودن پلیمرهای نوری به محلول رزین وجود دارد که برای

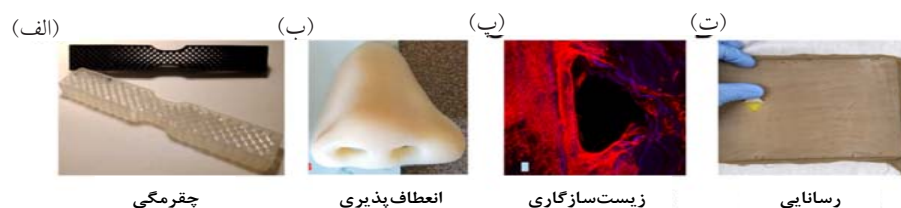
از این ماده برای چاپ کوپلینگ شفت برای مونتاژ بدون هیچ گونه عملیاتی پس از آن استفاده شد. اخیراً مواد انعطاف‌پذیری ساخته شده‌اند که به‌عنوان پروتز مفید هستند و بهینه‌سازی شکل مشخصی را با فیزیولوژی منحصربه‌فرد از طریق فناوری‌های اسکن و پردازش ممکن می‌سازند (شکل ۳ ب) [۱۰]. بیمار مورد بررسی برای مطالعه ۲۷ ساله بود و از صورت خود اسکن توپوگرافی انجام داد که از نرم‌افزار نقشه‌برداری سه‌بعدی برای چاپ شکل بینی با استفاده از چاپگر پلی‌جت Stratasy با مواد انعطاف‌پذیر TangoPlus استفاده شد. ماده TangoPlus دارای سختی ۲۶ تا ۲۸ Shore A، استحکام کششی ۰/۸ تا ۱/۵ مگاپاسکال و مقاومت پارگی ۲ تا ۴ کیلوگرم بر سانتی‌متر بود، در حالی که رفتاری شبیه به لاستیک داشت. رنگ‌آمیزی مجدد برای مطابقت با رنگ پوست بیمار ضروری بود. از مواد انعطاف‌پذیر نیز برای چاپ ساختارهای پیچیده استفاده شده است، مانند مدل برج ایفل که با پلیمر انعطاف‌پذیر تحریک‌شده با دما و با استفاده از استریولیتوگرافی چاپ شده است [۱۰]. این مدل در دمای پایین‌تر دچار اعوجاج می‌شود و با افزایش دما به ۷۰ درجه سانتی‌گراد، چاپ شکل اولیه خود را به دست می‌آورد. این عملکرد وابسته به دما، امکاناتی را برای کاربردهای پزشکی با تحریک گرما فراهم می‌کند، که می‌تواند توسط گرمای بدن یا گرم‌کننده تامین شود. زیست‌سازگاری ویژگی ضروری ماده برای سامانه‌های چاپ شده‌ای است که با بدن تعامل دارند، مانند سمک‌ها و نگه‌دارنده‌ها، یا کاشینه‌ها، مانند مفاصل مصنوعی یا داربست‌های بافتی. بسته به کاربرد، زیست‌سازگاری می‌تواند معیارهای متفاوتی داشته باشد، برای داربست‌های بافتی، زیست‌سازگاری معمولاً به سمیت غیرسلولی، زیست‌تخریب‌پذیری و ارتقای رشد بافت اشاره دارد. چاپ پلی‌جت از مواد Stratasy MED610 استفاده می‌کند که پلیمری مبتنی بر اکریلیک است که اخیراً برای چاپ داربست‌های بافت توپولوژی‌های پیچیده (شکل ۳ پ) موفقیت‌آمیز بوده است [۱۱]. آزمایش زیستی با اندازه‌گیری قابلیت حیات سلولی با استفاده از سلول‌های Saos-2 که زنده

اتصال مونومرها برای تشکیل پلیمرها در حضور نور فرابنفش ضروری است. با این حال، بسته به ترکیب خاصی از اجزای شیمیایی، هنگامی که به درستی چاپ و پس از پردازش انجام شود، فرایندهای پخت رزین برای کاربردهای پزشکی ایمن هستند، این ملاحظات برای ارتباط ساختار شیمیایی پلیمر با عملکرد و چاپ آن در فرایندهای چاپ برای دستیابی به مجموعه‌ای از خواص مطلوب در کاربردی مشخص ضروری است [۸].

۳-۲ خواص مواد

خواص متنوعی برای کاربردهای پزشکی ضروری است که از طریق چاپ سه‌بعدی قابل دستیابی است. اغلب، در کاربردهای پزشکی نیاز به قابلیت‌های خاص، نظیر جذب‌کننده انرژی در برابر ضربه، چند رنگ بودن با بافت مناسب برای مدل‌سازی آناتومی‌های جراحی، یا خواص تقلید از بافت‌های زیستی نیاز است. شکل ۳ تحقیقات اخیر در مواد پلیمری پزشکی را با تمرکز بر قابلیت‌های مکانیکی برای چقرمگی [۹] و انعطاف‌پذیری [۱۰]، قابلیت‌های زیستی برای زیست‌سازگاری [۱۱] و قابلیت‌های دیگر مانند هدایت الکتریکی را نشان می‌دهد [۱۲].

چقرمگی در هر ماده به توانایی آن در جذب انرژی و تغییر شکل پلاستیک بدون شکستگی اشاره دارد که به‌وسیله ترکیبی از استحکام و شکل‌پذیری ماده محاسبه می‌شود. اخیراً میله کششی چاپ سه‌بعدی با ساختارهای متقاطع از ماده پلی‌یورتان سخت (Carboth ane AC-4095A) به صورت گرانول و از پلی‌یورتان شیمیایی با سختی Shore A68 در شکل رزین مایع چاپ شد (شکل ۳ الف) [۹]. نتایج نشان داد که پلی‌یورتان‌های الاستومری در برابر معماری‌ها و بریدگی‌ها نسبتاً مقاوم هستند. نمونه دیگری از چقرمگی برای مواد زیست‌پزشکی با پلیمر متاکریلیک چاپ‌شده با استفاده از فرایند پخت رزین با استحکام کششی ۴۱ مگاپاسکال و کشش کلی تا ۵۰ درصد قبل از شکست نشان داده شد. به‌دلیل دقت بالای فرایند چاپ،



شکل ۳ مواد با خواص برجسته برای (الف) چقرمگی [۹]، (ب) انعطاف‌پذیری [۱۰]، (پ) زیست‌سازگاری [۱۱]، و (ت) رسانایی [۱۲].

کار گرفته شده‌اند، تا روش‌های جدید در دست توسعه در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی که برای کاربردهای خاص تری استفاده می‌شوند، وجود دارد. کمیته F42 انجمن آمریکایی آزمون و مواد (ASTM) در زمینه فناوری‌های ساخت افزودنی، این فناوری‌ها را با توجه به روش‌های اضافه کردن مواد و اصل کار برای تولید شی سه‌بعدی مورد نظر در هفت دسته اصلی دسته‌بندی کرده است (جدول ۱) [۱۳]. هر فناوری با توجه به کاربرد مورد نظر، مزایا و معایب خاص خود را دارد. انتخاب فناوری چاپ سه‌بعدی برای کاربرد خاص بسیار مهم است و عموماً توسط پارامترهای مواد (نوع، سازگاری و در دسترس بودن)، اندازه ویژگی مورد نظر، وضوح، توان عملیاتی، سرعت و نحوه اتصال لایه به یکدیگر کنترل می‌شود [۱۳، ۶]. شی نهایی در زمینه پزشکی، برای رسوب و الگوبرداری از اکستروژن مواد زیستی، فنون جوهرافشان حرارتی و لیزری رایج‌ترین فناوری‌های چاپ سه‌بعدی هستند. با این حال، دو فناوری دیگر، لایه‌برداری ورق و رسوب مستقیم انرژی، کاربردهای پزشکی محدودی دارند.

۴-۱ پلیمر شدن نوری Vat

پلیمر شدن نوری شکلی از چاپ سه بعدی است که در آن مواد (پلیمرهای نوری، رزین‌های قابل اصلاح با تشعشع و مایع) موجود در مخزن به‌طور متوالی در شکل لایه با تابش منبع نور پخت می‌شوند. تولید لایه طرح‌دار دوبعدی به فونونی مانند استریولیتوگرافی (SLA)، پردازش نور دیجیتال (DLP) و پردازش مستقیم نور مستقیم (CDLP) نیاز دارد. در این میان، SLA اولین فناوری چاپ سه‌بعدی بود که در سال ۱۹۸۶ توسط چاک هال اختراع شد. در سال ۱۹۹۴ SLA برای اولین بار در پزشکی به‌عنوان ابزار جراحی برای کاشتنه آلوپلاستیک مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. علاوه بر این، باتوجه به جهت منبع نور و سطحی که پلیمری‌شدن رزین فوتواکتیو انجام می‌شود، SLA را می‌توان به‌طور کلی به دو پیکربندی مختلف متمایز کرد: (۱) پیکربندی حمام (رویکرد سطح آزاد) و (۲) پیکربندی خفاش (رویکرد سطح محدود) (شکل ۴ A و B). در پیکربندی حمام، پلیمری‌شدن بالاترین لایه رزین فوتواکتیو با حرکت دادن خط به خط منبع نور تا زمانی که لایه کامل پخت شود، رخ می‌دهد. پس از پخت لایه اول، بستر یا مرحله به سمت پایین منتقل می‌شود تا لایه‌های بعدی به روشی از پایین به بالا پلیمری شود و در نتیجه ساختار سه‌بعدی کامل چاپ شود. در این پیکربندی، ضخامت لایه پخت (CD) به عوامل مختلفی از جمله شدت منبع نور، سرعت روبش، عمق تمرکز تابش و دوره نوردی بستگی دارد و با معادله زیر قابل

مانده‌اند، بدون هیچ تفاوتی بین مواد چاپ سه‌بعدی و کنترل‌ها پس از ۴۸ ساعت انجام شد. آزمایش‌های بیشتر رشد را بر روی سطوح داربست بافتی نشان داد. با این حال، رشد در مقایسه با سایر مواد مهندسی بافت محدود بود. رویکرد جایگزین، استفاده از استریولیتوگرافی برای شبکه‌های چاپ سه‌بعدی با استفاده از اسید پلی‌لاکتیک است که می‌تواند ساختارهای شبکه‌ای را با ویژگی‌های ریزمقیاس به‌طور قابل‌اعتمادی تشکیل دهد. برای تعیین مزایای پلیمرهای چاپ سه‌بعدی برای رویکردهای مهندسی بافت مرسوم، آزمایش‌های بیشتری لازم است. با این حال، پلیمرها به دلیل توانایی آن‌ها در تجزیه ایمن در داخل بدن، مزایای بیشتری نسبت به فلزات دارند. رسانایی الکتریکی یکی دیگر از ویژگی‌های ماده است که برای کاربردهای پزشکی مفید است و برای آنالوگ‌های بافتی ساخته شده از طریق چاپ سه‌بعدی استفاده شده است. این فناوری برای ایجاد پد آموزشی بخیه ساخته شده با حسگرهای فشار پیروز زیستی و نخ‌های رسانا به‌عنوان الکتروود برای تعیین کمیت عملکرد کارآموز استفاده شده است (شکل ۳ ت) [۱۲]. مراحل ساخت شامل تثبیت پارچه نایلونی در کف قالب PLA، سپس ریختن و پخت PDMS مایع هم‌رنگ پوست، قرار دادن نخ‌های رسانا در ارگانوژل چاپ‌شده با چاپ سه‌بعدی، لایه‌آرایی کردن حسگرها، افزودن لایه روغنی و برش نمونه برای تشکیل بخیه بود. پد رسانای الکتریکی پلیمری از گرم‌انرم‌های مخلوط شده با پرکننده‌های دوده رسانا در چاپ سه‌بعدی امکان روشن کردن چراغ LED را فراهم می‌کند [۱۲]. این قابلیت‌های چاپ، انواع جدیدی از برنامه‌های طراحی را فعال می‌کنند که می‌توانند بازخورد را در سناریوهای مختلف پزشکی از طریق تعبیه حسگرها در طرح‌های ساخته شده ارائه دهند، که در اثر عوامل مکانیکی خاص فعال می‌شوند. ویژگی‌های قطعات چاپ‌شده با چاپ سه‌بعدی به ساختار مواد و فرایند چاپ آن‌ها بستگی دارد و بنابراین نیاز به آزمایش گسترده ترکیبی از پارامترهای مواد/فرایند برای تعیین قابلیت‌های مواد برای کاربرد معین دارد. به‌عنوان مثال، پاسخ مکانیکی قطعه زمانی که با مدل‌سازی رسوب ذوب‌شده ساخته می‌شود، بر اساس ضخامت لایه چاپی، دمای پردازش و جهت‌گیری قابل تغییر است. خواص مواد شامل معیارهای مربوط به استحکام و سختی است که خواص کلیدی برای انتخاب مواد مناسب در کاربردهای مکانیکی هستند [۱۰، ۱۱، ۱۲].

۴ انواع فناوری‌های چاپ سه‌بعدی

انواع مختلفی از فناوری‌های چاپ سه‌بعدی از روش‌های به‌خوبی شناخته‌شده، که سال‌ها در محیط‌های صنعتی به

جدول ۱- انواع فناوری های چاپ سه بعدی [۱۳].

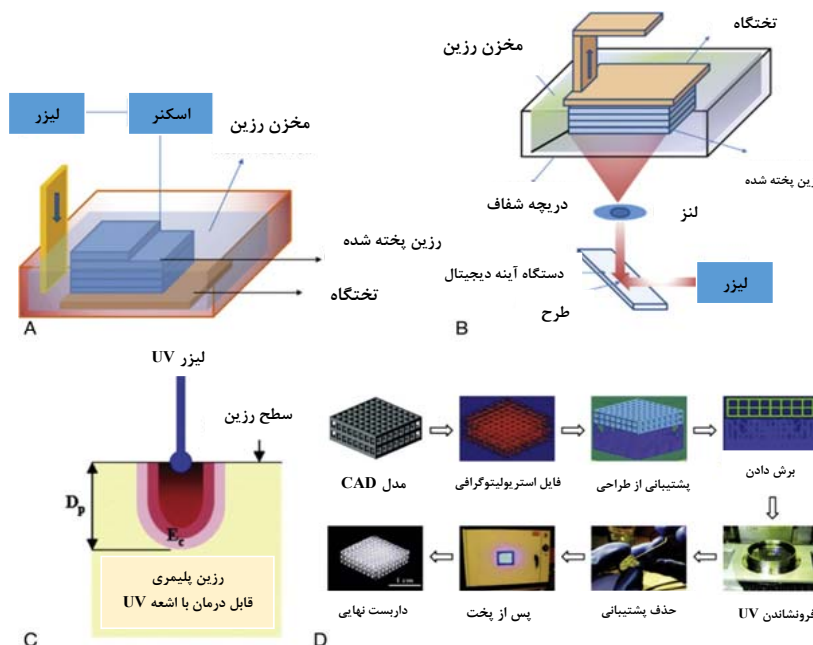
انواع فناوری های چاپ سه بعدی	نمونه هایی از مواد پر کاربرد	مثال ها
پلیمر شدن نوری VAT	فوتوپلیمر، اکریلیک، پلیمرهای مبتنی بر اپوکسی، پلیمرهای تزریقی	SLA, DLP, CDLP, Bioplotters
هم جوشی مبتنی بر پودر	فلزات، پلاستیک، سرامیک، پلیمرهایی از جمله پلی کاپرولاکتون (PCL)، هیدروکسی آپاتیت (HA)	SIS, SLIM, EBM
لایه افزایشی	گچ، آکریلات HA/PLA، HA/PCL و شیشه زیست فعال 6P53 B/PCL	Mcor Technologies, ExOne/ProMetal Voxeljet, Zcorp
پاشش مواد	پلیمرهای مبتنی بر اکریلیک، سرامیک	آبجکت، مولتی جت فیوژن، پلی جت، سامانه های سه بعدی
اکستروژن مواد	پلاستیک های ABS، PLA، کامپوزیت ها، فلزات	FDM, MJS
چندلایه سازی	پی وی سی، کاغذ، HA، Zirconia	LOM
رسوب مستقیم انرژی	تقریباً هر آلیاژ فلزی، HA/PCL، HA/PLA	LENS, DMD

توصیف است:

منبع نور است (شکل ۴ C). پارامترهای رزین مایع قابل پخت با پرتو فرابنفش (گرانروی، ترکیب شیمیایی و تراز رزین)، روش چاپ (جهت گیری و سرعت چاپ) و مدت زمان فرایخت نیز بر عملکرد چاپ تأثیر می گذارد. گزارش شده است که بهینه سازی

$$C_D = D_p \ln(E/E_c)$$

که در آن D_p عمق نفوذ نور، E_c انرژی بحرانی رزین و E انرژی



شکل ۴- (A) و (B) پیکربندی استریولیتوگرافی (SLA): (A) پیکربندی حمام (رویکرد سطح آزاد) و (B) پیکربندی خفاش (رویکرد محدود (C) پارامترهای رزین قابل اصلاح با پرتو فرابنفش و (D) روش گام به گام برای ساخت شی سه بعدی با استفاده از استریولیتوگرافی. (D) ساخت داربست مهندسی

بافت استخوانی پلی (پروپیلن فومارات) با استفاده از استریولیتوگرافی: اثرات فرمول بندی رزین و پارامترهای لیزر. (Ind Eng Chem Res. 2017; 56:10516–10525 Copyright © 2017 American Chemical Society).

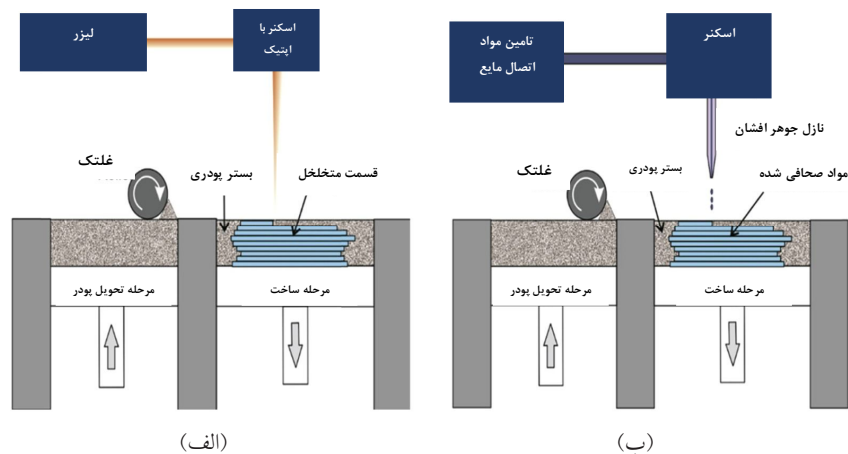
ماژول تهویه پرتو) بستگی دارد. دستگاه میکروآینه دیجیتال، و (۴) مدت زمان پس از پخت. در هر دو پیکربندی، مرحله فرایخت با استفاده از اجاق UV برای اطمینان از پلیمری شدن گروه‌های غیرفعال، برای تقویت پیوند و بهبود پایداری و خواص مکانیکی مدل سه‌بعدی نهایی انجام می‌شود. پردازش مستقیم نور مستقیم (CDLP) یا تولید رابط مایع پیوسته (CLIP)، نسخه اخیراً اصلاح شده DLP است که در آن لایه زیرین شفاف نوری قابل نفوذ اکسیژن است که «منطقه مرده» را ایجاد می‌کند که در آن پلیمری شدن رزین مایع صورت نمی‌گیرد. این امر از چسبیدن لایه اخیراً پخته شده به سطح زیرین مخزن رزین جلوگیری می‌کند و در نتیجه سرعت چاپ و وضوح جسم سه‌بعدی نهایی را افزایش می‌دهد. در SLA، در طول فرایند چاپ، رزین‌های متعدد را نمی‌توان هم‌زمان پردازش کرد. به طور کلی، رزین‌های مورد استفاده یا اکریلیک یا اپوکسی هستند. بیشتر این مواد از نظر طبیعت پرهزینه و شکننده بوده، در طی پلیمری شدن تمایل به چروک شدن دارند. شکل ۴ D روش گام‌به‌گام برای ساخت شی سه‌بعدی با استفاده از استریولیتوگرافی را نشان می‌دهد [۱۶].

۴-۲ هم‌جوشی مبتنی بر پودر

فناوری‌های چاپ سه‌بعدی مبتنی بر پودر شامل یک منبع حرارتی برای ذوب یا ذوب انتخابی مواد پودری (موم، فلز، نایلون، پلیمر، پلاستیک، سرامیک، کامپوزیت) هستند که در یک سینی در لایه‌های نازک به‌طور متوالی نگه‌داری می‌شوند تا ساختار سه‌بعدی نهایی را ارائه دهند. اینها شامل فنونی مانند ذوب پرتو الکترونی (EBM)، ذوب لیزری انتخابی (SLM)، تف جوشی لیزری انتخابی (SLS)، تف جوشی لیزری پلیمری (PSL) و تف جوشی لیزری مستقیم فلزات (DMLS) بسته به نوع منبع انرژی و مواد EBM پودری [۱۷] از پرتوهای الکترونی پراثری که توسط سیم‌پیچ‌های الکترومغناطیسی هدایت می‌شود استفاده می‌کند در حالی که در روش‌های دیگر از پرتوهای لیزری با توان بالا که توسط آینه‌ها هدایت می‌شوند به‌عنوان منبع انرژی استفاده می‌کنند. در اینها، SLS اولین فناوری مبتنی بر پودر توسط Joseph Beaman و Carl Deckard در سال ۱۹۸۹ در دانشگاه تگزاس بود. در فرایند SLS، پرتو لیزر پرقدرتی (Nd:YAG یا CO₂) با کمک غلتک بر روی بستر پودری با مواد توزیع شده یکنواخت متمرکز می‌شود تا با روبش سطح ماده را در دمایی فراتر از دمای انتقال شیشه‌ای و کمتر از نقطه ذوب آن گرم کند. سپس مواد پودری در الگوی دوبعدی خاصی با هم ذوب می‌شوند که لایه‌های بعدی مواد را می‌توان روی آن قرار داد و به‌طور متوالی برای ساختن شی سه‌بعدی نهایی (شکل ۵ الف)

ضخامت لایه برای افزایش بازده پخت بسیار مهم است. وضوح عمودی به ضخامت لایه پخت بستگی دارد در حالی که وضوح جانبی مستقیماً با قطر پرتو UV (۸۰-۲۰۰ میکرومتر) متناسب است. به‌طور کلی، انتخاب منبع UV با توجه به رزین مورد استفاده متفاوت است، اما منابع رایج مورد استفاده لامپ زنون و لیزر HeCd هستند [۱۵، ۱۶]. علاوه بر این، پلیمری شدن دو فوتونی نیز در SLA برای به دست آوردن وضوح بهتر جسم سه‌بعدی چاپ شده نهایی استفاده می‌شود. محدودیت ارتفاع به دلیل اندازه مخزن، روش تمیزکردن پر زحمت و طولانی، ضایعات رزین و ممانعت از پلیمری شدن عکس به دلیل واکنش شیمیایی با اکسیژن اتمسفر برخی از اشکالات پیکربندی حمام هستند [۱۶]. عملکرد چاپ پیکربندی حمام به عوامل مختلفی مانند پارامترهای منبع نور (قدرت، سرعت و عمق تمرکز)، پارامترهای رزین (گرانروی، تراز رزین، و ترکیب شیمیایی) و روش چاپ (سرعت، جهت‌گیری) بستگی دارد و ضخامت لایه، از سوی دیگر، در پیکربندی خفاش، ماسکی به شکل دستگاه آینه دیجیتال با آرایه‌ای از میلیون‌ها آینه استفاده می‌شود که امکان پخت کامل لایه را در یک مرحله فراهم می‌کند.

علاوه بر این، برخلاف پیکربندی حمام در این پیکربندی، منبع نور در زیر مخزن رزین مایع قرار دارد. این منبع نور برای پلیمر شدن نوری لایه نازک رزین مایع که بین بستر متحرک (مرحله) معلق بالای مخزن رزین و سطح شفاف نوری زیرین مخزن قرار می‌گیرد، استفاده می‌شود. در مرحله بعد، مرحله به سمت بالا حرکت می‌کند تا به رزین پخت نشده اجازه دهد تا فضا را پر کند و لایه پخت شده را از سطح زیرین Vat جدا کند [۱۶، ۱۷]. رویکرد پیکربندی خفاش مزایای متعددی نسبت به رویکرد سطح آزاد فراهم می‌کند و بنابراین به طور فزاینده‌ای در پلیمر شدن نوری برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. ارتفاع شی چاپ شده محدود نیست و همچنین برای چاپ به مقدار کمی رزین مایع نیاز دارد. علاوه بر این، در این پیکربندی، لایه پخت در معرض اکسیژن اتمسفر قرار نمی‌گیرد زیرا واکنش در پایین مخزن اتفاق می‌افتد. بنابراین، مهار پلیمر شدن نوری محدود است. با این حال، پایداری ساختاری در پیکربندی حمام نسبت به پیکربندی خفاش بهتر است، زیرا مرحله جداسازی مکانیکی رویکرد سطح محدود ممکن است ناهمواری بین لایه‌های خشک شده، شکستن یا خم شدن اجسام را افزایش دهد و ممکن است شکستگی تنش ایجاد کند [۱۶]. عملکرد چاپ پیکربندی خفاش به عوامل مختلفی مانند (۱) منبع نور (مدت نوردهی و شدت)، (۲) سکوی چاپ (محفظه رزین، سامانه طرح‌ریزی)، (۳) پردازش نور دیجیتال



شکل ۵ (الف) طرح‌واره‌ای از تف‌جوشی لیزری انتخابی (SLS) چاپگر سه‌بعدی. (ب) چاپ سه‌بعدی جوهرافشان مبتنی بر پودر (با پلندر جت). ارزیابی چاپ سه‌بعدی و تأثیر بالقوه آن بر زیست‌فناوری و علوم شیمی. انتشارات ACS ۲۰۱۴ حق چاپ © ۲۰۱۴ جامعه شیمیایی آمریکا (ACS Publications 2014 Copyright © 2014 American Chemical Society).

مثال، هنگامی که ذرات SiC تا دمای بالا گرم می‌شوند. SiC به Si و C آزاد متلاشی می‌شود. این ذرات Si با اکسیژن اتمسفر واکنش می‌دهند و SiO₂ را تشکیل می‌دهند که به‌عنوان عناصر اتصال‌دهنده عمل می‌کند و کامپوزیت SiC و SiO₂ را فراهم می‌کند.

تف‌جوشی فاز مایع (LPS): این سازوکار پرکاربردترین سازوکار در فناوری‌های سه‌بعدی مبتنی بر پودر است. در LPS، در طول فرایند هم‌جوشی، بخشی از مواد (مواد ساختاری) در تمام طول فرایند جامد باقی می‌ماند در حالی که قسمت‌های دیگر مواد (مواد چسبنده) به مایع تبدیل می‌شوند و به‌عنوان چسب برای ذوب مواد جامد به یکدیگر عمل می‌کنند. سازوکار LPS را می‌توان به روش‌های مختلفی برای ساخت شی سه‌بعدی مورد استفاده قرار داد: (۱) ساختار متمایز و ماده‌ای چسبنده که می‌تواند به سه روش مختلف با هم ذوب شود: دانه‌های پوشش داده شده، دانه‌های کامپوزیت، و دانه‌های جدا شده. (۲) مواد ساختاری و چسبنده نامشخص به‌عنوان ذوب جزئی نیز شناخته می‌شوند. شرح مفصل‌تر این سازوکارهای LPS را می‌توان در مقاله مروری توسط Crouch و همکاران یافت [۱۸].

ذوب کامل: این سازوکار بیشتر برای فلزات، آلیاژهای فلزی و مواد سرامیکی به کار می‌رود تا پلیمرها. در این سازوکار، اجسام تقریباً به‌طور کامل متراکم که دارای خواص مکانیکی بهبود یافته هستند، در یک مرحله به دست می‌آیند و در نتیجه از مراحل طولانی پس پردازش (نفوذ یا عملیات حرارتی) اجتناب می‌شود. فناوری‌های مانند SLM و EBM از این سازوکار پیروی می‌کنند تا

تف‌جوشی کرد [۱۷]. مزیت SLS نسبت به سایر فنون چاپ این است که در طول فرایند ساخت، مواد پودری بدون اتصال به عنوان تکیه‌گاه موقت عمل می‌کند که پس از تکمیل فرایند برداشته می‌شود. وضوح فنون مبتنی بر پودر به نوع و اندازه مواد پودری مورد استفاده، سرعت روبش، قطر و انرژی پرتو لیزر و انتقال حرارت به بستر پودر بستگی دارد. سازوکارهای هم‌جوشی فناوری مبتنی بر پودر را می‌توان به چهار دسته اصلی تقسیم کرد:

تف‌جوشی حالت جامد: شامل فرایندی حرارتی است که در آن ادغام مواد پودری در حالت جامد بدون ذوب اتفاق می‌افتد. به‌طور کلی، هم‌جوشی مواد بین دما $T_m/2$ و T_m ($T_m =$ نقطه ذوب ماده پودری) با تشکیل کردن بین ذرات مجاور به دلیل انتشار مولکولی در امتداد بیرونی‌ترین سطح آن‌ها صورت می‌گیرد. نیروی محرکه این سازوکار کاهش انرژی آزاد سطح کلی ذرات است. انرژی سطحی (ES) به‌طور مستقیم با مساحت سطح (SA) طبق رابطه ($ES = \gamma SSA$) که $\gamma S =$ انرژی آزاد سطح در واحد سطح متناسب است. بنابراین، با اتصال ذرات پودر شده به یکدیگر، سطح کلی کاهش می‌یابد و در نتیجه انرژی سطح کاهش می‌یابد.

اتصال القایی شیمیایی: در این فرایند، واکنش شیمیایی فعال‌شده حرارتی یا بین دو ماده با انرژی مختلف یا بین گازهای اتمسفر و مواد پودری رخ می‌دهد تا عنصر اتصال‌دهنده‌ای که مواد پودر را متخلخل می‌کند، تشکیل دهد [۱۸، ۱۷]. عمدتاً مواد سرامیکی از این سازوکار هم‌جوشی پیروی می‌کنند. به‌عنوان

پیزوالکتریک که به طور مستقیم یا غیرمستقیم به ماده حامل متصل است اعمال می‌شود. این باعث ایجاد پالس‌های صوتی به دلیل تغییر شکل مواد پیزوالکتریک می‌شود که باعث می‌شود قطرات مواد اتصال‌دهنده از افشانه خارج شوند. در مقابل، در DoD حرارتی، مقاومت لایه نازک به‌عنوان عنصر گرمایش استفاده می‌شود [۱۹]. هنگامی که پالس ولتاژ به المنت حرارتی اعمال می‌شود، محلول اتصال در تماس با آن گرم می‌شود و حباب بخار ایجاد می‌کند که سپس در مخزن سیال منبسط می‌شود تا قطرات مایع را از افشانه خارج کند. هر دوی این سرهای چاپ بسته به ویژگی‌های مورد نظر شی نهایی، مزایا و محدودیت‌های خود را دارند. در DoD حرارتی، حامل باید در طبیعت فرار باشد [۱۹]. علاوه بر این، DoD پیزوالکتریک توانایی بهتری برای کنترل قطرات، اندازه قطرات و یکنواختی فراهم می‌کند. DoD حرارتی از نظر سرعت چاپ بالاتر و هزینه کمتر اشیاء چاپی مزایایی دارد. ذکر این نکته ضروری است که چهار عنصر مهم پیاده‌سازی سامانه برای عملکرد بهتر چاپ جوهرافشان 3DP وجود دارد. Chen و همکاران این عناصر و ملاحظات فنی آن‌ها را به تفصیل مورد بحث قرار داده‌اند.

۴-۴ پرتاپ یا فواره کردن مواد (Material Jetting)

پاشش مواد که با نام مدل‌سازی چندجکت (MJM) نیز شناخته می‌شود، روش چاپ جوهرافشانی مبتنی بر پلیمرنوری است که در آن شی سه‌بعدی کامل به‌صورت لایه‌به‌لایه با توزیع قطرات پلیمرنوری مایع از طریق مجموعه‌ای از سرهای چاپ جوهرافشان ساخته می‌شود. افشانه‌ها (شکل ۶الف). این روش شبیه پلیمرشدن نوری Vat است زیرا هر دو از یک اصل شیمیایی استفاده می‌کنند. با این حال، برخلاف فناوری چاپ پلیمری شدن نوری Vat که قبلاً توضیح داده شد، در این روش مواد مایع در مخزن نگه‌داری نمی‌شوند. این چاپگرها، مشابه فناوری چاپ جوهرافشان، قطرات پلیمر مایع را بر روی زیرلایه ساختمانی پخش می‌کنند؛ سپس با نور UV پخته می‌شود. پس از آن، مشابه سایر فنون چاپ، بستر ساخت به تدریج پایین می‌آید تا لایه‌های زیر چاپ شود. موم یا مواد ژله‌مانند دیگر نیز همراه با پلیمر مایع پخش می‌شود و در حین چاپ به‌عنوان تکیه‌گاه عمل می‌کند [۱۴]. این مواد پشتیبانی به طور کلی پس از پردازش حذف می‌شود. همچنین ساخت شی سه‌بعدی با فضاهای خالی را امکان‌پذیر می‌کند. رویکرد افشانه‌ها چندگانه در MJM این قابلیت را فراهم می‌کند که چندین ماده (تا ۱۴) را به‌طور همزمان به زیرلایه ساخت تحویل دهد، بنابراین شی‌ای با خواص متعدد (رنگ، مورفولوژی، الاستومری، پلاستیک سخت

مواد پودری را به ترتیب با استفاده از پرتو لیزر و پرتو الکترونی به‌طور کامل ذوب کنند. به‌علاوه، این سازوکار مستلزم آن است که مواد پودری خواص مشابهی را در مورد رفتار جریان در فاز مایع و جذب لیزر نشان دهند. بنابراین، محدوده مواد موجود برای این سازوکار نسبت به پخت محدود است [۱۴].

۳-۴ پاشش حامل (Binder Jetting)

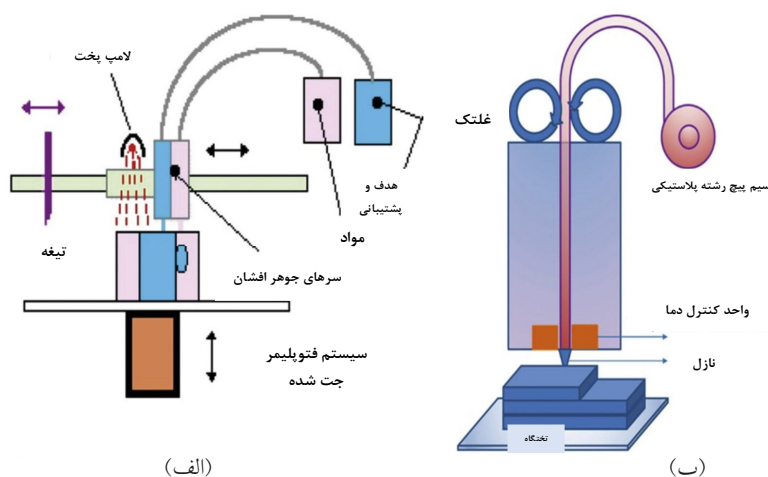
فناوری پاشش حامل که معمولاً به‌عنوان چاپ سه‌بعدی مستقیم (3DP) شناخته می‌شود، در اوایل دهه ۱۹۹۰ در MIT با استفاده از فناوری چاپ جوهرافشان اختراع شد. در این سامانه، چاپگر نه تنها در صفحه X-Y مانند چاپگرهای جوهرافشان معمولی چاپ می‌کند، بلکه در جهت Z با استفاده از سکویی با ارتفاع قابل تنظیم حرکت می‌کند، بنابراین به اشیاء اجازه می‌دهد در همه ابعاد چاپ شوند. معمولاً مشابه فناوری‌های هم‌جوشی مبتنی بر پودر، ابتدا لایه‌ای از مواد پودری بر روی بستر پودری رسوب می‌کند و سپس با غلتک تراز می‌شود [۱۹]. متعاقباً، سر چاپ چندکاناله قطرات محلول حامل را از افشانک بر روی سطح بستر پودر در نواحی مشخصی که توسط پارامترهای چاپ و طراحی CAD تعیین می‌شود، پخش می‌کند و ذرات پودر را به هم متصل می‌کند. پس از اتمام لایه اول، بستر پودر از طریق پیستون پایین می‌آید که اجازه می‌دهد لایه بعدی مواد پودری روی لایه اول که دوباره با ماده حامل متصل می‌شود، رسوب کند [۱۹، ۶]. این مراحل چاپ در سطح قطره تا زمانی که مدل سه‌بعدی کامل به دست آید تکرار می‌شود (شکل ۶ب). وضوح چاپگر به شکل ذرات، اندازه و چگالی بسته‌بندی بستگی دارد. در طول فرایند، مواد بی‌پیوند به‌عنوان ماده پشتیبان عمل می‌کنند و به‌طور مداوم حذف و بازیافت می‌شوند، بنابراین هزینه اشیای چاپی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، در این فناوری با مزیت استفاده از مواد پودری متعدد از جمله پلیمرها، فلزات، سرامیک، شیشه و آلیاژهای حافظه‌دار می‌توان اجسامی با خواص و هندسه منحصر به فرد بسازد. در درجه اول، 3DP در دو حالت مختلف عملکرد برای ایجاد قطرات کار می‌کند: (۱) حالت جوهرافشان پیوسته (CIJ) و (۲) حالت چکیدن روی هدف (Drop on Demand) در حالت CIJ، همان‌طور که از نام آن پیداست، سیال اتصال (معمولاً سیال با گرانش پایین‌تر) به‌طور مداوم از افشانه عبور می‌کند و به دلیل ناپایداری ریلی به جریانی از قطرات تبدیل می‌شود، بنابراین افت سرعت بالاتری برای چاپ سریع‌تر اجسام ایجاد می‌کند. از سوی دیگر، در حالت DoD، قطره مایع حامل به‌صورت پیزوالکتریکی یا حرارتی هر زمان که لازم باشد تولید می‌شود. در DoD پیزوالکتریک، یک ولتاژ به یک ماده

می‌شود: اکسترودر مینی پیچ و چرخ‌های محرک فیلامنت. در میان تمام این فنون چاپ مبتنی بر اکسترودژن، FDM رایج‌ترین و رایج‌ترین فنی است که در آن ماده گرم‌انرم یا کامپوزیت از طریق افشانه گرم شده و به شکل دیجیتالی قابل کنترل اکسترود می‌شود که می‌تواند در هر سه بعد ترجمه شود. دمای مواد گرم‌انرم دقیقاً بیشتر از نقطه ذوب آن با استفاده از واحد کنترل دمای موجود در افشانه حفظ می‌شود تا بتواند به راحتی از طریق افشانه اکسترود شود. همان‌طور که ماده از طریق افشانه جریان می‌یابد، بلافاصله با خنک‌شدن خودبه‌خود در تماس با هوا جامد می‌شود و در نتیجه مواد را به صورت لایه‌به‌لایه رسوب می‌دهد. پس از تشکیل لایه اول، سکو پایین می‌آید تا لایه‌های زیر رسوب کنند تا شی سه‌بعدی کامل به دست آید (شکل ۶ب) [۶،۱۶،۱۹]. دقت ابعاد عمودی و ضخامت لایه به قالب اکسترودر بستگی دارد. مزایای قطر چاپگرهای سه‌بعدی FDM این است که می‌تواند چندین ماده را به طور هم‌زمان چاپ کند و همچنین توانایی پردازش طیف گسترده‌ای از پلیمرهای ترموپلاستیک یا زیست‌سازگار مانند پلی کربنات (PC)، پلی آمید، پلی استایرن (PS)، پلی اتیلن ترفتالات (PET)، پلی لاکتیک اسید را فراهم می‌کند. (PLA)، آکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS)، پلی گلیکولیک اسید (PGA)، پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) و پلی کاپرولاکتون (PCL) [۱۶،۱۹] علاوه بر این، می‌تواند مواد کامپوزیتی از جمله فلزات، سرامیک‌ها، نانوکامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده و پلیمرهای تقویت‌شده با الیاف شیشه را پردازش کند. با این حال، در FDM، همان‌طور که مواد اکسترود شده بلافاصله جامد می‌شوند، لایه‌های مجاور به

و نرم) ساخته می‌شود [۲۰]. فناوری چاپ سه‌بعدی را می‌توان برای چاپ سلول‌های زنده و مواد زیستی نیز مورد استفاده قرار داد. به‌طور خاص، MJM برای ساخت مدل‌های آناتومیک برای جراحی‌های داخل جمجمه، قلب و ارتوپدی استفاده شده است [۱۶].

۴-۵ اکسترودژن مواد

در روش‌های چاپ سه‌بعدی مبتنی بر اکسترودژن مواد، مواد جمع‌آوری شده در مخزن از طریق افشانه گرم یا با استفاده از سامانه مکانیکی یا پنوماتیکی توزیع می‌شود. در سال‌های اخیر، فناوری‌های مبتنی بر اکسترودژن مورد توجه قرار گرفته‌اند، زیرا این فنون چاپ مقرون‌به‌صرفه و از نظر مکانیکی ساده هستند [۲۱]. فنون مبتنی بر اکسترودژن را می‌توان به‌طور کلی به دو دسته طبقه‌بندی کرد: (۱) فنون مبتنی بر ذوب مواد و (۲) فنون بدون ذوب مواد. فنونی مانند انجماد جت چندفازی (MJS)، رسوب اکسترودژن دقیق (PED)، ساخت اکسترودژن دقیق (PEM) و مدل‌سازی رسوب ذوب‌شده (FDM) نمونه‌هایی از فنون مبتنی بر ذوب مواد هستند. در حالی که، شکل‌دهی آزاد اکسترودژن مبتنی بر حلال، مونتاژ نوشتن مستقیم رابوکست، نقشه‌برداری زیستی سه‌بعدی، ساخت رسوب در دمای پایین (LDM) و میکروسرنگ با کمک فشار (PAM) نمونه‌هایی از فنون مبتنی بدون ذوب مواد هستند. در فنون مبتنی بر نشست مواد، به‌طور کلی از چهار نوع افشانه استفاده می‌شود: پیزوالکتریک فعال، شیر برقی، افشانه تزریق حجمی، و فشار فعال. از سوی دیگر، در فنون مبتنی بر ذوب مواد، تنها از دو نوع نازل استفاده



شکل ۶ الف) طرح‌واره چاپگر سه‌بعدی جت پلیمری. ب) طرح‌واره چاپگر FDM. الف) چاپ سه‌بعدی با مواد پلیمری تقویت می‌شود و فرصت‌هایی

پیدا می‌کند

(Ind Eng Chem Res. 2017; 56:10516–10525).

چسب پوشاننده شده است روی صحنه قرار می‌گیرد. در مرحله بعد، از تیغ یا پرتو لیزر (لیزر دی‌اکسیدکربن) برای ردیابی ورق و برش در سطح مقطع مورد نظر بر اساس مدل طراحی به کمک رایانه (CAD) استفاده می‌شود [۲۳،۶]. مواد اضافی که در قسمت نهایی گنجانده نشده است توسط لیزر برش می‌شود. این ماده اضافی همچنین به‌عنوان پشتیبان برای رسوب لایه‌های زیر عمل می‌کند [۲۳]. پس از آن، سکو پایین می‌آید تا یک لایه دیگر از ورق بر روی لایه قبلی قرار گیرد و این مراحل تا زمانی که شی سه‌بعدی کامل ساخته شود تکرار می‌شود. در نهایت، در پایان فرایند، مواد برش شده به صورت دستی حذف می‌شوند. LOM در مقایسه با سایر فنون چاپ سه‌بعدی مزایای مختلفی را ارائه می‌دهد [۲۴]. (۱) قطعات ساخته شده LOM چسبندگی درونی ایجاد می‌کند و در نتیجه از تغییر شکل و اعوجاج جلوگیری می‌کند. (۲) قطعات ساخته شده با LOM هزینه و شکنندگی کمتر و دوام بالاتری دارند. (۳) طیف گسترده‌ای از مواد با خواص مکانیکی و شیمیایی مختلف و هزینه کمتر برای پردازش LOM در دسترس هستند (مواد موجود در حال حاضر کاغذ و پلاستیک هستند). (۴) فرایند LOM به ساختار پشتیبانی و مراحل پس‌پردازش نیاز ندارد. معایب آن این است که دقت جهت Z قطعه ساخته شده با LOM به دلیل اثر تورم نسبتاً کمتر است و ساخت سازه‌های پیچیده دشوار است [۲۴].

۴-۷ رسوب‌دهی با انرژی مستقیم

فناوری‌های رسوب‌دهی با انرژی جهت‌دار (DED) امکان ساخت شی سه‌بعدی را با استفاده از تمرکز منبع انرژی (قوس پلاسما، پرتو لیزر و پرتو الکترونی) برای ذوب کردن مواد رسوب‌کننده توسط افشانه‌ای به شکل سیم یا پودر فراهم می‌کند. در این روش ویژگی‌های هم‌جوشی مواد اکستروژن شده را در بر می‌گیرند. برخلاف فناوری هم‌جوشی بستر پودری که از پیش روی بستر ذوب می‌شود، در این فناوری مواد در حین ته‌نشین شدن ذوب می‌شوند [۲۵]. به‌طورکلی، چاپگر DED شامل سر افشانه است که می‌تواند در اطراف جسم ثابت در جهات مختلف حرکت کند تا مواد را بر روی سطوح مورد نظر قرار دهد که دارای هندسه مطابق با مدل CAD است و پرتو لیزر پر انرژی برای تمرکز انرژی به سطح مورد نظر استفاده می‌شود تا مواد ذوب شوند و بلافاصله روی سکو پیکر گونه سخت شوند. هنگامی که لایه اول رسوب کرد، منبع انرژی و افشانه به سمت بالا حرکت می‌کنند تا لایه بعدی رسوب کند و این روند تا زمانی که شی سه‌بعدی کامل ساخته شود تکرار می‌شود [۲۶]. این دسته شامل فناوری مختلفی مانند ساخت نور هدایت شده (DLF)، ساخت

خوبی ذوب می‌شوند و در نتیجه اشیای سه‌بعدی با یکپارچگی و نقص ساختاری اندک ارائه می‌شوند. اخیراً، یا با تابش گاما که اتصال عرضی بین لایه‌های مجاور را افزایش می‌دهد، یا با استفاده از واکنش دیلز-آلدر برگشت‌پذیر حرارتی که پیوند کووالانسی بین لایه‌ها را پس از سرد شدن تشکیل می‌دهد، بر این محدودیت غلبه کرده‌اند [۱۵]. چاپگرهای مبتنی بر اکستروژن در طیف گسترده‌ای از زمینه‌ها برای چاپ محلول‌های مبتنی بر ماتریس خارج سلولی، الکترودهای درون بافت‌های بیولوژیکی، فشارسنج بر روی بسترهای انعطاف‌پذیر، داربست‌های سه‌بعدی جامد، اتصالات، آنتن‌ها، مدل‌های بافت (رگ‌های شاخه‌دار تومور، دریچه‌های آئورت، مدل‌ها)، ال‌ای‌دی‌ها، تعلیقی سلولی چاپ زیستی، دارورسانی آزمایشگاهی، باتری‌ها، محلول‌های فلزی، انواع سلول‌ها (فیبروبلاست‌های پوستی، سلول‌های استرومایی قرینه)، تراشه میکروسیال، دریچه مویرگی در هیدروژل‌های مملو از سلول دیسک میکروسیال گریز از مرکز، و غیره. به‌طورخاص، برای کاربردهای چاپ زیستی سه‌بعدی که در آن مواد زیستی از افشانه اکستروود می‌شوند، از سامانه توزیع مکانیکی (پیچ یا پیستون) یا پنوماتیک استفاده می‌شود. سامانه توزیع مکانیکی مبتنی بر پیچ کنترل فضایی بهتری بر جریان مواد ارائه می‌کند و می‌تواند مواد را به طور یکنواخت با گرانروی بالاتر توزیع کند، در حالی که سامانه توزیع پنوماتیک اجزای سازوکار محرک ساده‌تری را ارائه می‌کند [۲۲].

عملکرد چاپگر سه‌بعدی FDM توسط عوامل مختلفی تعیین می‌شود: (۱) قطر افشانه، (۲) زاویه شطرنجی، (۳) عرض شطرنجی، (۴) فاصله هوا، (۵) ارتفاع برش و (۶) دمای محیط [۱۹]. در سال ۲۰۰۰ نمودار سه‌بعدی برای ساخت داربست‌های بافت نرم معرفی شد که در آن مایع چسبناک از طریق افشانه تحت فشار به محیط مایع با چگالی مشابه اکستروود می‌شود. این مواد را می‌توان به شکل نقاط منفرد یا رشته پیوسته از افشانه برای ساخت مدل سه‌بعدی قرار داد. این روش به‌ویژه برای چاپ مواد زیستی طبیعی مناسب است. در چاپگرهای مبتنی بر اکستروژن، جوهر چاپ زیستی به‌صورت متوالی برای ساخت ساختار هیدروژل معروف به کاغذ زیستی ترکیب می‌شوند.

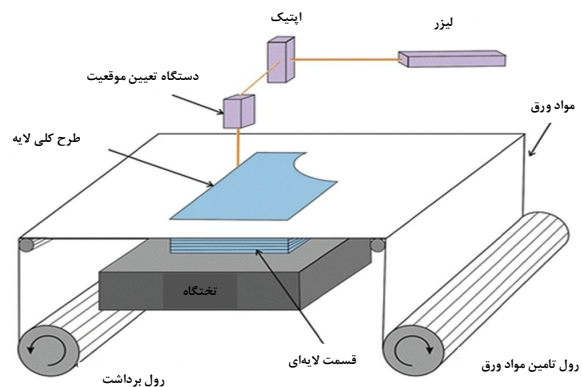
۴-۶ چندلایه سازی ورق

این دسته شامل روش چاپ سه‌بعدی مانند ساخت اشیای چندلایه (LOM) است که توسط Helisys در سال ۱۹۹۸ به ثبت رسیده است. در LOM ورق‌های از ماده (فلز، پلاستیک و کاغذ) به‌صورت لایه‌لایه، لایه‌گذاری می‌شود تا شی سه‌بعدی ساخته شود. ابتدا یک لایه از ورق که سطح پایینی آن با مواد

طراحی همگی در ساخت سازه‌های داربست نقش دارند. داربست‌های پلیمری در مهندسی بافت برای ساخت اندام‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و هدف اصلی آن‌ها بازیابی عملکرد یا بازسازی بافت‌ها است. بافت‌های هدف شامل استخوان، غضروف، رباط، پوست، عروق، نورون‌ها و ماهیچه‌های اسکلتی است. چاپ سه‌بعدی برای ارائه شخصی‌سازی به بیماران و تولید ساختارهایی که برای کاربردهای بالینی از طریق طرح‌های مدولار کارآمد تنظیم شده‌اند مفید است [۳۳]. بهینه‌سازی داربست و تنظیم طراحی چالش‌برانگیز است و در مورد مهندسی بافت استخوان، همچنین به تنظیم ویژگی‌های زیستی و مکانیکی نیاز است. همچنین ضرورت در نظر گرفتن ویژگی‌های داربست در مقیاس‌های مختلف، مانند شبکه‌های سلسله‌مراتبی منافذ برای رشد بافت و انتقال مواد مغذی، با بهینه‌سازی توپولوژی به‌عنوان رویکرد پیکربندی رایج وجود دارد. شکل ۸ الف داربست چاپ سه‌بعدی ایجاد شده با چاپ پلی‌جت را نشان می‌دهد که از بررسی طرح‌های توپولوژی متعدد، اندازه قطر پرتو، اندازه سلول واحد و تقویت‌کننده‌های موضعی برای کاربردهای هم‌جوشی ستون فقرات پیکربندی شده است [۲۷]. این مطالعه از رویکرد محاسباتی برای مقایسه مبادلات نسبی بین طرح‌ها برای یافتن پیکربندی‌های داربست مناسب برای رشد استخوان استفاده کرده است. کارهای بیشتر با استفاده از شبیه‌سازی‌های رشد بافت و در نظر گرفتن ساختارهای سلول واحد نامتقارن تولید شده با طراحی محاسباتی، مبادلات را بررسی کرده‌اند. طراحی محاسباتی و رویکردهای خودکار عموماً برای کاربردهای چاپ سه‌بعدی در پزشکی مفید هستند، زیرا طرح‌ها اغلب از پیکربندی‌های منحصر به فرد برای بیماران خاص بهره می‌برند [۲۷].

۵-۲ کاشتینه‌های دندانی

حدود ۲۷۶ میلیون نفر در سراسر جهان به دلیل از دست دادن دندان رنج می‌برند و می‌توانند از راه‌های جدید برای کاشت دندان بهره‌مند شوند. ظهور پلیمرهای چاپ سه‌بعدی کاشتینه‌های دندانی کارکرد اقتصادی و دقیقی را فراهم کرده است. در این درمان‌ها، پلیمرهای چاپ سه‌بعدی مانند پلی‌لاکتیک اسید ساخته و در حفره دهان کاشته می‌شوند؛ زیرا در برابر ضربه مقاوم و غیرسمی هستند. پلیمرهای چاپ سه‌بعدی همچنین زبری سطح کمی دارند که مفید است؛ زیرا زبری سطح باعث تشکیل فیلم زیستی می‌شود که باکتری‌های مضر را به کاشتینه جذب می‌کند. شکل ۸ ب قالب‌گیری دندانی پلیمری را با استفاده از چاپ پلی‌جت از مطالعه‌ای نشان می‌دهد که قالب‌های دندانی چاپ سه‌بعدی را با قالب‌های ساخته شده از



شکل ۷ طرح‌واره چاپگر LOM ارزیابی چاپ سه‌بعدی و تأثیر بالقوه آن بر زیست‌فناوری و علوم شیمی. انتشارات ACS ۲۰۱۴ حق چاپ © ۲۰۱۴ جامعه شیمیایی آمریکا.

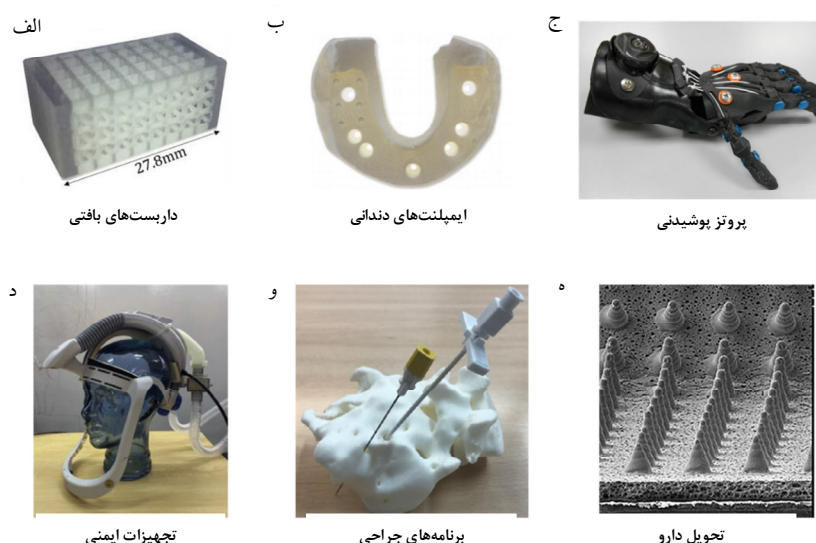
مستقیم پرتو الکترونی (EBDM)، رسوب مستقیم فلز (DMD)، رسوب‌دهی مستقیم لیزری (DLD) و شکل‌دهی شبکه مهندسی شده لیزری (LENS) است. این فناوری در روش کنترل حرکت، سامانه تحویل پودر، منبع انرژی (نوع، قدرت و اندازه نقطه) متفاوت هستند. با این حال، مراحل پردازش، یعنی رسوب، ذوب و سخت شدن مواد، یکسان باقی می‌مانند. در تمام این فرایندها فناوری DED، از نظر روشی منحصربه‌فرد است، زیرا می‌توان از آن برای تعمیر یا افزودن به قسمت قبلی استفاده کرد. این فناوری بیشتر برای رسوب فلزات استفاده می‌شود و کاربردهای محدودی در زمینه پزشکی دارد [۲۶].

۵-۱ کاربردهای پزشکی

در نظر گرفتن مواد، فرایندها و راهبردهای طراحی، ساخت قطعات چاپ‌شده سه‌بعدی را امکان‌پذیر می‌سازد، که به ویژه برای صنعت پزشکی مفید است. در این بخش، چگونگی پیشرفت‌های اخیر در چاپ سه‌بعدی پلیمری که قابلیت‌های جدیدی را در پزشکی ممکن ساخته است، بررسی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۸ برای یک قفس فیوژن ستون فقرات [۲۷]، (B) مدل دندانی [۲۸]، (C) دست مصنوعی نشان داده شده است. [۲۹]، (D) تجهیزات حفاظت شخصی [۳۲]، (E) برنامه‌ریزی جراحی ساکرال [۳۱]، و (F) میکروسوزن‌های دارورسانی [۳۰].

۵-۱-۱ داربست‌های بافتی

چاپ سه‌بعدی پلیمری اخیراً در کاربردهای مهندسی بافت مورد توجه قرار گرفته است، جایی که مواد، فرایندها و راهبردهای



شکل ۸ کاربردهای چاپ سه‌بعدی پزشکی برای (الف) داربست‌های بافتی [۲۷]، (ب) مدل دندانی [۲۸]، (ج) دست مصنوعی [۲۹]، (د) تجهیزات حفاظت شخصی [۳۲]، (و) برنامه‌های جراحی [۳۱] و (ه) میکروسوزن‌های دارورسان [۳۰].

پوشیدنی کم‌هزینه است و دامنه حرکتی وسیعی را برای کاربران فراهم می‌کند. پروتزهای کششی با محرک‌های تعبیه‌شده، و قدرت پردازش علائم، همچنین حسگرها متنوع طراحی شده‌اند. به‌عنوان مثال، یک دستگاه درمانی پوشیدنی هوشمند با حسگر دمایی تعبیه‌شده قابلیت برنامه‌ریزی برای خودفعال شدن با توجه به دمای بدن بیمار را دارد. اخیراً دستگاه پوشیدنی مبتنی بر الاستومری چاپ سه‌بعدی یکپارچه با حسگر فشار ساخته شده است. این دستگاه حرکت بدن انسان، فشار خارجی و جهت نیروهای خارجی را شناسایی و نظارت می‌کند که نشان‌دهنده قابلیت آن به‌عنوان پوست الکترونیکی است. هر ساله صدها هزار نفر در سراسر جهان از آسیب نخاعی رنج می‌برند که می‌توانند از پروتز بهره‌مند شوند. آسیب نخاعی می‌تواند بر عملکرد دست و حرکت آن تأثیر بگذارد. پروتز پوشیدنی مبتنی بر پلی‌لاکتیک‌اسید (PLA) با چاپ سه‌بعدی برای کمک به بیماران طراحی و ساخته شده است. این دستگاه طبق علائم الکترومیوگرافی برای عملکرد گرفتن از بیمار کار می‌کند. شکستگی استخوان یکی دیگر از مشکلات شایع پزشکی است که در آن قالب‌های پوشیدنی شخصی مبتنی بر پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) یا پلی‌پروپیلن (PP) برای بازیابی موفقیت‌آمیز استخوان پیشنهاد و اجرا شده است [۲۹].

۴-۵ تجهیزات ایمنی

همه‌گیری COVID-19 ۲۰۲۰ اهمیت تجهیزات ایمنی با چاپ سه‌بعدی پلیمری را افزایش داده است، زیرا زمانی که نیاز به

سنگ دندان مقایسه می‌کند. موارد چاپ سه‌بعدی با فرایندها و مواد چاپی متعدد مورد بررسی قرار گرفتند [۲۸]. نتایج نشان داد که فرایندهای چاپ پلی جت و استریولیتوگرافی دقت‌هایی مشابه کاشتنه‌های سنگ دندان معمولی ارائه می‌کنند، با تفاوت میانگین‌ها در اندازه‌گیری‌ها روی محورهای x ، y و z معمولاً کمتر از ۱۵ میکرومتر برای بهترین چاپ‌ها. پلیمرهای چاپ سه‌بعدی به‌عنوان روکش و اتصال‌دهنده برای ترمیم موقت و ثابت دندان اجرا می‌شوند. تاج‌ها و اتصال‌دهنده‌های ساخته شده مقدار کمی از ناهماهنگی‌های داخلی را ایجاد می‌کنند و در عین حال برازش‌های اکلوزال دقیقی را نیز فراهم می‌کنند [۳۴]. پیش از این، سازه‌های فلزی به‌عنوان اجزا و چارچوب‌های پروتز متحرک استفاده می‌شد، اما اخیراً پلیمرهای PEEK به‌دلیل مقاومت مکانیکی بالا با زیست‌سازگاری خوب، جایگزین فلزات شده‌اند. به تازگی، محققان و متخصصان پزشکی دندان زیست‌پلیمری چاپ سه‌بعدی مخصوص بیمار را توسعه داده و با موفقیت کاشت کرده‌اند. این دندان برای بیمار خاص تهیه شد که مزایای بیشتری از جمله کیفیت بالا و هزینه کم را ارائه داد.

۳-۵ پروتزهای پوشیدنی

چاپ سه‌بعدی طیف گسترده‌ای از پروتزهای جدید را ارائه داده که از مواد در دسترس و سفارشی‌سازی برای رفع نیازهای فرد سود می‌برد. در شکل ۸ج، دست مصنوعی چاپ‌شده سه‌بعدی نشان داده شده است که ترکیبی از مواد PLA و ABS برای کودکان مبتلا به مشکلات اندام فوقانی است [۲۹]. دست

صلب استفاده شده‌اند. این مدل‌های آنوریسم، آناتومی‌های خاص بیمار مورد استفاده برای مطالعه هیدرودینامیک در سامانه را تکرار می‌کنند. پلیمرهای نوری سفت و سخت برای ساخت مدل‌های کلیه و پروستات با چاپ سه‌بعدی استفاده شده‌اند. مدل‌سازی اختصاصی بیمار نیز برای کلیه با تومور قابل جابه‌جایی انجام شد. به طور کلی، این برنامه‌های کاربردی چاپ راهی را برای جراحان فراهم می‌کند تا قبل از انجام یک جراحی واقعی، جراحی را به روشی کم‌تهاجمی تجربه کرده برنامه‌ریزی کنند [۳۱].

۵-۶- تحویل دارو

تحویل دارو با چاپ سه‌بعدی امکان ساخت دارو برای نیازهای خاص بیمار، توزیع یکنواخت دارو و تولید مواد حاوی دارو بدون حلال را فراهم می‌کند. مش‌های پلی‌کاپرولاکتون و تری‌کلسیم فسفات چاپ شده با چاپ سه‌بعدی نشان داده‌اند که ریزمعماری بر اثربخشی دارورسانی تأثیر می‌گذارد. مطالعات درون‌تنی (In Vivo) و برون‌تنی (In Vitro) نشان می‌دهد که این سازه‌های دارورسانی در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی مقاوم هستند، در حالی که به‌طور بالقوه درصد بیشتری از داروی ترکیب شده را به بدن تحویل می‌دهند. تحویل دارو نیز با استفاده از چاپ‌های سه‌بعدی در خارج از بدن امکان‌پذیر است. شکل ۸ آرایه میکروسوزن چاپ‌شده سه‌بعدی را نشان می‌دهد که داروها را مستقیماً از طریق پوست برای ریزگردش در بدن هدایت می‌کند [۳۰]. این رویکردهای تحول یا دارورسانی معمولاً بدون درد انجام می‌شود و در عین حال جابه‌جایی کارآمدی که نیازمند ساخت هندسی پیچیده در سطح میکرو است را با چاپ سه‌بعدی فراهم می‌کند. میکروسوزن‌ها با عرض نوک بین ۶۵ تا ۸۴ میکرومتر، گام ۷۰۰ میکرومتر و ارتفاع بین ۴۲۲ تا ۴۸۱ میکرومتر ساخته می‌شوند. چاپ سه‌بعدی پلیمری همچنین برای ساخت سامانه‌های دارورسانی با اشکال دوز چند فعال، قرص‌های آزادسازی متناسب با زمان و کپسول‌های چند لایه استفاده می‌شود. این فناوری برای تحویل شخصی دارو نشان داده شده است که می‌تواند سرعت انتشار، ترکیب دارو و فواصل دوز را کنترل کند. دوز مورد نیاز در بیماران بر اساس عملکرد فیزیولوژیکی آن‌ها متفاوت است، که انگیزه شخصی‌سازی برای بهبود پاسخ‌های بیمار را ایجاد می‌کند. میکروکپسول‌ها و نانوکپسول‌های پلیمری چاپ سه‌بعدی در تعلیقی و سیالات بیولوژیکی پایدار می‌مانند که کارایی دارو را بهبود می‌بخشد و در نتیجه استفاده از آن‌ها را برای آزادسازی کنترل‌شده و هوشمند دارو ممکن می‌سازد [۳۰].

تجهیزات حفاظت شخصی بسیار بیشتر از تقاضا بود، عرضه تجهیزات ایمنی معمولی در مناطق خاصی ناکافی بود. غشاهای ماسک‌های ذرات، چاپ سه‌بعدی پلی‌پروپیلن به‌عنوان منبع جایگزین برای کمک به تأمین تقاضا و جلوگیری از مشکلات زنجیره تأمین پیشنهاد شدند [۳۵]. علاوه بر این، در مطالعه‌ای، ماسک تنفسی چاپ سه‌بعدی شده با استفاده از رشته‌های TPU، ABS و PLA ساخته شد. این ماسک تنفسی قابل استفاده مجدد بود، به راحتی تمیز می‌شد و با تعداد دلخواه واحدهای غربالگری قابل استفاده بود. شکل ۸ د کلاه ایمنی چاپ سه‌بعدی را برای استفاده به‌عنوان تجهیزات حفاظت شخصی نشان می‌دهد [۳۲]. کلاه ایمنی غشای تنفسی با کلاه ایمنی معمولی ادغام شده تا وسیله‌ای کارآمد برای ایجاد تجهیزات ایمنی به‌صورت محلی فراهم کند. مطالعات تأیید کرده‌اند که مواد معماری چاپ‌شده سه‌بعدی به‌عنوان پوشش کلاه ایمنی برای محافظت در برابر آسیب‌های سر و عملکرد مفید جذب انرژی قابل استفاده هستند. قابلیت‌های جذب انرژی با استفاده از مواد درجه‌بندی شده عملکردی قابل تنظیم است. آسترهای کلاه ایمنی طراحی شده برای بارگذاری چندضربه‌ای که معمولاً در هنگام تصادفات موتورسیکلت تجربه می‌شود، عملکرد خوبی دارند. آزمایش کلاه ایمنی نشان داده است که آسترها به استانداردهایی برای آزمایش ضربه دست یافته‌اند، در حالی که تغییرات طراحی در اندازه سوراخ‌ها، تنظیم برای عملکرد بهینه را فراهم می‌کند.

۵-۵- برنامه‌ریزی جراحی

مدل‌های برنامه‌ریزی جراحی با پلاستیک‌های سفت و سخت از جمله PLA و ABS برای تجسم مدل‌های اندام خاص بیمار قبل از عمل چاپ سه‌بعدی شده‌اند. مدل‌های عضو چاپ‌شده سه‌بعدی بر اساس بیمار خاص با هزینه کم ساخته می‌شوند و در چندین زمینه پزشکی از جمله قلب و عروق، نورولوژی، اورولوژی و استخوان‌شناسی [۳۱] استفاده می‌شود. شکل ۸ و مدل خارجی چاپ سه‌بعدی مخصوص بیمار را با استفاده از PLA نشان می‌دهد. این مدل برای اصلاح فنون ناهنجاری‌های خارجی و برای آموزش جراحان جدید استفاده می‌شود. رشته‌های ABS در قلب و عروق برای ساختن ساختارهای آناتومیکی خاص قلبی بیمار برای بهبود جریان ورودی در روش کاشت دستگاه استفاده شده است. مطالعات همچنین با استفاده از رزین‌های پلی‌استر گرمانرم، مدل‌های چاپ سه‌بعدی دقیق آناتومیکی را برای تهنه ریوی و مجرای خروجی بطنی ساخته‌اند. رشته‌های PLA و رزین‌های مایع حساس به نور برای ساخت مدل‌های آنوریسم چاپ سه‌بعدی با جرمه‌های توخالی و دیواره‌های

۵-۷ آموزش پزشکی

علاوه بر افزایش مراقبت در کلینیک‌ها، فن چاپ سه‌بعدی نیز در بهبود آموزش و تحقیقات پزشکی استفاده شده است. مدل‌های آناتومیک چاپ سه‌بعدی به‌عنوان جایگزینی برای پیکر انسان در آموزش آناتومی استفاده می‌شود. این مدل‌ها مزایای زیادی از جمله تکرارپذیری، متمایز چند رنگی آناتومی طبیعی و بیمار را ارائه می‌دهد و همچنین، دوام، کپی‌های متعدد از یک مدل با هر اندازه، ایمنی در حمل، صحت آناتومیک و مقرون‌به‌صرفه بودن را ارائه می‌کنند. این مدل‌ها با ایجاد مدل سه‌بعدی چند رنگ، اطلاعات دقیقی را در مورد ساختارهای آناتومیک متنوع ارائه می‌دهند و برای آموزش دانشجویان پزشکی استفاده شده‌اند. لیم و همکاران کاربرد مدل‌های چاپ سه‌بعدی را برای مطالعه آناتومی خارجی قلب نشان داد. مدل‌های چاپ سه‌بعدی جایگزین مناسبی برای برنامه درسی مبتنی بر پیکر انسان هستند. این مدل‌ها همچنین توسط دانشجویان پزشکی برای شبیه‌سازی جراحی مجازی و تمرین عمل جراحی استفاده می‌شود [۳۷]. علاوه بر این، از چاپ سه‌بعدی برای ساخت مدل فیزیکی زیست‌درشت‌مولکول‌ها نیز استفاده شده است. اخیراً چاکرابورتی و همکاران گزارش چاپ مدل فیزیکی مقیاس‌پذیر و انعطاف‌پذیر زنجیره پلی‌پیتیدی را گزارش کرده‌اند که قادر به تا شدن در ساختارهای ثانویه پروتئین‌ها است. این مدل به‌عنوان ابزار مورد علاقه برای درک فرایند باز شدن تاشو زیست‌پلیمر عمل می‌کند. مطالعات بیشتر همچنین نشان داده است که مدل‌های سه‌بعدی برای دانشجویان پزشکی در درک بهتر ساختارهای زیست‌مولکولی بسیار مفید هستند [۳۷].

۶ چالش‌ها و موانع چاپ سه‌بعدی

باوجود این‌که چاپ سه‌بعدی در دهه گذشته به سرعت در زمینه پزشکی رشد کرده است، چالش‌ها و موانع اساسی زیادی از جمله چالش‌های فناوری و مقرراتی وجود دارد. چالش‌های فناوری چاپ سه‌بعدی شامل بهینه‌سازی شکل و طراحی است. الزامات قبل و بعد از پردازش، کنترل خطا در حین طراحی و چاپ. در دسترس بودن مواد و چالش‌های چاپ چندماده‌ای، دسترسی، دقت و سرعت چاپگر زیستی، نیاز به افزایش وضوح، و سازگاری فنون موجود با مواد زیستی [۳۶، ۳۷]. یکی از مسائل مهم محدودیت امکانات و قابلیت سفارشی‌سازی چاپگرهای سه‌بعدی است. فناوری چاپ در سال‌های اخیر پیشرفت زیادی کرده است، اما همچنان از حد بهینه فاصله زیادی دارد، همان‌طور که در مورد چاپ ارگان وجود دارد. چاپگر زیستی، حتی چاپگر با کمک لیزر، در چاپ ساختار پیچیده ناهمگن مانند مویرگ‌های

خونی در داخل اندام‌ها با مشکلاتی مواجه است. علاوه بر این، چاپگر زیستی زمان قابل‌توجهی در چاپ اندام صرف می‌کند. بنابراین، سرعت چاپ و پردازش زیست‌چاپگر باید با توجه به زنده بودن سلول افزایش یابد. بسیاری از چاپگرهای زیستی در مرحله آزمایشی هستند زیرا تجاری‌سازی به چاپگرهای مقرون‌به‌صرفه، به راحتی در دسترس و بسیار کارآمد نیاز دارد. مسئله مهم دیگر عدم تطبیق‌پذیری و تنوع در مواد زیستی قابل چاپ سه‌بعدی است. مواد قابل چاپ سه‌بعدی مختلف خواص بسیار خوبی برای بسیاری از کاربردهای خارجی دیگر دارند، اما مواد قابل کاشت سازگار زیستی شامل ویژگی‌های خاصی با در نظر گرفتن هر دو تعامل با محیط محلی بدن و شرایط فیزیولوژیکی است [۳۶]. مواد موجود برای چاپ سه‌بعدی در پزشکی به دلیل ناسازگاری آن‌ها با چاپگر یا به دلیل ویژگی‌های اتصال متقابل یا اکستروژن محدود هستند. هر ماده برای کاربرد در پزشکی باید زیست‌سازگار و قابل‌چاپ باشد، سینتیک تخریب کنترل شده داشته باشد، قادر به تشکیل محصولات جانبی تخریب غیرسمی باشد، خواص مکانیکی و ساختاری لازم داشته باشد و بیومیمیک بافت خاص را نشان دهد [۳۶]. این الزامات عموماً بر اساس فناوری چاپ و کاربرد مورد نظر تعیین می‌شود. علاوه بر این، فناوری‌های چاپ سه‌بعدی مشکلاتی را در مدل‌سازی و چاپ چندین مواد ایجاد می‌کنند. باوجود افزایش سریع تعداد مواد قابل چاپ سه‌بعدی، تعداد محدودی از مواد زیست‌سازگار و انعطاف‌پذیر، تأییدیه FDA را دریافت کرده‌اند. کنترل کیفیت و دقت مدل‌های چاپ سه‌بعدی عامل دیگری است که باید در راه اندازی خدمات چاپ سه‌بعدی پزشکی در نظر گرفت [۳۷].

۷ نتیجه‌گیری

اخیراً، فناوری‌های چاپ سه‌بعدی به دلیل سفارشی‌سازی، استحکام و انعطاف‌پذیری به‌عنوان ابزار بالقوه تحول‌آفرین در زمینه‌های چندرشته‌ای از جمله پزشکی رشد کرده‌اند. طیف گسترده‌ای از فناوری‌های موجود در حال حاضر بستر همه‌کاره‌ای را برای تبدیل نمونه اولیه به محصول تجاری فراهم می‌کند. ترکیب چاپ سه‌بعدی با فناوری پزشکی، توانایی توسعه ابزارهای بالینی متناسب با بیمار و پزشکی شخصی را دارد. به‌ویژه امکان ساخت ساختارهای پیچیده پزشکی و تشریحی مخصوص بیماران را با استفاده از مجموعه داده‌های روش‌های مختلف تصویربرداری مانند MRI و CT فراهم می‌کند. علاوه بر این، از این‌ها برای جایگزینی، ترمیم اندام‌های معیوب، یا ایجاد اندام جدیدی که عملکردی مشابه اندام‌های اصلی انسان دارد،

چندماده‌ای، دسترسی، دقت و سرعت چاپگر زیستی، نیاز به افزایش وضوح و سازگاری فنون موجود با مواد زیستی. بسیاری از انواع چاپگرهای سه‌بعدی به دلیل نقص و چشم‌انداز اجرای عملی قادر به دستیابی به نیازهای بالینی نیستند. این چالش‌ها و موانع باید برطرف شوند تا پتانسیل کامل چاپ سه‌بعدی آشکار شود. در سال‌های آینده، ادغام تحقیقات در زمینه‌های مختلف مانند زیست‌شناسی سلولی، فیزیک، علوم پزشکی و مهندسی برای رفع این چالش‌ها مورد نیاز است که بتواند باعث تحول در زمینه پزشکی شود.

استفاده می‌شود. چاپ سه‌بعدی همچنین قابلیت زیادی برای مدل‌های بافتی چاپ سه‌بعدی در شرایط آزمایشگاهی، اهداف غربالگری دارو و پیشرفت پزشکان و آموزش بیماران نشان داده است. به طور کلی، پیشرفت‌ها در چاپ سه‌بعدی پلیمری قابلیت‌های زیادی برای پیاده‌سازی طرح‌ها نشان داده است. با وجود پیشرفت‌های قابل توجه و هیجان‌انگیز، چالش‌ها و موانع اساسی زیادی از جمله چالش‌های فناورانه و مقرراتی وجود دارد. چالش‌های فناورانه چاپ سه‌بعدی شامل بهینه‌سازی شکل و طراحی است. الزامات قبل و بعد از پردازش؛ کنترل خطا در حین طراحی و چاپ. در دسترس بودن مواد و چالش‌های چاپ

مراجع

- Egan P.F., Bauer I., Shea K., Ferguson S.J., Mechanics of Three-Dimensional Printed Lattices for Biomedical Devices, *J. Mech. Des.*, 141, 031703, **2019**.
- Provenzano D., Rao Y.J., Mitic K., Obaid S.N., Pierce D., Huckenpahler J., Berger J., Goyal S., Loew M.H., Rapid Prototyping of Reusable 3D-Printed N95 Equivalent Respirators at the George Washington University, 2020030444, **2020**.
- Moniruzzaman M., O'Neal C., Bhuiyan A., Egan P.F., Design and Mechanical Testing of 3D Printed Hierarchical Lattices Using Biocompatible Stereolithography, *Designs*, 4, 22, **2020**.
- Arabnejad S., Johnston R.B., Pura J.A., Singh B., Tanzer M., Pasini D., High-strength Porous Biomaterials for Bone Replacement: A Strategy to Assess the Interplay Between Cell Morphology, Mechanical Properties, Bone Ingrowth and Manufacturing Constraints, *Acta Biomater*, 30, 345–356. **2016**.
- Wang X., Ao Q., Tian X., Fan J., Wei Y., Hou W., Tong H., Bai Sh., 3D Bioprinting Technologies for Hard Tissue and Organ Engineering, *Materials*, 9, 802. **2016**.
- Gross B.C., Erkal J.L., Lockwood S.Y., Chen C., Spenc D.M., Evaluation of 3D Printing and its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences, *ACS Publications*, **2014**.
- Xu Y., Wu X., Guo X., The Boom in 3D-printed Sensor Technology, *Sensors*, 17, 1166, **2017**.
- Alifui-Segbaya F., Varma S., Lieschke G.J., George R., Bio-Compatibility of Photopolymers in 3D Printing, *3d Print. Addit. Manuf*, 4, 185–191, **2017**.
- Miller A.T., Safranski D.L., Wood C., Guldborg R.E., Gall K., Deformation and Fatigue of Tough 3D Printed Elastomer Scaffolds Processed by Fused Deposition Modeling and Continuous Liquid Interface Production, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater*, 75, 1–13, **2017**.
- Nuseir A., Hatamleh M.M.d., Alnazzawi A., Al-Rabab'ah M., Kamel B., Jaradat E., Direct 3D Printing of Flexible Nasal Prosthesis: Optimized Digital Workflow From Scan to Fit, *J. Prosthodont*, 28, 10–14, **2019**.
- Egan P., Wang X., Greutert H., Shea K., Wuertz-Kozak K., Ferguson S., Mechanical and Biological Characterization of 3D Printed Lattices, *3d Print. Addit. Manuf*, 6, 73–81, **2019**.
- Crump M.R., Bidinger S.L., Pavinatto F.J., Gong A.T., Sweet R.M., MacKenzie J.D., Sensorized Tissue Analogues Enabled by a 3D-printed Conductive Organogel, *Npj Flex. Electron*, 5, 1–8. **2021**.
- ACFoAM Technologies, ACFoAMTSFo Terminology, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, ASTM International; **2012**.
- Liaw C.Y., Guvendiren M., Current and Emerging Applications of 3D Printing in Medicine, *Biofabrication*, 9:024102. **2017**.
- Ikuta K., Hirowatari K., Real Three Dimensional Micro Fabrication Using Stereo Lithography and Metal Molding, Micro Electro Mechanical Systems. In: MEMS'93, Proceedings an Investigation of Micro Structures, Sensors, *Actuators, Machines and Systems IEEE. IEEE1993*, 42–47, **1993**.
- Bhatt Acharjee N., Urrios A., Kang S., Folch AM., The Upcoming 3D-printing Revolution in Microfluidics, *Lab a Chip*, 16, 1720–1742, **2016**.
- Kumar S., Selective Laser Sintering: A Qualitative and Objective Approach, *JOM (J Occup Med)*, 55, 43–47. 2003.
- Kruth J. P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J., Froyen L., Rombouts M., Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting, *Rapid Prototyping J*, 11, 26–36, **2005**.
- Waheed S., Cabot J.M., Macdonald N.P., Lewis T., Guijt R.M., Paull B., Breadmore M.C., 3D Printed Microfluidic Devices: Enablers and Barriers, *Lab a Chip*, 16, 1993–2013. 2016.
- Pilipović A., Raos P., Šercer M., Experimental Analysis of Properties of Materials for Rapid Prototyping, *Int J Adv Manuf Technol*, 40, 105–115, **2009**.
- Provaggi E., Kalaskar D.M., 3D Printing Families: Laser, Powder, Nozzle Based Techniques, *3D Print Med*, 21–42, **2017**.
- Murphy S.V., Atala A., 3D Bioprinting of Tissues and Organs, *Nat Biotechnol*, 32, 773. 2014.
- Park J., Tari M.J., Hahn H.T., Characterization of the Laminated Object Manufacturing (LOM) Process, *Rapid Prototyp J*, 6, 36–50, **2000**.
- Mueller B., Kochan D., Laminated Object Manufacturing for Rapid Tooling and Paern Making in Foundry Industry, *Comput Ind*, 39, 47–53. **1999**.
- Horn T.J., Harrysson O.L., Overview of Current Additive Manufacturing Technologies and Selected Applications, *Sci Prog*, 95, 255–282. 2012.
- Thompson S.M., Bian L., Shamsaei N., Yadollahi A., A n Overview of Direct Laser Deposition for Additive Manufacturing; part I: Transport Phenomena, Modeling and Diagnostics,

Additive Manufacturing, 8, 36–62, **2015**.

27. Egan P.F., Gonella V.C., Engensperger M., Ferguson S.J., Shea K., Computationally Designed Lattices with Tuned Properties for Tissue Engineering Using 3D Printing, *Plos One*, 12, e0182902. **2017**.
28. Revilla-León M., Gonzalez-Martín Ó., Pérez López J., Sánchez-Rubio J.L., Özcan M., Position Accuracy of Implant Analogs on 3D Printed Polymer Versus Conventional Dental Stone Casts Measured Using a Coordinate Measuring Machine, *J. Prosthodont*, 27, 560–567. **2018**.
29. Zuniga J., Katsavelis D., Peck J., Stollberg J., Petrykowski M., Carson A., Fernandez C., Cyborg Beast: A Low-cost 3D-printed Prosthetic Hand for Children with Upper-limb Differences, *BMC Res*, 8, 10. **2015**.
30. Economidou S.N., Lamprou D.A., Douroumis D., 3D Printing Applications for Transdermal Drug Delivery, *Int. J. Pharm*, 544, 415–424, **2018**.
31. Rubio-Perez I., Diaz Lantada A., Surgical Planning of Sacral Nerve Stimulation Procedure in Presence of Sacral Anomalies by Using Personalized Polymeric Prototypes Obtained with Additive Manufacturing Techniques, *Polymers*, 12, 581, **2020**.
3. Erickson M.M., Richardson E.S., Hernandez N.M., Bobbert D.W., Gall K., Fearis P., Helmet Modification to PPE with 3D Printing During the COVID-19 Pandemic at Duke University Medical Center: A Novel Technique, *J. Arthroplast*, 35, S23–S27, **2020**.
33. Hollister S.J., Flanagan C.L., Zopf D.A., Morrison R.J., Nasser H., Patel J.J., Ebramzadeh E., Sangiorgio S.N., Wheeler M.B., Green G.E., Design Control for Clinical Translation of 3D Printed Modular Scaffolds, *M Ann, Biomed. Eng*, 43, 774–786, **2015**.
34. Mai H.N., Lee K.B., Lee D.H., Fit of Interim Crowns Fabricated Using Photopolymer-jetting 3D Printing, *J. Prosthet. Dent*, 118, 208–215, **2017**.
35. Swennen G.R.J., Potte L., Haers P.E., Custom-made 3D-printed Face Masks in Case of Pandemic Crisis Situations with a Lack of Commercially Available FFP2/3 Masks, *Int. J. Oral. Maxillofac. Surg*, 49, 673–677, **2020**.
36. Roopavath U.K., Kalaskar D.M., Introduction to 3D Printing in Medicine, *3D Print Med:1–20 Elsevier*, **2017**.
37. Ballard D.H., Trace A.P., Ali S., Hodgdon T., Zygmunt E.M., DeBenedictis M.C., Smith E.S., Richardson L.M., Patel J.M., Decker J.S., Lenchik L., Clinical Applications of 3D Printing: Primer for Radiologists, *Acad Radiol*, 25:52–65. **2018**.

مروری بر جاذب‌های مبتنی بر چندسازه‌های حاوی چارچوب‌های آلای کووالانسی در روش‌های استخراج

محمدجواد آقاجانی^۱، میلاد غنی*^۲، جهانبخش رئوف^۲

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

۲- مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، آزمایشگاه تحقیقاتی

الکتروشیمی تجزیه‌ای

چکیده ...

چارچوب‌های آلای کووالانسی، به دلیل ویژگی‌های ذاتی قابل توجه، مانند سطح ویژه بالا و اندازه منافذ قابل تغییر و نیز پایداری زیاد، به‌عنوان گروهی از چارچوب‌های آلای متخلخل مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین، انعطاف پذیری بالا بوده که با تولید چارچوب‌های آلای کووالانسی عامل‌دار یا چندسازه‌های مبتنی بر آنها، می‌توان تغییرات عمده‌ای در خواص فیزیکی و شیمیایی آنها ایجاد کرد. در این مقاله، چنددسته مهم از چارچوب‌های آلای کووالانسی، از نظر طراحی و روش‌های ساخت آنها مورد بررسی قرار می‌گیرند. همچنین، هم‌افزایی چارچوب‌های آلای کووالانسی با مواد دیگر، مانند انواع مختلف نانوذرات مغناطیسی، فلز/اکسید فلز، سیلیس، نانومواد کربنی، پلیمرها، پلی‌اکسومتالاتها و چارچوب‌های فلز-آلی، مطالعه می‌شوند. در نهایت، کاربردهای اخیر چارچوب‌های آلای کووالانسی به‌عنوان جاذب کارآمد در روش‌های آماده‌سازی نمونه از جمله استخراج فاز جامد، استخراج فاز جامد پخشی، استخراج فاز جامد مغناطیسی و ریز استخراج فاز جامد لیفی با تأکید بر عوامل مهمی که منجر به افزایش بازده استخراج می‌شود، بررسی خواهد شد. علاوه بر این، چالش‌ها و موانع موجود در این رویکردها نیز مورد بحث قرار خواهد گرفت.

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های آلای کووالانسی،
چارچوب‌های آلای کووالانسی
عامل‌دار،
آماده‌سازی نمونه،
ریز استخراج فاز جامد،
جاذب

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

به دلیل ویژگی‌های جاذب، حساسیت‌ها، توانایی‌های تشخیص، پایداری زیاد در پیکره نمونه و توانایی ایجاد برهم‌کنش با گونه‌های آزمایشی هدف، بخش مهمی از فرایند استخراج است. با توجه به اهمیت بالای مرحله آماده‌سازی نمونه، محققان تمایل زیادی به توسعه فناوری‌های جدید آماده‌سازی نمونه، به‌ویژه جاذب‌هایی با گزینش پذیری بالا دارند. اگرچه، بسیاری از چارچوب‌های آلی کووالانسی سنتز شده‌اند؛ اما تنها تعداد محدودی از آن‌ها به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌است و بررسی‌های کمی در این زمینه وجود دارد [۱]. در این راستا، این مقاله، مروری بر طراحی جاذب‌های مبتنی بر چارچوب‌های آلی کووالانسی جدید و توسعه برنامه‌های کاربردی جدید در روش‌های استخراج مختلف مانند MSPE، DSPE، SPE و SPME خواهد بود.

۲ اهمیت طراحی چارچوب‌های آلی کووالانسی

توجه به این نکته ضروری است که مرحله اساسی در طول سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی، مفهوم طراحی آن‌ها است. منظور از طراحی، جهت‌گیری خاص پیوندهای کووالانسی بین گروه‌های عاملی اجزای سازنده (گره و پیونددهنده)، انواع پیوند و انواع مکان‌شناسی‌ها با اندازه منافذی است که نیاز به مهندسی دارند، در ادامه این جنبه‌ها به‌طور مفصل مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲-۱ اجزای سازنده

چارچوب‌های آلی کووالانسی، مواد آلی هستند که اجزای سازنده آن‌ها، توسط پیوندهای کووالانسی بهم متصل شده‌اند و می‌توانند به شبکه‌های دو بعدی یا سه‌بعدی با تخلخل و بلورینگی دائمی گسترش یابند. اجزای سازنده معمول را می‌توان به آلدئید، آمین، بورونیک‌اسید و کاتکول‌ها طبقه‌بندی کرد. بنابراین، به‌طور کلی دو نوع مونومر برای طراحی و سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی مورد نیاز است، که یکی به‌عنوان گره و دیگری به‌عنوان پیونددهنده عمل می‌کند. یکی از ویژگی‌های مهم گره‌ها، این است که آن‌ها لیگاندهای منشعب بوده، می‌توانند از طریق پیوندهای کووالانسی به پیونددهنده‌ها متصل شوند تا ساختار چندضلعی ایجاد کنند.

۲-۲ پیوندها

تا به حال، طیف گسترده‌ای از پیوندهای آلی با گروه‌های عاملی مختلف برای طراحی و تولید چارچوب‌های آلی کووالانسی دو بعدی یا سه‌بعدی استفاده شده است که از آن قبیل می‌توان به

آماده‌سازی نمونه، گام مهمی برای استخراج گزینشی گونه‌های آزمایشی هدف از پیکره‌های پیچیده مانند مواد غذایی، نمونه‌های زیستی و محیطی است. در این راستا، روش‌های مختلفی مانند استخراج بر پایه حلال و جاذب ایجاد شده است. استخراج بر پایه جاذب، به استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction)، استخراج فاز جامد پخششی (Dispersive Solid-Phase Extraction)، استخراج فاز جامد مغناطیسی (Magnetic Solid-Phase Extraction)، و ریزاستخراج فاز جامد (Solid Phase Microextraction) اشاره دارد. بنابراین، جاذب‌ها و ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها، نقش کلیدی در بهبود بازده استخراج دارند. همچنین، مساحت سطح، اندازه منافذ، پایداری شیمیایی و مکانیکی، تنها بخشی از ویژگی‌های اولیه جاذب‌های جامدی هستند که در فرایندهای استخراج به کار می‌روند. همچنین، گزینش‌پذیری بالاتر نسبت به گونه‌های آزمایشی هدف، قابلیت استفاده مجدد و ظرفیت جذب بالاتر، شاخص‌هایی هستند که می‌توانند برای مواد جاذب در نظر گرفته شود. تاکنون، بسیاری از جاذب‌هایی که در آماده‌سازی نمونه استفاده شده‌اند، حاوی مواد جدیدی، مانند مواد مزوپور، نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano Tubes)، گرافن، مایعات یونی، آئروژل‌ها، چارچوب‌های فلز-آلی (Metal-Organic Frameworks) و چارچوب‌های آلی-کووالانسی ((Covalent Organic Frameworks (COF)) بوده‌اند. در این میان، چارچوب‌های آلی کووالانسی به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای، مانند مساحت سطح بالا، تخلخل بسیار منظم، اندازه منافذ قابل تنظیم و پایداری حرارتی/شیمیایی/مکانیکی بالا، بیش از سایر گزینه‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. چارچوب‌های آلی کووالانسی، پلیمرهای بلوری متخلخل بسیار منظم هستند. این مواد از عناصر سبک مانند هیدروژن، کربن، بور، نیتروژن، اکسیژن و سایر اجزای سازنده آلی تشکیل شده‌اند که می‌توانند از طریق پیوندهای کووالانسی قوی به چارچوب‌های دو بعدی یا سه‌بعدی گسترش یابند. ساختار چارچوب‌های آلی کووالانسی با ایجاد اجزای سازنده آلی متقارن تعیین می‌شوند که شکل هندسی خود را در طول واکنش‌های برگشت‌پذیر حفظ می‌کنند. چارچوب‌های آلی کووالانسی که برای اولین بار توسط یاغی و همکاران در سال ۲۰۰۵ معرفی شدند، اخیراً به‌عنوان انواع جدیدی از جاذب‌ها برای روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه استفاده شده‌اند. با افزودن برخی از گروه‌های عاملی مانند COOH، CHO، NH₂ و OH در منافذ یا سطح خارجی این مواد، جاذب قابلیت بیشتری برای جذب گونه‌های آزمایشی هدف خواهد داشت. بنابراین، انتخاب منطقی جاذب‌های مؤثر،

آماده‌سازی نمونه، جذب و جداسازی گاز، تبدیل شیمیایی، انتقال جرم و ذخیره انرژی و... استفاده شوند.

۳ روش‌های ساخت چارچوب‌های آلی-کووالانسی

همان‌طور که قبلاً بیان شد، چارچوب‌های آلی کووالانسی را می‌توان با انتخاب دقیق گره‌ها و پیونددهنده‌ها و تحت شرایط ساخت خاص، مانند حلال، دما، فشار، زمان واکنش، وجود کاتالیزور و... طراحی کرد و همچنین روش ساخت بهینه، باعث کاهش زمان واکنش و افزایش بازده محصول می‌شود. علاوه بر زمان کوتاه و افزایش بازده، دسترسی به موادی با بلورینگی و مساحت سطح بالا را فراهم می‌کند. در طول دهه گذشته، بسیاری از روش‌ها برای سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی، مانند روش‌های حلال گرمایی (Solvothermal)، یون گرمایی (Ionothermal)، ریزموج (Microwave)، سونوشیمیایی (Sonochemical) و مکانو-شیمیایی (Mechanochemical) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین، یون گرمایی و مکانیک شیمیایی را می‌توان به‌عنوان روش‌های سنتز سبز نیز طبقه‌بندی کرد [۳]. روش حلال گرمایی، اولین و پرکاربردترین روش برای سنتز COF است. در این روش، ابتدا، فعال‌سازی اجزای سازنده در لوله پیرکس (اتوکلاو) انجام می‌شود، سپس بستر مورد نظر پوشش داده شده، در دمای از پیش تعیین شده ($80-120^{\circ}\text{C}$) در ۲ تا ۹ روز قرار داده می‌شود. محصولات هدف معمولاً به صورت رسوب بوده، برای شستشوی آن می‌توان از حلال‌های آلی، مانند استون استفاده کرد. علاوه بر این، فشار داخلی اتوکلاو می‌تواند عامل مهمی در نظر گرفته شود، زیرا می‌تواند مستقیماً بر بازده واکنش تأثیر بگذارد. روش یون گرمایی به‌عنوان روشی سبز برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ برای سنتز COF‌ها استفاده شد که در آن، نمک‌های ذوب شده مانند ZnCl_2 یا مایعات یونی به‌عنوان حلال، عامل کاتالیزوری برای تشکیل جامدات در دماهای بالا (400°C) و فشار مناسب برای کامل شدن واکنش، استفاده می‌شوند. مواد بی‌شکل، بدون نظم مولکولی طولانی‌مدت، متداول‌ترین مونومرهای مورد استفاده در این روش هستند. در روش مکانیک شیمیایی، استفاده از پودر و هاون برای انجام آسیاب دستی توجه بیشتری را به خود جلب کرد، زیرا این روش سبز بوده، دارای ویژگی‌هایی مانند شرایط مناسب، عملکرد آسان، ساده، سریع، بدون حلال و سازگار با محیط‌زیست و در دمای اتاق است. این روش، برای تشکیل COF بر اساس پیوندهای شیف-باز، اعمال می‌کند که در آن، تغییر رنگ در حین آسیاب نشان‌دهنده تشکیل COF است. COF‌های به دست آمده با این روش دارای لایه گرافنی هستند که ناشی از اصلاح

پیوندهای بور، شیف-باز، ایمید، تری‌آزین و ($\text{C}=\text{C}$) اشاره کرد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

الف) پیوندهای بور: این خانواده، شامل حلقه بوروکسین (B_3O_3)، قفس‌های بوروسیلیکات، حلقه استری بورونات ($\text{C}_2\text{O}_2\text{B}$) و اسپیروبورات‌ها هستند که تحت عنوان چارچوب‌های آلی کووالانسی بوروکسین، بوروسیلیکات، استر بورونات و اسپیروبورات شناخته می‌شوند.

ب) پیوندهای شیف-باز: این خانواده، حاوی لیگاند‌های آلی مانند ایمین‌ها، هیدرازون‌ها، آزین‌ها، بتا-کتوآن‌ها، فنازین‌ها یا بنزوکسازول‌ها است. چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر ایمین را می‌توان با تراکم آلدهیدی در حضور کاتالیزوری مانند اسید لوئیس تشکیل داد. چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر هیدرازون را می‌توان از طریق تراکم آلدهیدی هیدرازیدها با کاتالیزوری مانند استیک‌اسید سنتز کرد. هنگامی که هیدرازین با آلدهیدها جفت می‌شود، پیوند آزینی با ساختمان -C=N-N=C- (چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر آزین) برقرار می‌شود. چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر ایمین (β کتون آمین) توسط توتومریزاسیون غیرقابل برگشت انول-کتون گزارش می‌شوند، اگرچه، این برگشت‌ناپذیری، منجر به کاهش تبلور این نوع چارچوب‌های آلی کووالانسی می‌شود.

ج) پیوندهای ایمید: در این خانواده، واکنشی تراکمی بین آمین و انیدرید در دماهای بالا، می‌تواند منجر به تشکیل چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر ایمید شود.

د) پیوندهای تری‌آزینی: این خانواده عموماً از طریق پلیمری‌شدن ساده نیتریل‌های معطر در حضور کاتالیزور مناسبی، مانند ZnCl_2 تهیه می‌شوند و به (Covalent Triazine) (CTF Frame Works-CTFs) معروف هستند.

و) پیوندهای ($\text{C}=\text{C}$): این پیوند از طریق تراکم نووناگل آلدهیدها و بنزین سیانیدها بر پایه کاتالیزوری مناسب به دست می‌آید [۲].

۲-۳ منافذ

تقریباً همه چارچوب‌های آلی کووالانسی دوبعدی، متخلخل (اندازه منافذ 0.64 نانومتر تا $5/8$ نانومتر) و دارای مساحت سطح بالایی (در برخی نمونه‌ها تا $4210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) هستند. چارچوب‌های آلی کووالانسی با ساختارهای مزوپور، دارای شبکه‌های شش‌ضلعی، چهارضلعی و لوزی هستند، در حالی که چارچوب‌های آلی کووالانسی سه ضلعی، تمایل به ایجاد ریزمنافذ و منافذ دوگانه دارند. بنابراین، با انتخاب معقول گره‌ها و پیونددهنده‌ها، می‌توان به تنظیم دقیق اندازه منافذ در چارچوب‌های آلی کووالانسی دست یافت که می‌تواند در



شکل ۱ طرح‌واره خواص و مزایای روش‌های مختلف COF ها (MC و ST، IT، MW، SC) برای ساخت COF ها.

را برآورده می‌کنند. بر این اساس، آن‌ها را می‌توان به چهار گروه COF اصلاح‌نشده، COF های عامل‌دار، چندسازه‌های مبتنی بر COF و غشاهای مبتنی بر COF طبقه‌بندی کرد. علاوه بر این، عامل جذب تنها تحت تأثیر برهم‌کنش‌های بین مولکولی (مانند π - π ، آب‌گریز/آب‌دوستی، الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالسی) قرار نمی‌گیرد، بلکه توسط ویژگی‌های ذاتی، مانند بارسطحي، اندازه منافذ، شکل، حالت‌های الکترونیکی، بلورینگی، نسبت سطح به جرم، گروه‌های عاملی ایجاد شده و پوشش سطحی در محیط زیستی COF ها نیز قرار می‌گیرد. در ادامه، برخی از جزئیات مهم ساختاری و شرایط سنتز چهار گروه طبقه‌بندی شده و نیز برهم‌کنش‌های بین گونه‌های آزمایشی هدف و COF ها به تفصیل مورد بحث قرار می‌گیرد.

۴-۱ اصلاح‌نشده COF

تاکنون، برخی از COF های گزارش شده به‌عنوان جاذب استفاده شده‌اند. به‌عنوان مثال، TPB-DMTP-COF، یک COF مبتنی بر ایمین بوده که توسط واکنش شیف-باز بین TAPB و ۲،۵-دی متوکسی بنزن-۱،۴-دی کاربالدئید در دمای اتاق سنتز شد و از پایداری حرارتی بالا تا 133°C ، مساحت سطح ویژه بزرگ ($1431\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)، قطر منافذ بزرگ ($2/32$ نانومتر) بهره می‌برد و ساختار این COF می‌تواند پایداری خود را در اسید و باز حفظ کند. در پژوهش دیگری، SNW-1 (Schiff Base Network-1)، که از واکنش شیف-باز بین ترفتالالدئید و ملامین (در دمای 180°C به مدت ۱۰ ساعت) تشکیل شد، ریخت‌شناسی همگن و پایداری زیادی از خود نشان داد. SNW-1 با اندازه متوسط منافذ $17/47$ نانومتر

ساختار لایه‌های COF در طی این روش است. علاوه بر این، COF های سنتز شده با این روش، بدون حلال بوده و پایداری حرارتی و شیمیایی قابل توجهی را در محیط اسیدی، بازی و خنثی از خود نشان می‌دهند، اما بلورینگی متوسطی دارند. روش مکانیکی شیمیایی علاوه بر مزایایی مانند کاهش هزینه ساخت و بازده بالا، دارای معایبی هم چون مساحت سطح ویژه و تخلخل کم در منافذ COF های حاصل، است. در روش سونوشیمیایی، امواج فراصوت، حباب‌هایی را در حلال القا می‌کند (پدیده‌ای که نام کاواک‌زایی ایجاد می‌شوند و فرو می‌ریزند) که این امر، فشار و دمای بسیار بالایی را ایجاد می‌کند و باعث تحریک و تسریع واکنش‌های شیمیایی می‌شود. با این رویکرد، COF-1 و COF-5 می‌توانند در عرض ۱ ساعت تشکیل شوند که ۴۰۰ برابر کوتاه‌تر از روش تهیه با حلال گرمایی است و منجر به افزایش مساحت سطح ویژه تا $2122\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ می‌شود. علاوه بر این، این روش می‌تواند با وارد کردن حباب‌ها و تولید COF کوچک‌تر با مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر، منافذ ساختار COF را تنظیم کند. در سال ۲۰۰۹، روش مایکروویو برای سنتز COF های بلوری کشف شد که در آن، مونومرها در مخلوطی از حلال‌ها حل شدند و از گاز نیتروژن برای آب‌بندی لوله شیشه‌ای استفاده شد و در نهایت، در دمای 100°C در ریزموج به مدت ۲۰ دقیقه حرارت داده شد [۴]. به‌علاوه، این رویکرد می‌تواند برای سامانه‌های بدون پوشش نیز استفاده شود و COF های مبتنی بر ایمین، β -کتوآمین، تریازین، ملامین و بور را ایجاد کند. تهیه COF به روش Room-temperature (RT) یکی از ساده‌ترین و مقرون‌به‌صرفه‌ترین روش‌ها است. در مقایسه با روش Solvothermal (ST)، مساحت سطح چارچوب آلی کووالانسی ساخته‌شده در روش RT ($885\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) بالاتر از مساحت سطح چارچوب آلی کووالانسی سنتز شده با استفاده از روش ST ($537\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) است. اخیراً، COF های مبتنی بر ایمین کشف شده که می‌توان آن‌ها را به راحتی در دمای اتاق و جو محیط سنتز کرد. مقایسه و مزایای روش‌های مختلف ساخت برای سنتز COF ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

۴ طبقه‌بندی و سازوکار جذب COF ها

باوجود تعداد زیاد COF گزارش شده، تعداد کمی از آن به‌طور مستقیم برای آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشی استفاده شده است. COF ایده‌آل برای آماده‌سازی نمونه باید دارای ویژگی‌هایی، مانند مساحت سطح بزرگ‌تر، اندازه منافذ ریزتر، پایداری شیمیایی/حرارتی بالاتر، ظرفیت جذب بالاتر و قابلیت انتقال سریع جرم باشد و اکثر COF ها این الزامات

پلی اکسومتالات‌ها، MOFها و سایر COFها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در اینجا، طرح‌واره‌ای از چندسازه‌های مبتنی بر COF با جزئیات ارائه می‌شود.

۴-۳-۱ COF مغناطیسی (MCOF)

انواع مختلفی از چندسازه‌های مغناطیسی مانند گرافن- Fe_3O_4 ، اکسیدگرافن- Fe_3O_4 ، نانوذرات مغناطیسی تثبیت‌شده با مایع یونی، زئولیت- Fe_3O_4 ، MOF مغناطیسی، MIP مغناطیسی (پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی)، COF مغناطیسی و ... در حال حاضر به‌عنوان جاذب‌های در حال توسعه هستند. در میان آن‌ها، COF مغناطیسی به دلیل خواص مغناطیسی قابل توجه، پایداری، زیست‌سازگاری و جداسازی سریع با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است. اکثر COFهای مغناطیسی از اکسید آهن (Fe_3O_4)، به‌عنوان نانوذرات مغناطیسی استفاده می‌کنند. طیف گسترده‌ای از روش‌ها برای ساخت COF مغناطیسی استفاده شده است. یکی از پرکاربردترین روش‌ها، رشد در جای COF در اطراف نانوذرات Fe_3O_4 است که منجر به ساختار هسته-پوسته برای COF مغناطیسی می‌شود [۵]. نانو ساختارهای پوسته هسته دارای مزایایی هستند که مانع از تجمع هسته‌های مغناطیسی و کاهش هدررفت مغناطیس می‌شوند در حالی که امکان اصلاح سطح را فراهم می‌کنند. این اصلاحات می‌تواند آب‌دوستی COF را تا حد زیادی بهبود بخشد، نیروهای واندروالس را افزایش دهد و به گونه‌های آزمایشی هدف اجازه دهد وارد مجاری داخلی شود و همچنین می‌تواند مکان‌های واکنش‌پذیرتری را برای برهم‌کنش انباشته $\pi-\pi$ بین حلقه‌های بنزن در COF فراهم کند. گروه‌های نیترو روی سطح این COF می‌توانند پیوند هیدروژنی با گونه آزمایشی هدف را ایجاد کند، که می‌تواند برهم‌کنش بین جاذب و گونه آزمایشی هدف را بیشتر تقویت کند [۶].

۴-۳-۲ COFهای فلزی

ادغام یون‌های فلزی در COFهای متخلخل برای تولید COFهای فلزی، می‌تواند بر برخی محدودیت‌های ذاتی، مانند چگالی نسبتاً کمتر، نیروهای مولکولی بین لایه‌ای ضعیف تر و آب‌گریزی بالاتر، غلبه کند. علاوه بر این، حضور فلزات، ظرفیت جذب مولکول‌های گازی و سپس، جذب از طریق نیروهای اتصال الکترواستاتیکی که قوی‌تر از نیروهای واندروالس هستند را بهبود می‌بخشد. سنتز COFهای فلزی را می‌توان به دو روش فلزدار کردن از پایین به بالا و روش پس‌استتزر، تقسیم کرد. در

به‌عنوان جاذب برای تعیین گونه‌های آزمایشی هدف کمیاب، مانند سولفونامیدها در پیکره پیچیده استفاده شده است.

۴-۲ COFهای عامل‌دار

علاوه بر COFهای اصلاح‌نشده، برخی از COFها، به‌عنوان COFهای عامل‌دار بررسی و سنتز شده‌اند. عامل‌دار کردن روش ساده‌ای برای ارائه COF با پیکره دقیق شیمیایی و ساختاری برای کاربردهای خاص است. از این رو، بر خلاف سیلیکاژل و زئولیت‌ها که در آن‌ها، عامل‌دار کردن به راحتی انجام می‌شود، چالش عامل‌دار کردن مواد COF را می‌توان با ۳ روش الف) ترکیب و کمپلکس‌سازی در COFها، ب) تبدیل گروه‌های عاملی و ج) اصلاح COFها با تشکیل پیوند کووالانسی همراه با واکنش کلیک، انجام داد.

الف) ترکیب و کمپلکس در COFها: وجود بخش‌های بی‌پیریدین و ایمیدازول و واحدهای پورفیرین/فنانترویلین در اجزای سازنده COFها، قادر به کیلیت شدن هستند که می‌تواند پیوندهایی با ایمین‌ها و بتا-کتون آمین‌ها به‌عنوان لیگاند، برای هماهنگی با یون‌های فلزی توسط گروه هیدروکسیل ایجاد کنند. ب) تبدیل گروه‌های عاملی: این روش، امکان دسترسی به سایر گروه‌های عاملی را فراهم می‌کند. استفاده از روش سیلانی‌شدن ساده می‌تواند جاذب جدید را ایجاد کند. جالب توجه است که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و اثرات آب‌گریز دو نیروی محرکه بین این COF با بار مثبت و گونه‌های آزمایشی با بار منفی در فرایند استخراج وجود دارد.

ج) اصلاح COFها با تشکیل پیوند کووالانسی همراه با واکنش کلیک: برخی از اجزای سازنده، مانند گروه‌های آزیدی قادر به واکنش با آلکین‌ها از طریق واکنش کلیک، برای ادغام گروه‌های عاملی مختلف بر روی دیواره‌های منافذ هستند.

۴-۳ چندسازه‌های مبتنی بر COF

COFها، دارای ساختارهای بلوری پایدار، مساحت سطح بالا و اندازه منافذ یکنواخت هستند که به آن‌ها اجازه می‌دهد در انتقال سریع جرم برای مولکول‌های مهمان شرکت کنند. در مقایسه با MOFها، آن‌ها هیچ واحد فلزی در ساختار خود ندارند تا با مولکول‌های آب یا حلال‌ها تعامل داشته باشند که ساختار آن‌ها را ضعیف کند. همچنین، عملکرد قابل تنظیم پیکربندی COFها، می‌تواند انتخاب‌پذیری آن‌ها را برای طیف گسترده‌ای از اهداف کاربردی بهبود بخشد. بنابراین، مطالعه چندسازه‌های مبتنی بر COFها با مواد مختلف، مانند نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات اکسید فلز/فلز، سیلیس، نانومواد کربنی، پلیمرها،

حالت اکسایش خود تشکیل شوند و می‌توانند بیش تر به ایزو پلی‌آنیون (مانند پارا تنگستات، متا تنگستات، دکا تنگستات) و هتروپلی‌آنیون (مانند کگین، اندرسون-اوانس، ولز-داسون) طبقه‌بندی شوند. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی خاص پلی‌اکسومتالات‌ها، می‌توان آن‌ها را در حوزه وسیعی از تحقیقات، مانند کاتالیزور، جاذب مغناطیسی، حوزه پزشکی و غیره به کار برد. اگرچه این خانواده، دارای مزایای بسیاری، مانند استحکام ساختاری، ماهیت ردوکس چند الکترونی برگشت‌پذیر و پایداری حرارتی است، اما به‌عنوان گونه‌های منفرد، معایبی هم‌چون، حالیت کم، سطح کم و در بعضی از شرایط واکنش مانند pH، ناپایداری، بنابراین چندسازه‌های مبتنی بر پلی‌اکسومتالات به‌عنوان ابزاری برای افزایش پایداری آن مورد توجه قرار گرفته است. به طور کلی، دو روش برای سنتز آن‌ها وجود دارد: (۱) پلی‌اکسومتالات‌ها به‌عنوان اجزای سازنده در تولید چارچوب‌های کووالانسی-آلی (POM COF) استفاده شوند و (ب) پلی‌اکسومتالات‌ها در COF‌ها محصور شوند (POM@COF). توجه به این نکته مهم است که مساحت سطح، اندازه منافذ و حجم منافذ چندسازه POM@COF در مقایسه با COF اصلاح‌نشده کاهش یافته است.

۴-۳-۷ چندسازه‌های MOF-COF

MOF‌ها، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند مکان‌شناسی‌های ساختاری متنوع، اندازه منافذ قابل تغییر و مساحت سطح قابل تنظیم و پایداری حرارتی بالا هستند. اما پایداری شیمیایی پایین در بسیاری از حلال‌ها و در بعضی از شرایط (محیط اسیدی و بازی)، قابلیت استفاده مجدد کم، تکرارپذیری کم، گزینش‌پذیری کم و هزینه ساخت بالا از خود نشان داده‌اند [۹]. از سوی دیگر، COF‌ها، ساختارهای فیزیکی پایداری دارند و در محیط‌های اسیدی و بازی قابل نگه‌داری هستند و در مقایسه با MOF‌ها، پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند. جالب توجه است که ترکیب هم‌افزایی MOF و COF (چندسازه‌های MOF-COF) منجر به غلبه بر این محدودیت‌ها می‌شود که می‌تواند از طریق روش‌های مختلفی، مانند اصلاح کووالانسی پسا سنتزی و اصلاح سطح به کار رود. در برخی موارد، وجود نانوذرات مغناطیسی می‌تواند منافذ MOF‌ها را مسدود کرده، ظرفیت جذب و عملکرد آن‌ها را کاهش دهد. بنابراین، اصلاح سطح MOF‌های مغناطیسی با استفاده از COF‌هایی با پایداری بالا، مساحت سطح بالا و ظرفیت جذب بالا می‌تواند این مشکل را حل کند. در این راستا، چندسازه $Fe_3O_4@MOF@COF$ با روش‌های اصلاح سطح و رشد سطحی در سه مرحله، تولید شده است. ابتدا، $Fe_3O_4@SiO_2$

روش پایین به بالا، اجزای سازنده با پیش‌ساز فلزی از قبل اصلاح می‌شوند، در حالی که پیش‌ساز فلزی از روش فلزدار کردن پسا سنتز، به سطح منافذ چارچوب‌های ایجاد شده متصل می‌شود [۷].

۴-۳-۳ چندسازه Silica@COF

COF‌ها به‌عنوان فاز ساکن برای HPLC استفاده شده‌اند، اما شکل نامنظم آن‌ها، منجر به عملکرد ضعیف می‌شود. با این حال، COF‌های ترکیب شده با سیلیس می‌توانند از مزایای منحصر به فرد سیلیس مانند اندازه ذرات یکنواخت، پایداری بالا، سطح بالا، ظرفیت جذب بالا و سهولت اصلاح بهره ببرند. چنین چندسازه‌هایی به‌طور گسترده برای فرایندهای استخراج و جداسازی که در آن چندسازه‌های کروی یکنواخت $SiO_2@COF$ می‌توانند تولید شوند، استفاده شده‌اند. در این راستا، از روش‌های مختلفی برای سنتز چندسازه‌های Silica@COF استفاده می‌شود که عبارتند از: الف) رشد درجا COF‌ها روی پوسته خارجی سیلیس (ب) رویکرد لایه‌به‌لایه (ج) روش سنتز درجا و (د) روش هسته‌زایی و رشد ناهمگن.

۴-۳-۴ چندسازه‌های CNM-COF

ترکیبی از COF‌ها با CNM‌ها، مانند CNT، گرافن و لیاف کربنی با خواص منحصر به فرد، از جمله استحکام مکانیکی بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و سطح بالا و ظرفیت جذب بالا، امکان‌پذیر است [۸].

۴-۳-۵ چندسازه‌های COF-پلیمر

استفاده مستقیم از برخی COF‌ها به‌عنوان جاذب در روش‌های تجزیه‌ای، به دلیل فشار برگشتی بالا و اندازه ذرات کوچک آن‌ها دشوار است. این COF‌ها پس از خشک شدن به دلیل مساحت سطح بالای آن‌ها که منجر به کاهش مکان‌های جذب موجود و تضعیف عملکرد جذب می‌شود، تمایل به جمع شدن دارند. از سوی دیگر، پلیمرهایی، مانند نانوالیاف الکتروسیسی شده با برخی ویژگی‌های شگفت‌انگیز مانند نسبت سطح بزرگ به حجم، اندازه کوچک و انعطاف‌پذیری در عملکردهای سطحی، آن‌ها را به‌عنوان ماده زیرلایه در چندسازه‌های پلیمری COF معرفی می‌کند و می‌تواند از بسیاری مشکلات جلوگیری کند.

۴-۳-۶ چندسازه‌های COF مبتنی بر پلی‌اکسومتالات

پلی‌اکسومتالات، خوشه‌های اکسید-فلز آنیونی مجزا هستند که می‌توانند توسط برخی از فلزات واسطه در بالاترین

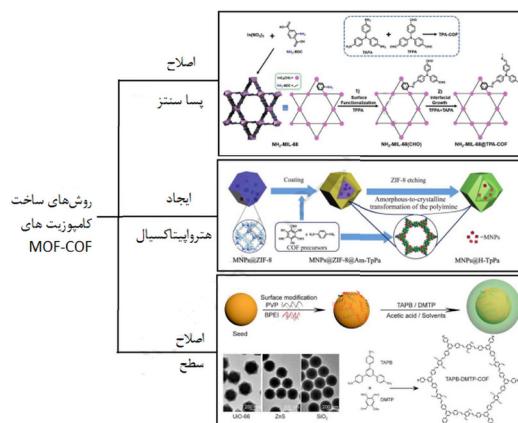
غلبه بر این محدودیت‌ها وجود دارد.

۴-۴ غشاهای مبتنی بر COF

جداسازی مبتنی بر غشا، به دلیل بهره‌وری انرژی، مزایای زیست محیطی، عملکرد بالا، آسان و سادگی، به طور گسترده استفاده می‌شود. همچنین، غشاها از هزینه کم، استحکام مکانیکی خوب و انعطاف‌پذیری بالا بهره می‌برند. COFها و مشتقات آنها را می‌توان برای تهیه غشاهایی استفاده کرد که بر محدودیت‌های نفوذپذیری و گزینش‌پذیری غشاهای پلیمری غلبه کنند. اخیراً، روش‌های مختلفی برای ساخت غشاهای مبتنی بر COF مانند رویکردهای بالا به پایین و پایین به بالا، توسعه یافته‌اند. که در آن COFها در ابتدا در بسترهای پلیمری ادغام می‌شوند تا غشاهای چندسازه‌ای یا غشاهای ماتریس مخلوط را تهیه کنند، در رویکرد بالا به پایین، COFهای از پیش سنتز شده بر روی بستر متخلخل با دو روش پوشش داده می‌شوند: انباشته‌سازی لایه‌به‌لایه (Layer-by-Layer) و انباشته‌سازی ترکیبی. در انباشته‌سازی لایه‌به‌لایه، COFها در حلال پراکنده می‌شوند و COFهای پراکنده با استفاده از روش‌های رایج مانند غربال‌گری (خلأ و فشار) و پوشش غوطه‌وری بر روی پایه‌های متخلخل مختلف پوشانده می‌شوند. علاوه بر این، COFهایی با بارهای مخالف را می‌توان با برهم‌کنش الکترواستاتیکی پوشش داد. در روش از پایین به بالا، اجزای سازنده COF بر روی بسترهای ماکرو منفذ/بدون تخلخل با رشد درجا یا به کمک روش‌هایی که منجر به ساخت غشاهای یکنواخت و پیوسته با بلورینگی بالا می‌شود رشد می‌کنند.

۵ پایداری COFها

جاذب ایده آل، باید پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی داشته

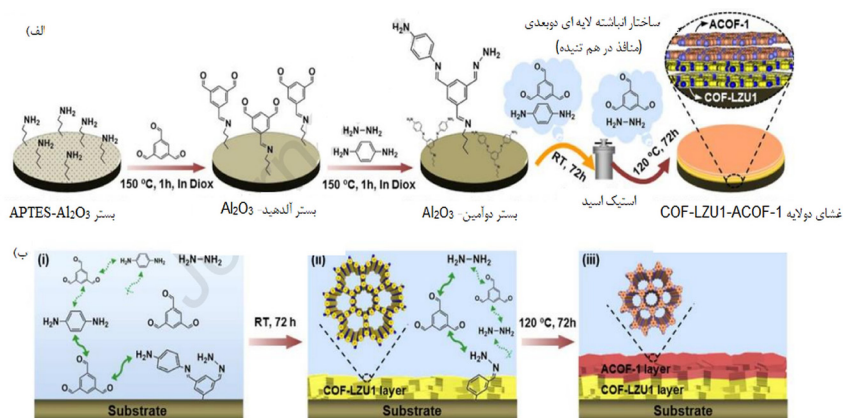


شکل ۲ روش‌های مختلف ساخت چندسازه‌های MOF-COF.

با واکنش نانوذرات Fe_3O_4 و تترااتوکسی‌سیلان به دست می‌آید. پس از آن، ۲-آمینوترتالیک اسید به DMF اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه، فراصوت شد. از طرف دیگر، مخلوط $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ در ZrCl_4 در DMF تهیه و به محلول قبلی اضافه شد و در دمای 120°C تحت هم‌زدن مکانیکی با دور ۴۵۰ به مدت ۳۶ ساعت حرارت داده شد. پراکندگی مطلوب و خاصیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@MOF$ پس از رشد COF روی سطح MOF مغناطیسی حفظ می‌شود و ظرفیت جذب این چندسازه را می‌توان با ایجاد چندسازه COF به MOF مغناطیسی افزایش داد [۱۰].

۸-۳-۴ چندسازه COF-COF

اگرچه ساخت لایه نازک COF بدون نقص که به شدت به سطح بستر متصل شود و تنظیم اندازه منافذ COFها برای جذب مولکول‌های گاز دشوار است، اما راه‌های مختلفی، مانند معرفی گروه‌های عاملی در COFها برای کاهش اندازه منافذ و تهیه غشاهای چندسازه، از جمله دو COF مختلف برای تهیه چندسازه‌های COF-COF برای



شکل ۳ الف) طرح‌واره سنتز چندسازه‌های ACOF-1 COF-LZU1 توسط سنتز ST، ب) طرح‌واره واکنش‌ها و رشد چندسازه‌های COF-COF.

که این ویژگی‌ها، عمدتاً به دلیل ترکیب با GO هستند.

۶ استفاده از COF به عنوان جاذب

مواد متخلخل، مانند چارچوب‌های فلز-آلی، زئولیت‌ها، کربن‌های ریزمتخلخل و مزوپور، سیلیس مزومتخلخل و COF ها بیشتر برای کارهای تجزیه ای و عملی استفاده می‌شوند. در این میان، زئولیت‌ها و مواد مرتبط با آنها، اگرچه بسیار پایدار هستند، اما به دلیل عدم تنوع و تخلخل کم، عملکرد جذب خوبی از خود نشان نمی‌دهند. از سوی دیگر، مواد کربنی و سیلیس‌دار نیز بسیار پایدار بوده، دارای گروه‌های عاملی هستند، اما به دلیل قابلیت تنظیم محدود و ماهیت یکنواخت، کاربرد آنها در زمینه‌های خاص محدود است. اگرچه MOFها از نظر ترکیب و عملکرد قابل تنظیم و همچنین دارای منافذ متعدد و قابل دسترس هستند، اما پایداری آنها کم است و اغلب برای کاربرد عملی کافی نیستند. این عیب را می‌توان از طریق ترکیب کردن برخی از ویژگی‌های COFها با بسیاری از مزایای MOFها، برطرف کرد و به دلیل ساختار منحصربه‌فرد و خواص فیزیکی/شیمیایی مانند درصد بلورینگی بالا، مساحت سطح بالا، اندازه و شکل منافذ قابل تنظیم، پایداری بالا، به عنوان مواد جاذب کارآمد در نظر گرفت. اخیراً، COFها به عنوان جاذب‌های مؤثر و گزینشی به‌طور گسترده در روش‌های استخراج مبتنی بر جذب مانند MSPE، DSPE، SPE و SPME در مواردی مانند آلاینده‌های آلی و غیر آلی، مواد غذایی و نمونه‌های زیستی استفاده شده‌اند. برای مثال، $\text{TpBD}-(\text{CF}_3)_2$ جذب و گزینش‌پذیری بالایی نسبت به ایوپروفن در میان سایر آلاینده‌های دارویی آب‌دوست مانند دیکلوفناک سدیم، آمپی‌سیلین و استامینوفن در $\text{pH}=2$ از خود نشان داد. مساحت سطح بزرگ $870 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و اندازه مولکولی ایوپروفن برای ورود به منافذ این COF مناسب است که به افزایش ظرفیت جذب کمک می‌کند.

۷ روش‌های استخراج با استفاده از جاذب‌های مبتنی

بر COF

۷-۱ SPE

SPE به عنوان فن کم هزینه و آسانی برای تغلیظ و خلص سازی گونه‌های آزمایشی هدف، شناخته می‌شود. SPE از بازده استخراج بالا، سادگی عملکرد، استفاده از جاذب‌های مختلف بهره می‌برد. بنابراین، یافتن جاذب‌های جدید با سازوکار جذب/واجذب سریع، ظرفیت جذب بالا و گزینش‌پذیر برای فنون آماده‌سازی نمونه، ضروری است. اخیراً، چندسازه‌های مبتنی بر COF/COF به عنوان مواد متخلخل جدید به عنوان جاذب

باشند. پایداری COF به استحکام پیوند بین اجزای لایه‌ها و نیروهای بین لایه‌ای بستگی دارد. همچنین، با توجه به پیوندهای کووالانسی در ساختار COFها و ماهیت بلوری آنها، COFها دارای پایداری حرارتی بالا بین 250°C تا 570°C هستند. علاوه بر این، استحکام پیوندهای شیمیایی، نوع پیوند و اندازه منافذ، پایداری شیمیایی کلی COFها را تعیین می‌کنند. رویکردهای پیشرفته برای تثبیت COFها بر اساس معرفی توتومری شدن انولی-کتونی یا برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای در ساختارهای COF است. اگرچه COFهای مبتنی بر بوروکسین و استرهای بورونات، دارای بلورینگی و پایداری حرارتی بالاتری نسبت به سایرین هستند، اما تقریباً در آب ناپایدار هستند. زیرا، مولکول آب، ابتدا به محل‌های اسید لوئیس در مرکز بور COF اصلاح‌نشده حمله می‌کند و حلقه پنج‌ضلعی آن را می‌شکند. سپس، مولکول آب دیگری، پیوند استری بورونات باقی‌مانده را جدا می‌کند و با کاهش موانع واکنش، آب‌کافت را تسریع می‌بخشد. بیشتر COFهای مبتنی بر نیتروژن مانند پیوندهای ایمین، آزین و هیدرازون به دلیل ماهیت الکترونی غنی خود، پایداری هیدرولیتیکی قابل توجهی از خود نشان می‌دهند. توجه به این نکته مهم است که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف مانند پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ این COFها می‌تواند پایداری شیمیایی آنها را افزایش دهد [۱۱]. بنابراین، برای گسترش کاربردهای عملی COFها در بخش‌های مختلف شیمی تجزیه، پایداری COFها را می‌توان از طریق (۱) تبدیل پیوند، (۲) برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی درون مولکولی و (۳) هیبرید شدن COFها با مواد دیگر افزایش داد.

(۱) تبدیل پیوندی: تبدیل پیوند ایمین با چرخه‌سازی به حلقه‌های بنزوکسازول با استفاده از اکسیدان برای حفظ مکان‌شناسی، بلورینگی و تخلخل و افزایش پایداری حرارتی و شیمیایی COF پیشنهاد شد.

(۲) برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی درون مولکولی: روشی مفید برای افزایش پایداری و تبلور COFهای حجیم، معرفی پیوند هیدروژنی درون مولکولی با افزودن ویژگی‌های OH- در مجاورت مراکز شیف-باز در نظر گرفته شد.

(۳) هیبرید شدن COFها با مواد دیگر: اکسیدگرافن (GO)، به عنوان پیونددهنده، می‌تواند از طریق روش ST با TpPa-1 COF هیبرید شود که از آن، به عنوان ماده جاذب برای حذف اورانیوم (VI) و یون‌های یوروپیم (III) از محلول استفاده شده است. در این روش، COFهای رشد یافته بر روی GO می‌توانند از طریق پیوندهای $\pi-\pi$ یکدیگر را تثبیت کنند و قابلیت استفاده مجدد، نرخ جذب و همچنین سینتیک را می‌توانند بهبود بخشند

DSPE به سه روش DSPE معمولی که با هم زدن نمونه همراه است، DSPE گردابی که با استفاده از مخلوط‌کن گردابی انجام می‌پذیرد و DSPE با کمک فراصوت، تقسیم‌بندی می‌شوند. اساس DSPE و D- μ SPe، مبتنی بر تشکیل برهم‌کنش‌های قوی بین گونه‌های آزمایشی هدف و ماده جاذب است. با توجه به بازیابی ضعیف یا فرایندهای غیرقابل بازیافت بسیاری از جاذب‌های شناخته‌شده، انتخاب جاذب پایدار و با ظرفیت بالا همچنان چالش برانگیز است. اخیراً COFها به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان جاذب در روش DSPE استفاده شده‌اند. سازوکار جذب در روش DSPE با استفاده از COFها به‌عنوان جاذب را می‌توان با به دام انداختن گونه‌های آزمایشی در ساختار منافذ COFها یا تشکیل احتمالی برهم‌کنش الکترواستاتیک بین گروه‌های عاملی گونه‌های آزمایشی هدف و جاذب تعریف کرد [۱۵ و ۱۶]. چندسازه‌های مبتنی بر MOF@COF نیز می‌توانند نامزدی عالی برای DSPE باشند. چندسازه هسته-پوسته نیز به‌عنوان جاذب برای تشخیص داروهای ضدالتهاب غیراستروئیدی استفاده می‌شود. پوسته بیرونی این جاذب توسط COF پوشیده شده است، بنابراین در آب پایدار است. به‌طور کلی، روش DSPE به‌عنوان روشی ساده، سریع، قابل اعتماد، کارآمد و قابل تکرار شناخته می‌شود.

۳-۲ MSPE

همان‌طور که قبلاً بیان شد، MSPE نوعی روش DSPE است که از جاذب‌های مغناطیسی استفاده می‌کند. جالب توجه است که سانتریفیوژ یا غربال‌گری برای این روش ضروری نیست، بلکه میدان مغناطیسی خارجی ساده می‌تواند جاذب‌ها را به راحتی از پیکره نمونه جدا کند. در همین حال، جاذب‌های غیر پراکنده نیز می‌توانند در استخراج مغناطیسی استفاده شوند، که در آن لایه نازکی با نانوذرات مغناطیسی پوشانده شده، برای ریزاستخراج گونه‌های آزمایشی هدف اعمال می‌شود. توجه به جاذب‌های مغناطیسی به طرز چشم‌گیری افزایش یافته و مواد چندسازه/هیبرید مغناطیسی حاوی نانوذرات مغناطیسی، عملکرد استخراج عالی را نشان می‌دهند. اخیراً ترکیبی از عملکرد استخراج عالی COFها و جداسازی سریع مغناطیسی MSPE تحقیقات گسترده‌ای را به خود جلب کرده است که جالب توجه است و COFهای مغناطیسی برای استخراج طیف گسترده‌ای از گونه‌های آزمایشی هدف در نمونه‌های مختلف استفاده شده‌اند. اخیراً، COFهای مبتنی بر MCNT، که در آن‌ها CNTها توسط نانوذرات مغناطیسی و COF پوشش داده می‌شوند، به‌عنوان جاذب‌های ایده آل برای MSPE توجه را به

در SPE استفاده شده‌اند که عملکرد استخراجی منحصربه‌فرد و عالی نشان می‌دهند. توجه به این نکته مهم است که استفاده از COFها به‌عنوان جاذب در SPE در سال ۲۰۱۲ آغاز شد، زمانی که CTFها برای اولین بار برای جذب ترکیبات آلی فرار و در نهایت اندازه‌گیری توسط HPLC-UV استفاده شدند. پس از آن، COFها به دلیل خواص ساختاری جالب خود به جاذب‌های محبوب تبدیل شدند. برخی از مقالات اخیر برای یافتن رابطه منطقی بین ساختار COFها و گونه‌های آزمایشی هدف مورد بررسی قرار گرفت. سطح وسیع COFها می‌تواند گونه‌های آزمایشی با غلظت بسیار کم مانند اکسیدهای فلزی، رنگ‌های آلی، آنزیم‌ها و غیره را به دام بیندازد که این ویژگی منجر به افزایش حساسیت و انتخاب‌پذیری آن می‌شود [۱۲]. علاوه بر این، COF مبتنی بر ایمین (BFCOF) می‌تواند برای خالص‌سازی و تغلیظ نیترومیدازول‌ها از نمونه‌های آبی، با ایجاد برهم‌کنش‌های انباشته‌ای π - π بین حلقه‌های ایمیدازول هتروسیکلیک آروماتیک NDZs و حلقه‌های بنزن و حلقه‌های هتروسیکلیک BF COF استفاده شود [۱۳]. تشکیل احتمالی پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های انباشته آب‌گریز و π - π بین آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین در نمونه‌های غذایی و چارچوب آلی-کووالانسی SCU-1، مسئول بازده استخراج بالاتر جاذب مبتنی بر نانوالیاف PAN@COFSCU-1 است [۱۴]. ترکیب منطقی COFها با مواد دیگر می‌تواند منجر به ویژگی‌های مثبت مختلفی شود که نه تنها ظرفیت استخراج بالا، بلکه گزینش‌پذیری خوبی را نیز فراهم می‌کند. به دنبال این اصل، وجود پوسته COF آب‌گریز در سطح یک MIL-68 آب‌دوست می‌تواند چندسازه‌های MIL-68@COF را با پایداری بهتر ایجاد کند و می‌تواند برای تعیین سولفونامیدها در نمونه‌های آب و غذا استفاده شود. در نتیجه، جاذب‌های مبتنی بر COF در SPE حساسیت و گزینش‌پذیری رضایت‌بخشی نسبت به گروه‌های مختلف گونه‌های آزمایشی هدف در نمونه‌های حقیقی/کمپلکس در سطوح پایین دارند که به سازوکارهای مختلف جذب مانند الکترواستاتیک، برهم‌کنش π - π ، پیوند هیدروژنی و الکترواستاتیک، انباشتگی π - π ، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های آب‌گریز/آب‌دوست نسبت داده می‌شود.

۴-۲ DSPE

DSPE یا D- μ SPe بر اساس پراکندگی مستقیم جاذب در نمونه حاوی گونه‌های آزمایشی هدف است. برخی از جاذب‌های مبتنی بر ذرات مغناطیسی را می‌توان توسط میدان مغناطیسی خارجی جمع‌آوری کرد که به‌عنوان DSPE مغناطیسی شناخته می‌شود.

قابل مدیریت برای SPME شناخته می‌شود. با این حال، SSW قبل از عمل پوشش‌دهی نیاز به برخی اصلاحات دارد: ابتدا، بستر باید با آب یا سایر حلال‌ها تمیز شود تا ناخالصی‌های آن حذف شود و سپس با محلول‌های اسیدی (مانند HF یا HCl) برای ایجاد سطح ناهموار، پیش‌آماده‌سازی شود. پس از این، COFها با روش‌هایی مانند الف) پوشش مستقیم با چسب، ب) غوطه‌وری در تعلیقی و ج) رشد در محل پوشش داده می‌شوند [۱۹ و ۱۸].

۸ نتیجه‌گیری

در طول سال‌های اخیر، COFها به دلیل تخلخل بالا، وجود گروه‌های عاملی متعدد در چارچوب خود و پایداری طولانی در شرایط مختلف، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. COFها از نظر طراحی و ساختاری و جهت‌گیری خاص پیوندهای کووالانسی بین گره‌ها و پیوندهای همدان، انواع مکان‌شناسی‌ها و اندازه منافذ قابل تنظیم، مورد مطالعه قرار گرفتند. در حال حاضر، مطالعه COFها و چندسازه‌های آنها در روش‌های آماده‌سازی نمونه، هنوز در مراحل اولیه خود هستند و تمرکز اصلی عمدتاً بر روی COFهای مغناطیسی است، در حالی که بسیاری از COFهای جدید و پیشرفته هنوز کشف نشده‌اند. بنابراین، زمینه‌های جدیدی از تحقیقات را برای توسعه COFها به‌عنوان جاذب‌های همه‌کاره باز می‌کند. علاوه بر این، سازوکار استخراج بین COFها و گونه‌های آزمایشی هدف را می‌توان با برهم‌کنش‌های میزبان-میهمان، آب‌دوست یا آب‌گریز، پیوند هیدروژنی، انباشتگی π - π ، الکترواستاتیک و دوقطبی-دوقطبی توصیف کرد که به مساحت سطح COFها و همچنین نوع آن بستگی دارد. با این حال، برخی از محدودیت‌ها مانند پراکندگی ضعیف پودرهای COF در حلال‌ها را می‌توان با استفاده از چندسازه‌های مبتنی بر COF برطرف کرد. بنابراین، چندسازه‌های مبتنی بر COF به‌عنوان جاذب می‌توانند در روش‌های مختلف استخراج مبتنی بر جاذب مانند MSPE، DSPE، SPE و SPME استفاده شود. این بررسی همچنین می‌تواند راهنمایی بالقوه در مورد COFهای مختلف/جدید با پایداری، انتخاب‌پذیری و کارایی بالا برای رویکردهای مختلف آماده‌سازی نمونه ارائه دهد. همچنین، توسعه بیشتر، عمدتاً بر اساس طراحی و ساخت یا اصلاح موثر COFهای جدید برای روش‌های خاص

خود جلب کرده‌اند. روش MSPE از عملیات ساده، هزینه کم، زمان استخراج کوتاه، جداسازی فاز راحت، تکرارپذیری خوب و سازگاری با محیط‌زیست استفاده می‌شود و از مشکلات فشار برگشتی بالا یا مسدود شدن بستر پر شده در طول SPE یا مشکلات در روند جداسازی DSPE جلوگیری می‌کند.

۴-۷ SPME

SPME بر اساس توزیع تعادلی گونه‌های آزمایشی هدف بین فاز استخراجی و محلول نمونه است. در این روش نمونه‌برداری تلفیقی، جداسازی گونه‌های آزمایشی هدف، تغلیظ، خالص‌سازی و تزریق تنها در یک مرحله و با مصرف کم حلال انجام می‌شود. در اینجا، گونه‌های آزمایشی هدف را می‌توان بر روی سطح جاذب‌های پوشش داده شده در بستر نگه‌دارنده استخراج کرد. پیکربندی روش SPME را می‌توان به حالت ساکن (لیف SPME، استخراج جذبی نوار هم‌زن، ریزاستخراج لایه نازک، و SPME پخشی) و حالت متحرک آن (ریز استخراج در سرنگ بسته‌بندی شده، SPME درون لوله، SPME درون سوزنی و ریزاستخراج مویرگی) تقسیم‌بندی کرد [۱۷]. توجه به این نکته ضروری است که مواد پوشش داده شده باید از نظر حرارتی، شیمیایی و مکانیکی پایدار باشند. بنابراین، توسعه مواد جاذب جدید، به ویژه، آن‌هایی که مساحت سطح بالا و ساختار متخلخل بالایی دارند، بسیار مطلوب است. اخیراً، COFها به‌شدت مورد مطالعه قرار گرفته، به‌عنوان بستری برای SPME استفاده می‌شوند و پایداری و تخلخل زیادی را نشان می‌دهند، که می‌تواند جایگزین بسترهای تجاری معمولی با طول عمر کم و گزینش‌پذیری ضعیف شود.

۴-۷-۱ تهیه پوشش‌های SPME بر اساس COFها

SPME لیفی، پرکاربردترین روش در SPME است که فاز استخراجی به‌عنوان بستر روی لیف بیرونی پوشانده می‌شود. بستر اصلی برای لیف SPME مبتنی بر COF، سیلیس ذوب‌شده (Fused Silica, FS) یا سیم‌های فولادی ضدزنگ (Stainless-Steel Wires, SSW) است. اگرچه FSها قطره‌های متفاوتی دارند و اصلاح آن‌ها بسیار آسان است، اما از طبیعت شکننده و خواص مکانیکی پایین‌تر رنج می‌برند. از سوی دیگر، SSW به‌عنوان بستری قوی، کم هزینه، در دسترس و

مراجع

- Xia Z., Zhao Y., & Darling S.B., Covalent Organic Frameworks for Water Treatment, *Advanced Materials Interfaces*, 8, 2170005, **2021**.
- Chen R., Shi J., Ma Y., Lin G., Lang X., & Wang C, Designed Synthesis of a 2D Porphyrin Based sp² Carbon Conjugated Covalent Organic Framework for Heterogeneous Photocatalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 6430-6434, **2019**.
- Chen Y., Li W., Wang X.H., Gao R.Z., Tang A.N., & Kong D.M, Green Synthesis of Covalent Organic Frameworks Based on Reaction Media, *Materials Chemistry Frontiers*, 5, 1253-1267, **2019**.
- Lohse M.S., & Bein T., Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications, *Advanced Functional Materials*, 28, 1705553, **2018**.
- Lu J., Wang R., Luan J., Li Y., He X., Chen L., & Zhang Y., A Functionalized Magnetic Covalent Organic Framework for Sensitive Determination of Trace Neonicotinoid Residues in Vegetable Samples, *Journal of Chromatography A*, 1618, 460898, **2020**.
- Zhang M., Li J., Zhang C., Wu Z., Yang Y., Li J., Fu F., & Lin Z, In-situ Synthesis of Fluorinated Magnetic Covalent Organic Frameworks for Fluorinated Magnetic Solid-phase Extraction of Ultratrace Perfluorinated Compounds from Milk, *Journal of Chromatography A*, 1615, 460773, **2020**.
- Huang J., Liu X., Zhang W., Liu Z., Zhong H., Shao B., Liang Q., Liu Y., Zhang W., & He Q., Functionalization of Covalent Organic Frameworks by Metal Modification: Construction, Properties and Applications, *Chemical Engineering Journal*, 404, 127136, **2021**.
- Wang J., Yang X., Wei T., Bao J., Zhu Q., & Dai Z, Fe-Porphyrin-based Covalent Organic Framework as a Novel Peroxidase Mimic for a One-pot Glucose Colorimetric Assay, *ACS Applied Bio Materials*, 1, 382-388, **2018**.
- Rahmati Z., Khajavian R., & Mirzaei M, Anisotropy in Metal-organic Framework Thin Films, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8, 3581-3586, **2021**.
- Li W.T., Shi W., Hu Z.J., Yang T., Chen M.L., Zhao B., & Wang J.H, Fabrication of Magnetic Fe₃O₄@ Metal Organic Framework@ Covalent Organic Framework Composite and its Selective Separation of Trace Copper, *Applied Surface Science*, 530, 147254, **2020**.
- Jin E., Li J., Geng K., Jiang Q., Xu H., Xu Q., & Jiang D., Designed Synthesis of Stable Light-emitting Two-dimensional sp² Carbon-conjugated Covalent Organic Frameworks, *Nature Communications*, 9, 1-10, 2018.
- Zhang C., Yuan H., Lu Z., Li Y., Zhao L., Zhang Z., & Li G., β-Ketoenamine Linked Covalent Organic Framework Absorbent for Online Micro Solid Phase Extraction of Trace Levels Bisphenols in Plastic Samples, *Journal of Separation Science*, 45, 1493-1501, **2022**.
- Hong Z., Dong, Y., Wang R., & Wang G., Evaluation of a Porous Imine-based Covalent Organic Framework for Solid-phase Extraction of Nitroimidazoles, *Analytical Methods*, 14, 627-634, **2022**.
- Wang R., Li C., Li Q., Zhang S., Lv F., & Yan Z, Electrospinning Fabrication of Covalent Organic Framework Composite Nanofibers for Pipette Tip Solid Phase Extraction of Tetracycline Antibiotics in Grass Carp and Duck, *Journal of Chromatography A*, 1622, 461098, **2020**.
- Li W.-T., Hu Z.-J., Meng J., Zhang X., Gao W., Chen M.-L., & Wang J.-H., Zn-based Metal Organic Framework-covalent Organic Framework Composites for Trace Lead Extraction and Fluorescence Detection of TNP, *Journal of Hazardous Materials*, 411, 125021, **2021**.
- Gao Y., Gao M., Chen G., Tian M., Zhai R., Huang X., Xu X., Liu G., & Xu D., Facile Synthesis of Covalent Organic Frameworks Functionalized with Graphene Hydrogel for Effectively Extracting Organophosphorus Pesticides from Vegetables, *Food Chemistry*, 352, 129187, **2021**.
- Hansen F.A., & Pedersen-Bjergaard S., Emerging Extraction Strategies in Analytical Chemistry, *Analytical Chemistry*, 92, 2-15, **2019**.
- Wang Z., He M., Chen B., & Hu B, Triazine Covalent Organic Polymer Coated Stir Bar Sorptive Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography for the Analysis of Trace Phthalate Esters in Mineral Water and Liquor Samples, *Journal of Chromatography A*, 1660, 462665, **2021**.
- Chen A., Guo H., Luan J., Li Y., He X., Chen L., & Zhang Y., The Electrospun Polyacrylonitrile/covalent Organic Framework Nanofibers for Efficient Enrichment of Trace Sulfonamides Residues in Food Samples, *Journal of Chromatography A*, 1668, 462917, **2022**.

سازوکارها و کاربردهای امیدوارکننده‌ی هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف

غزاله میرزائی، اکبر میرزایی، شهرزاد جوانشیر*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی

چکیده ...

شیمی الهام‌گرفته از صدف، به دلیل عملکردهای منحصر به فرد، به عنوان ابزاری قدرتمند برای طراحی منطقی و سنتز هیدروژل‌های جدید ظاهر شده است. هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی متقاطع با محتوای آب زیاد هستند و به دلیل شباهت‌های مکانیکی و شیمیایی با بافت‌های زیستی و همچنین وجود خواص مکانیکی، الکتریکی، در زمینه‌های متنوعی از مهندسی پزشکی، رباتیک نرم، الکترونیک نرم و علوم محیطی کاربرد دارند. با وجود پیشرفت گسترده، هیدروژل‌های معمولی هنوز با مشکلات زیادی مانند نداشتن راهبردهای کلی برای برنامه‌ریزی خواص شیمیایی/فیزیکی و دشواری در برآوردن برخی الزامات کاربردی خاص، به ویژه در محیط کاری متنوع و پیچیده، محدود هستند. بنابراین اصلاح و ساخت هیدروژل‌های جدید متناسب با هدف‌های مختلف می‌تواند مفید باشد که در این میان شیمی الهام‌گرفته از صدف مانند استفاده از دوپامین می‌تواند خواص منحصر به فردی به ژل‌ها ببخشد و کاربرد آن‌ها را در زمینه‌های متعددی از جمله مهندسی زیست‌پزشکی، الکترونیک نرم، محرک‌ها و حسگرهای پوشیدنی گسترده‌تر کند. هدف ما در این مقاله مروری بررسی هیدروژل‌های ساخته‌شده به کمک ترکیبات صدف و بررسی خواص آن‌ها است.

واژه‌های کلیدی:

هیدروژل،
دوپامین،
الکترونیک انعطاف‌پذیر،
شیمی الهام‌گرفته از صدف،
کاتکول

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

shjavan@iust.ac.ir

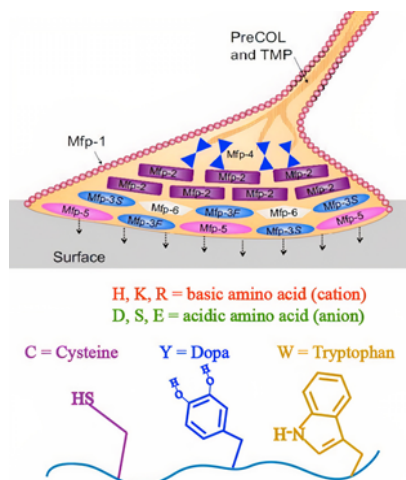
مقدمه

سطح بالایی از گروه‌های تیول از مولکول‌های سیستمین است، حفظ می‌کنند تا اکسایش و کاهش دوپامین را سرکوب کنند [۳]. mfp-3 عمدتاً در سطح مشترک پلاک-بستر یافت می‌شود که به چسبندگی قوی و مرطوب کمک می‌کند. mfp-3 کوچک‌ترین پروتئین چسبنده در بین پروتئین‌های پلاک است و می‌توان آن را به دو گروه مجزا به نام mfp-3 سریع (Fast) و آهسته (Slow) (به ترتیب mfp-3f و mfp-3s) تقسیم کرد. بر اساس توالی‌های گزارش شده برای mfp-3f، حاوی دوپامین اصلاح‌شده است. mfp-3f بسیار آب‌دوست نشان می‌دهد. در مقابل، mfp-3s دوپامین کم‌تر و در مقایسه با mfp-3f چگالی بار کمتری دارند که منجر به پروتئینی قطبی اما آب‌گریز می‌شود. بنابراین، به کارگیری دقیق پروتئین‌های صدف و مولکول‌های مربوط به آن برای دستیابی به چسبندگی مرطوب ایده‌آل با توجه به این چسبندگی با واسطه دوپامین، می‌تواند ایده‌ای مناسب برای ساخت هیدروژل‌های چسبنده باشد (شکل ۱) نشان‌دهنده توالی پروتئین‌های چسبنده صدف است [۴].

۲ اصول اساسی طراحی هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف

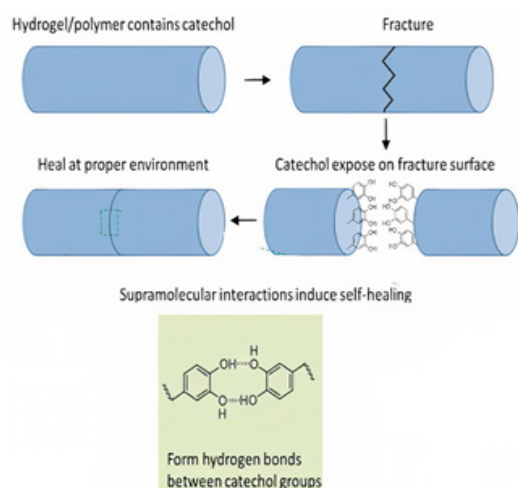
امروزه می‌دانیم که پیوندهای کووالانسی و غیر کووالانسی مسئول تشکیل شبکه‌ی هیدروژل‌ها هستند. در واقع ساختار و گروه‌های عاملی مولکول‌های سازنده هیدروژل نقش اساسی در تعیین نوع فعل‌وانفعالات بین مولکول‌ها دارند. نوع و میزان این فعل‌وانفعالات بر خواص نهایی هیدروژل مانند استحکام، تخلخل، چسبندگی و کاربرد نهایی آن موثر است. بنابراین داشتن درک روشن و واضح از این انواع برهم‌کنش برای رسیدن به ساختاری مطلوب امری ضروری است.

امروزه هیدروژل‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند تخلخل بالا، سبکی، ساخت آسان، توانایی جذب مواد مختلف و غیره بسیار مورد توجه هستند. تا به حال هیدروژل‌های بر پایه پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، مواد آلی و معدنی که از منابع خشکی تأمین می‌شوند بسیار مورد توجه بوده‌اند. با این حال مشخص شده است که مواد موجود در منابع دریایی به دلیل ویژگی‌های خاص و بی‌نظیر توانایی بالقوه‌ای در ساخت هیدروژل با کاربردهای مختلف دارند. در این میان صدف‌های دریایی با رفتار ویژه الهام‌دهنده برای تهیه هیدروژل‌های نوین هستند. برای مثال چسبندگی صدف‌های دریایی در آب دریا به سطوح مختلف یکی از نکات مهم است. مشخص شده است که صدف‌های دریایی می‌توانند از طریق ترشح پروتئین‌های چسبنده برای تشکیل پلاک‌های چسبنده سخت به سطوح خارجی در آب دریا بچسبند [۱]. چسبندگی قوی و مرطوب در سطح مشترک پلاک-بستر عمدتاً از شش پروتئین مهم پای صدف (Mussel Foot Protein (mfps) ناشی می‌شود (mfp-1 تا mfp-6). پروتئین‌های ترشح‌شده حاوی دوپامین (DOPA) (۳،۴-Dihydroxyphenethylamine)، تیروزین، فنیل‌آلانین و همچنین گروه‌های کاتیونی، آنیونی و بدون بار هستند که مقدار نسبی این مولکول‌ها متفاوت است و این امر تعیین‌کننده خواص چسبندگی پروتئین است. mfp-5 حاوی بالاترین مقدار دوپامین، دارای چسبندگی مرطوب قوی است و به‌عنوان مهم‌ترین آغازگر چسب در سطح مشترک پلاک در نظر گرفته می‌شود [۲]. اگرچه دوپامین چسبندگی قابل‌توجهی دارد، اما در مقابل اکسایش ناخواسته نیز حساس است. در عوض، صدف‌ها چسبندگی بادوام را حتی در محیط‌های اکسنده با ساختار mfp-6 که حاوی



Mfp-1: **FIHNAYGSAYAGASAGAYKP**
[PKISYPPTYK][PKISYPPTYK]₆₀₊
YPPSYKPKISYLPAYKPKISYPSQY
 Mfp-3F: **GGNYYPKYKYPHGYKGGYNGYP**
RGNYGWNKGWKKGRWGRKYY
 Mfp-3S: **GYGYDLGYNAPWPYNNGYGGYNNG**
YNGYHGRYGWNZKGWNNGPWGGY
 Mfp-5: **SSEEYKGGYYPGNAYHYSGGSYHG**
SGYHGGYKGYKAKKYYKYN
SGKYKYLKARKYHKGYKYYGGSS
 Mfp-6: **GGNRYRGYCSNKGCRSGYIFYDNRG**
YCKYGSSTYKYDCGRYAGCLPRNP
YGNVKYYCTKKNACPKDFYFYNNG
SYYYKRNAFYDCRSYNGCLRSY

شکل ۱ طرح‌واره پلاک چسبی با توزیع تقریبی Mfps شناخته‌شده. توالی‌های اولیه Mfp-5، Mfp-3s، Mfp-3f و Mfp-6 [۵].



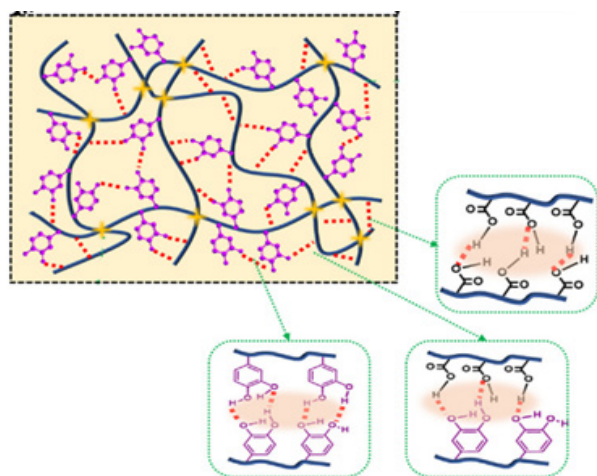
شکل ۲ طرح فرایند خودترمیمی پلیمری حاوی کاتکول بر اساس شیمی کاتکول [۷].

است و خواص چسبندگی عالی را به سطوح مختلف از خود نشان می‌دهد (شکل ۳).

ب) فعل و انفعالات آب‌گریز

برهم‌کنش آب‌گریز اساساً نیروی جذب است که از فرایند خودبه‌خودی مبتنی بر آنتروپی به‌دست می‌آید که در آن گروه‌های آب‌گریز تمایل دارند به هم نزدیک شوند تا مولکول‌های آب را دفع کنند. به دلیل وجود گروه‌های آروماتیک آب‌گریز در پروتئین‌های پای صدف، گونه‌های الهام‌گرفته از صدف فرصت‌های بزرگی را به‌عنوان بنیاد قدرتمند برای ایجاد فعل و انفعالات آب‌گریز ارائه می‌دهند.

در سال ۲۰۱۳، برهم‌کنش آب‌گریز mfp-3، mfp-1 و mfp-5



شکل ۳ وجود پیوندهای هیدروژنی در ساختار هیدروژل L-DMA-PCL [۸].

نتایج تحقیقات پیشین تأیید کرده‌اند که بخش‌های ساختار کاتکول موجود در مولکول دوپامین نقش غالبی در تشکیل برهم‌کنش‌های چندگانه ایفا می‌کنند که بستگی زیادی به خواص شیمیایی مولکول‌های خارجی دارد. برای درک بهتر فعل و انفعالات با واسطه کاتکول، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی و پیوندهای کووالانسی که ممکن است در صدف‌های طبیعی و مواد الهام‌گرفته شده وجود داشته باشند را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲-۱ سازوکار تعامل شیمی الهام‌گرفته از صدف

فعل و انفعالات الهام‌گرفته از صدف در شبکه‌های هیدروژل نقش مهمی را ایفا می‌کند. به همین دلیل برخی از سازوکارها و فعل و انفعالات اساسی را در مقاله مروری مطالعه می‌کنیم.

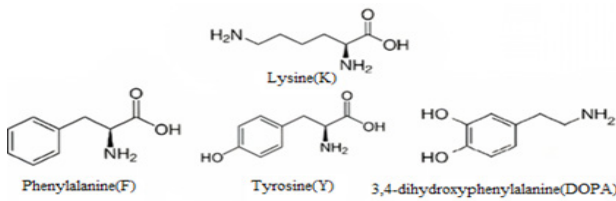
۲-۱-۱ برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی

الف) پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی به‌عنوان برهم‌کنشی ضعیف با استحکام چندین برابر کمتر از پیوند کووالانسی معمولی، به‌طور گسترده در گونه‌های الهام‌گرفته از صدف یافت می‌شود که از دو گروه هیدروکسیل همسایه از بخش‌های کاتکول به‌عنوان دهنده/پذیرنده هیدروژن ناشی می‌شود [۶].

mfp-3f به‌دلیل محتوای بالای دوپامین و زنجیره مولکولی انعطاف‌پذیر قوی‌ترین پیوند هیدروژنی را به سطوح آب‌دوست دارد [۴]. با این حال، این پیوندهای هیدروژنی با واسطه کاتکول به اکسایش ناخواسته دوپامین در محیط‌های اکسندة بسیار حساس هستند که به‌طور قابل‌توجهی دامنه کاربرد عملی را محدود می‌کند.

گزارش‌هایی از هیدروژل با ویژگی فعل و انفعالات هیدروژنی کاتکول برای طراحی هیدروژل‌های خودترمیم‌شونده وجود دارد (شکل ۲). برای مثال پلی‌اکریلات‌ها و پلی‌متاکریلات‌های عامل‌دار شده با کاتکول محافظ تری‌اتیل‌سیلیل، بریده شدند و از طریق فشرده‌سازی جزئی ژل در محلول اسید با pH=۳ به یکدیگر متصل شدند. پیوند هیدروژنی تشکیل‌شده توسط گروه‌های کاتکول منجر به اتصال مجدد هیدروژل شده است [۷]. راهبرد الهام‌گرفته از صدف برای توسعه هیدروژل‌های چسب استفاده شد که در آن ال-دوپا آکریل آمید (L-DMA، ساختار الهام‌گرفته شده از صدف)، و پلی‌کاپرولاکتون (PCL) عامل‌دار به‌عنوان مونومر مورد استفاده قرار گرفتند و به‌ترتیب اتصال‌دهنده‌های عرضی و با موفقیت تحت پرتو فرابنفش برای ساخت هیدروژل‌های L-DMA-PCL پلیمری شدند [۸]. این هیدروژل دارای پیوندهای هیدروژنی متعدد در ساختار خود



شکل ۵ ساختار لیزین، دوپامین، تیروزین و فنیل آلانین [۱۰].

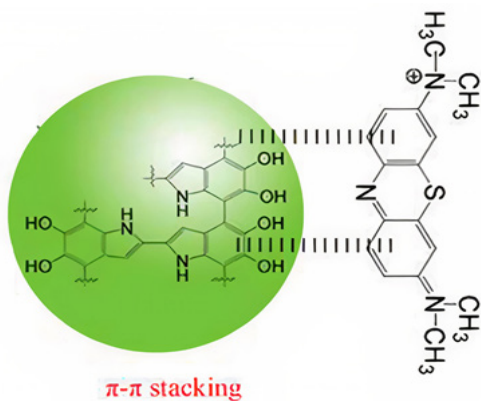
متیلن بلو مولکول مسطح ایده‌آلی با اسکلت‌بندی آروماتیک است و نانوذرات کروی پلی‌دوپامین نیز حاوی حلقه‌های آروماتیک فراوانی هستند، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ می‌تواند بین مولکول‌های متیلن بلو و میکروکره‌های پلی‌دوپامین رخ دهد که منجر به جذب رنگ توسط نانوذرات دوپامین می‌شود [۱۱]. شکل ۶ نشان‌دهنده برهم‌کنش صورت گرفته است.

۲-۱-۲ برهم‌کنش‌های کووالانسی

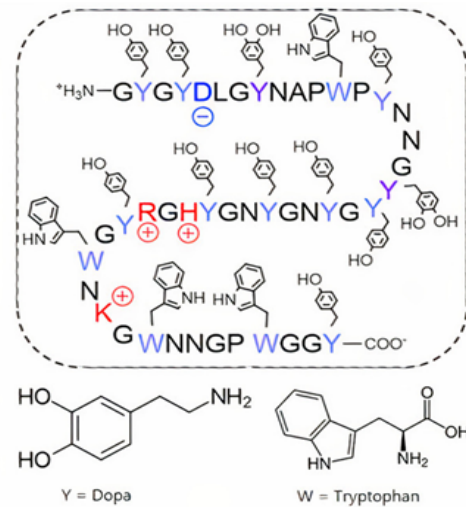
الف) کوردیناسیون‌های فلزی

کوردیناسیون‌های فلزی به‌عنوان نوع منحصربه‌فردی از برهم‌کنش شیمیایی در نظر گرفته می‌شود که خط متمایزی بین پیوند کووالانسی و برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی را در بر می‌گیرد. به‌طور گسترده‌ای بین مولکول‌های زیستی پروتئین و یون‌های فلزات واسطه با الکترون‌های جفت‌نشده مانند Fe^{3+} ، Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ni^{2+} وجود دارد.

به کمک طیف‌سنجی رامان رزونانس درجا، کمپلکس کوردیناسیونی تک‌هسته‌ای سه‌هسته‌ای دوپامین- Fe^{3+} در Byssus (دسته‌ای از رشته‌های ابریشمی سخت که توسط آن صدف‌ها و برخی دوکفه‌ای‌های دیگر به سنگ‌ها و اشیای دیگر می‌چسبند) پوست صدف یافت می‌شود که دلیل اصلی



شکل ۶ طرح‌واره فرایند جذب و برهم‌کنش بین پلی‌دوپامین و متیلن بلو [۱۱].



شکل ۴ توالی اسید آمینه پپتید mfp-3s [۹].

بر روی سطح آب‌گریزی مانند تک‌لایه با گروه انتهایی متیل (CH_3) به‌طور سازمان یافته توسط دستگاه نیروی سطحی مورد مطالعه قرار گرفت. mfp-3 قوی‌ترین برهم‌کنش آب‌گریز را به دلیل وجود بخش‌های آروماتیک با محتوای بالا مانند کاتکول و تریپتوفان (2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl)pro- (panoic acid)) نشان داد (شکل ۴). این برهم‌کنش می‌تواند از دوپامین در برابر اکسایش محافظت کند و چسبندگی بادوام در pH خنثی را تحمل کند [۹].

ج) برهم‌کنش‌های کاتیون- π

برهم‌کنش کاتیون- π اساساً نیروی الکترواستاتیکی در حضور اوربیتال‌های p غنی از الکترون (به‌عنوان مثال، فنیل آلانین، تریپتوفان و تیروزین) و کاتیون‌ها (مانند K^+ ، Na^+ و گونه‌های حاوی بارهای مثبت) است که نقش مهمی در موجودات زنده ایفا می‌کند [۱۰].

با توجه به این واقعیت که mfps از بخش‌های آروماتیک مجاور و اسیدهای آمینه کاتیونی تشکیل شده است، برهم‌کنش کاتیون- π ممکن است به‌عنوان بنیادی مهم برای کمک به چسبندگی/انسجام آن‌ها عمل کند (شکل ۵).

د) برهم‌کنش $\pi-\pi$

برهم‌کنش $\pi-\pi$ نیز به‌عنوان برهم‌کنش غیرکووالانسی مهم در نظر گرفته می‌شود که در بین پیوندهای دوگانه رایج است. برهم‌کنش $\pi-\pi$ سازوکار غالب در چسبندگی الهام‌گرفته از صدف نیست. این نوع از برهم‌کنش در برخی از دهنده‌ها/پذیرنده‌های قوی الکترون $\pi-\pi$ مانند نانولوله‌های کربنی و مشتقات گرافن، برقرار است.

جالب توجه است که استفاده از برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ برای کاربردهای زیست‌محیطی مفید بوده است. از آنجایی که آلانین

و با جداسدن گروه‌های هیدروژن، پیوند کووالانسی ایجاد شده بین گروه‌های اسیدبورونیک و کاتکول منجر به از بین رفتن چسبندگی می‌شود.

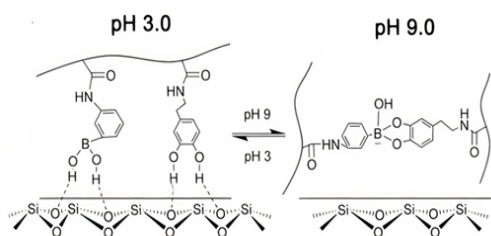
اخیراً هیدروژل‌های انعطاف‌پذیر و رسانای الهام‌گرفته از صدف (HAC-B-PAM) سنتز شده‌اند که دارای پیوندهای استر بور با گروه‌های حاوی کتکول در ساختار خود هستند (شکل ۹)، این هیدروژل از پلی‌آکریل‌آمید، اسیدهیالورونیک دارای عامل دوپامین و بوراکس به‌عنوان عامل پیوند متقابل تشکیل می‌شود. دوپامین دارای گروه کاتکول است که شبیه گروه مورد استفاده در چسبندگی صدف است و همچنین وجود گروه بور و تشکیل استر بور و پیوندهای پویای آن می‌تواند خواص خودترمیمی ژل را بهبود ببخشد و از این هیدروژل می‌توان به‌عنوان حسگر فشار استفاده کرد [۱۶].

ج) واکنش شیف باز یا افزایش مایکل

واکنش شیف‌باز واکنش افزایش هسته‌دوست است که به آلدئید اجازه می‌دهد تا به‌صورت کووالانسی آمین را برای تشکیل شیف‌باز پیوند دهد، درحالی‌که افزایش مایکل به این صورت است که سامانه مزدوج الکترون‌دوست (پذیرنده الکترون) با یک نیمه‌نوکلئوفیلیک منفی (دهنده الکترون) واکنش می‌دهد. بنابراین، در میان گونه‌های متنوع الهام‌گرفته از صدف، تنها کاتکول اکسیدشده (یعنی بخش‌های کینون) قادر به اتصال با مولکول‌های هسته‌دوست مانند مولکول‌های حاوی آمین و تیول است. همان‌طور که در (شکل ۱۰) مشخص است، مولکول‌های حاوی آمین می‌تواند از طریق واکنش افزایش مایکل/شیف‌باز با بخش‌های کینون پیوند بخورد، در حالی‌که مولکول‌های حاوی تیول از طریق افزایش مایکل واکنش می‌دهند [۱۷].

۲-۲ واحدهای ساختاری برای مهندسی هیدروژل‌ها

علی‌رغم وجود حقایق تا حد زیادی ناشناخته در سازوکارهای برهم‌کنش زیربنایی شیمی الهام‌گرفته از صدف، تلاش‌های



شکل ۸ طرح‌واره کمپلکس برگشت پذیر بورونات-کاتکول برای تنظیم

چسبندگی در رطوبت سطحی [۱۵].

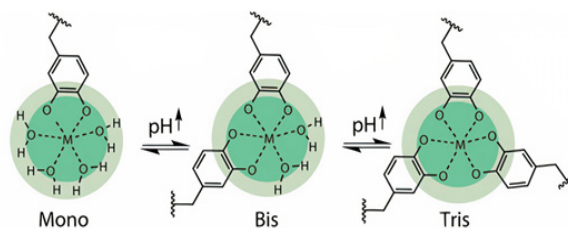
سختی بالا و قابلیت انبساط بالا است [۱۲]. چنین کوردیناسیون منحصربه‌فردی DOPA-Fe^{3+} می‌تواند مونو-کمپلکس، بی-کمپلکس یا تریس-کمپلکس را تشکیل دهد که بستگی زیادی به نسبت مولی دوپامین و یون‌های فلزی و همچنین pH محلول دارد. بر اساس این کوردیناسیون فلزی برگشت پذیر، اخیراً تعداد زیادی از مواد پاسخگو به محرک‌ها با الهام از صدف ساخته شده است.

پیوندهای کوردیناسیونی می‌تواند بین یون‌های فلزات، از جمله Fe^{III} ، Al^{III} ، Ga^{III} و In^{III} و کاتکول‌ها، از جمله دوپامین، کلروکاتکول، نیتروکاتکول در محدوده‌ای از pH خاص ساخته شود. اکثر سامانه‌ها از دوپامین یا تانیک‌اسید به‌عنوان منبع فنولی و Fe^{III} به‌عنوان منبع یون‌های فلزی استفاده می‌کنند [۱۳].

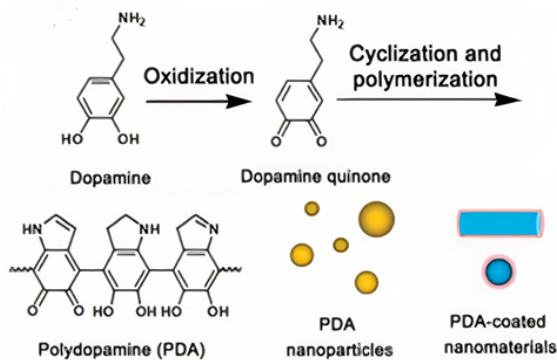
گروه‌های حاوی دوپامین می‌توانند در برابر یون‌های سه‌ظرفیتی تشکیل کمپلکس‌های مونو و تریس بدهند و این کمپلکس‌ها در pH های مختلف به‌صورت سه‌هسته‌ای یا تک‌هسته‌ای وجود داشته باشند (شکل ۷).

ب) کمپلکس بورونات-کاتکول

اسیدبورونیک می‌تواند با ترکیبات مبتنی بر دیول برای تشکیل کمپلکس بورونات-دیول برهم‌کنش داشته باشد. به‌طورکلی، این کمپلکس بورونات-دیول فقط در pH بالاتر از pK_a دیول تشکیل می‌شود، در حالی‌که در pH پایین جدا می‌شود [۱۴]. با توجه به ساختار مولکولی گونه‌های الهام‌گرفته از صدف، بخش‌های کاتکول پتانسیل زیادی برای واکنش با اسیدبورونیک برای ایجاد پیوندهای کووالانسی B-O توسط کمپلکس بورونات-کاتکول نشان می‌دهند. اگرچه این ترکیب شیمیایی بورونات-کاتکول در صدف وجود ندارد، اما می‌توان از آن برای تنظیم چسبندگی سطحی الهام‌گرفته از صدف استفاده کرد، این کمپلکس نه‌تنها چسبندگی وابسته به pH و برگشت‌پذیر را امکان‌پذیر می‌کند، بلکه از اکسایش دوپامین برای حفظ چسبندگی پایدار در pH خنثی جلوگیری می‌کند [۱۵]. همان‌طور که در (شکل ۸) مشخص است گروه‌های عاملی اسیدبورونیک در pH اسیدی قادر به تشکیل برهم‌کنش هیدروژنی با سطح بوده اما در محیط بازی



شکل ۷ طرح‌واره پیوندهای مختلف کاتکول- M^{III} [۱۳].



شکل ۱۱ سازوکار پلیمری شدن دوپامین [۱۸].

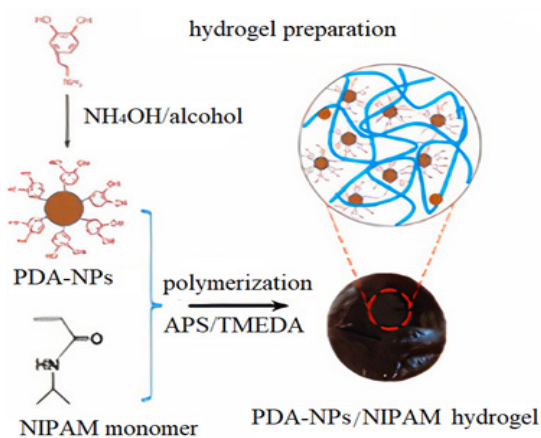
بنابراین همه آن‌ها اغلب به عنوان بلوک‌های ساختاری برای سنتز هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف استفاده می‌شوند.

الف) نانوذرات پلی دوپامین

اولین مسیر سنتز هیدروژل‌های مبتنی بر نانوذرات پلی دوپامین، بهره‌گیری از برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی آن‌ها به عنوان مکان‌های اتصال عرضی است. به عنوان مثال، تهیه هیدروژل نانوکامپوزیتی با ترکیب نانوذرات پلی دوپامین از پیش سنتز شده در پیش‌ساز N-ایزوپروپیل آکریل آمید (NIPAM)، آکریل آمید (AAm) گزارش شده است. (شکل ۱۲) بیان‌کننده بهره‌گیری از پلی دوپامین برای ایجاد برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی است [۱۹]. این هیدروژل نانوکامپوزیت الهام‌گرفته از صدف، با بهره‌مندی از رفتار پاسخگوی حرارتی NIPAM و اثر فتوترمال پلی دوپامین، در تابش نور نزدیک فروسرخ (NIR) به محرک‌های کنترل‌شده با نور پاسخ می‌دهد.

ب) نانومواد پوشش داده‌شده با پلی دوپامین (PDA)

علاوه بر نانوذرات پلی دوپامین، نانومواد کاربردی متعدد پس



شکل ۱۲ طرح‌واره ساخت هیدروژل PDA/NIPAM [۱۹].



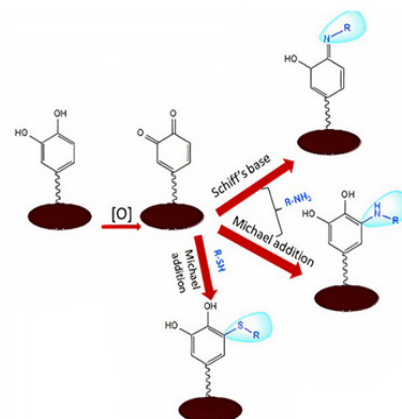
Boron ester bond

شکل ۹ پیوند استر بور [۱۶].

عظیمی برای استفاده از این برهم‌کنش‌های جذاب غیرکووالانسی و کووالانسی برای سازماندهی شبکه‌های پیوند عرضی هیدروژل انجام شده است. فعل‌وانفعالات جالب الهام‌گرفته از صدف‌ها به هیدروژل‌ها خواص منحصر به فردی مانند خودترمیمی، چسبندگی مرطوب، سازگاری عالی، اتلاف انرژی بسیار کارآمد (به عنوان مثال، چقرمگی قوی و کشش فوق‌العاده) و یکپارچگی عملکردی قابل توجه می‌بخشد. با الهام از این یافته‌ها، تعدادی از قطعات طبیعی و مصنوعی به عنوان بلوک‌های ساختاری اساسی برای ساخت هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند.

۲-۲-۱ بلوک‌های ساختاری مبتنی بر پلی دوپامین

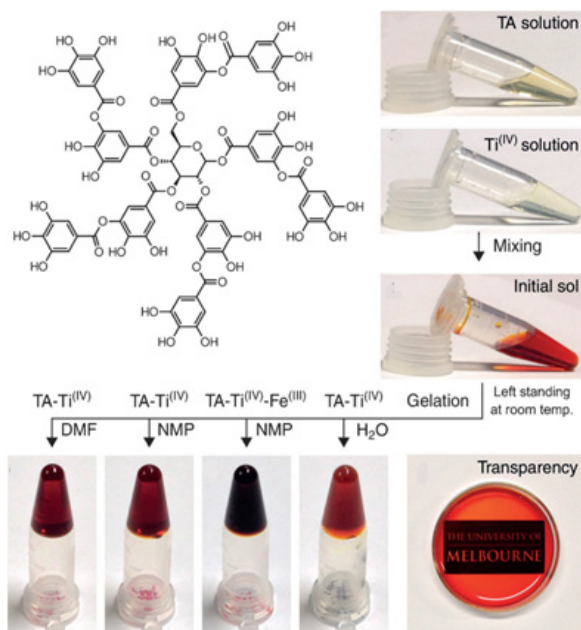
دوپامین می‌تواند از طریق فرایند اکسیدکننده در محلول قلیایی، خودپلیمری و خودتجمع شوندگی و به نانوتوده‌های پلی دوپامین تبدیل شود. نانوتجمع‌های حاصل نه تنها می‌توانند روی سطح زیرلایه‌های مختلف برای ایجاد پوشش‌های کاربردی رسوب کنند، بلکه به ذرات بزرگ در محلول تبدیل می‌شوند (شکل ۱۱) [۱۸]. نانوذرات پلی دوپامین می‌توانند کاملاً توانایی ایجاد برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی و کووالانسی را به ارث ببرند،



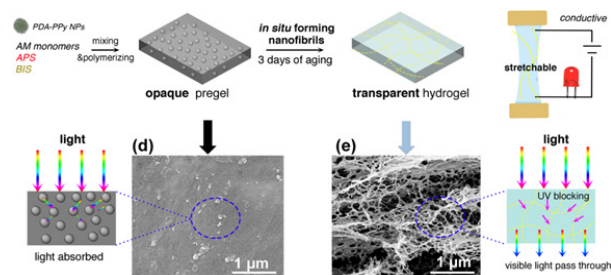
شکل ۱۰ طرح‌واره واکنش شیف‌باز یا افزایش مایکل در شیمی الهام‌گرفته از صدف [۱۷].

وزن مولکولی نسبتاً بالا با بسیاری از گروه‌های کاتکول، توانایی قابل توجهی برای تشکیل شبکه‌های پیوند متقابل هیدروژل از طریق پیوند هیدروژنی، کوردیناسیون‌های فلزی و کمپلکس شدن بورونات-کاتکول دارد.

فراتر از شفافیت عالی در ناحیه نور مرئی، این ارگانو هیدروژل مبتنی بر TA خاصیت فوق‌العاده حذف UV را به نمایش می‌گذارد که می‌تواند از پوست در برابر اشعه فرابنفش محافظت کند که در واقع برای پوست مصنوعی مناسب‌تر است. ژل سوپرامولکولی تزریقی فلز-فنولی جدید از طریق سرهم‌بندی یون‌های فلزی گروه IV (یعنی Ti^{IV} و Zr^{IV}) و TA در حلال‌های آلی مختلف (یعنی DMF و NMP) یا محلول‌های آبی طراحی می‌شود که نیازی به مشارکت هیچ پلیمری ندارد (شکل ۱۵) و قادر به ادغام با مواد کاربردی مختلف مانند GO، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) و CNTها برای ایجاد هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی هستند. علاوه بر این، این هیدروژل دارای خواص مکانیکی قابل تنظیم، قالب‌پذیری و خودترمیمی نیز است. در این هیدروژل، برخلاف ژل‌های شیمیایی با پیوند کووالانسی، ماهیت دینامیکی پیوند کوردیناسیونی می‌تواند خواص خودترمیم‌شوندگی را در مواد حاصل ایجاد کند. TA و Ti بسیار زیست‌سازگار هستند؛ به‌صورتی که TA آنتی‌اکسیدان طبیعی و Ti به‌صورت گسترده در کاشتنه‌های بالینی استفاده می‌شوند [۲۱].



شکل ۱۵ طرح‌واره ساختار مولکولی TA و فرایند ژل شدن/نتایج سامانه ژل TA-TiIV تحت حلال‌های مختلف [۲۱].



شکل ۱۳ طرح‌واره فرایند سنتز هیدروژل‌های PDA/PPy/PAAm [۲۰].

از اصلاح اولیه توسط پوشش‌های پلی‌دوپامین نیز می‌تواند به‌عنوان بلوک‌های ساختاری جدید الهام‌گرفته از صدف برای هیدروژل‌ها استفاده شوند.

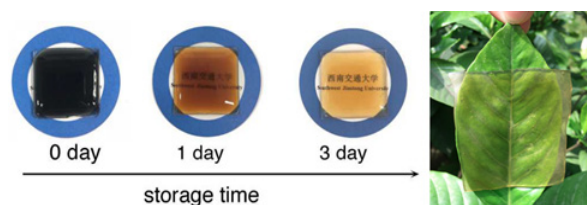
بیشتر هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌دوپامین به دلیل وجود پلی‌دوپامین با رنگ سیاه یا افزودنی‌های رسانا، سیاه و مات هستند و کاربرد آن‌ها در زمینه دستگاه‌های الکترونیک شفاف را به شدت مختل می‌کند. برای پرداختن به این موضوع، اخیراً هیدروژل PDA/PPy/PAAm شفاف، رسانا، کشسان و چسبنده به پوست گزارش شده است (شکل ۱۳).

در مرحله بکر، رنگ هیدروژل‌های سنتز شده هنوز سیاه است و با افزایش زمان پیری به تدریج به شفاف تبدیل می‌شود (شکل ۱۴). چنین پدیده ویژه‌ای از شکستن نانوذرات PPy پوشش‌داده شده با PDA به نانونقطه‌ها توسط رادیکال‌های آزاد ناشی از APS (آمونیم پرسولفات) و به دنبال آن خودآرایی مداوم به نانوالیاف برای تشکیل نانومش بسیار به‌هم‌پیوسته در امتداد جهت زنجیره‌های PAAm شروع می‌شود.

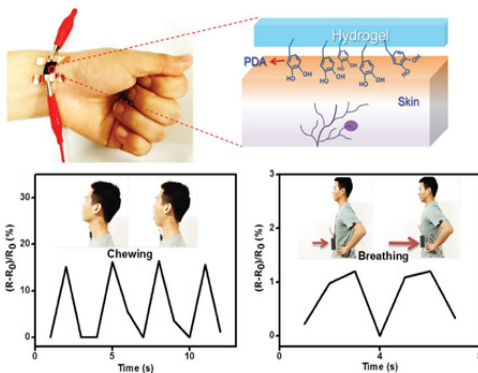
۲-۲-۲ پلی‌فنول‌ها به‌عنوان بلوک‌های سازنده

الف) اسید تانیک

در مقایسه با بلوک‌های ساختاری مبتنی بر PDA، پلی‌فنول‌های طبیعی، به‌ویژه TA، توجه فزاینده‌ای را به ساخت هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف جلب کرده‌اند، زیرا مزایای آن‌ها قیمت پایین و خواص طبیعی مشتق‌شده و بی‌رنگ بودن است. TA با



شکل ۱۴ خواص شفاف هیدروژل‌های PDA/PPy/PAAm با افزایش زمان ذخیره‌سازی. [۲۰]

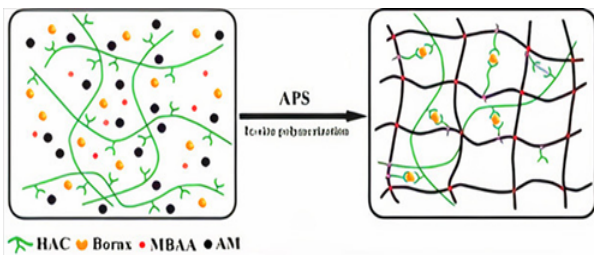


شکل ۱۶ الف) هیدروژل PVA/SWCNT/PDA قابل ترمیم و چسبنده به‌عنوان حسگر پوشیدنی و نرم برای درک حرکت انسان [۲۲].

آخرین نسل از سامانه‌های پوشیدنی مشتعل بر مواد انعطاف‌پذیر، رسانا و کشسان هستند، بنابراین نیازهای پایداری و قابل اطمینان بودن را برآورده می‌کنند. با این حال، رساناهای فلزی که در حال حاضر در تجهیزات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند، نمی‌توانند به این انتظارات عملکرد بالا دست پیدا کنند. از این رو، هیدروژل رسانای الهام‌گرفته از صدف (HAC-B-PAM) با رویکردی آسان با استفاده از پلی‌آکریل‌آمید، اسیدهیالورونیک دارای عامل دوپامین (HAC)، بوراکس به‌عنوان عامل پیوند متقابل پویا و Li^+ و Na^+ تهیه می‌شود (شکل ۱۷) [۱۶].

هیدروژل‌های HAC-B-PAM دارای کشش عالی، چقرمگی کششی بالا، خواص خودچسبندگی و خواص خودترمیمی خوب بدون هیچ محرکی در اتاق هستند. علاوه بر این، حسگر کرنش مبتنی بر هیدروژل ساخته شده به تغییر شکل حساس است و می‌تواند حرکت بدن انسان را تشخیص دهد (شکل ۱۸). هیدروژل‌های چندمنظوره را می‌توان در سامانه‌های پوشیدنی انعطاف‌پذیر با کاربردهای بالقوه در زمینه پوست الکترونیک و روباتیک نرم استفاده کرد.

حسگر کرنش هیدروژل یکپارچه با عملکرد چسب ذاتی، خواص مکانیکی قابل تنظیم و حساس به کرنش بالا سنتز شده



شکل ۱۷ طرح‌واره فرایند مصنوعی HAC-B-PAM و فعل‌وانفعالات درون شبکه هیدروژل [۱۶].

۳ کاربردهای پیشرفته هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف

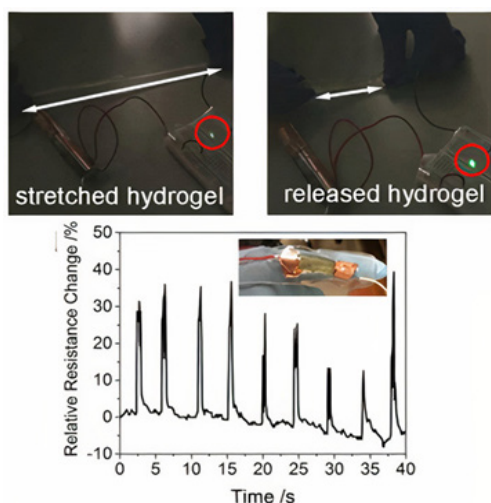
به‌دلیل خواص فیزیکی/شیمیایی جذاب شیمی الهام‌گرفته از صدف، هیدروژل‌های الهام‌گرفته شده از صدف دارای ویژگی‌های پیشرفته‌ای مانند رسانایی و پاسخ‌دهی به محرک هستند. بنابراین، هیدروژل‌های الهام‌گرفته شده از صدف قابلیت جذابی را برای کاربرد در مناطق مختلف به نمایش گذاشته‌اند. در این بخش، ما عمدتاً بر روی برنامه‌های کاربردی پیشرفته در حال ظهور از مهندسی زیست‌پزشکی، از جمله الکترونیک انعطاف‌پذیر، محرک‌های نرم و اصلاح محیط‌زیست تمرکز می‌کنیم.

۳-۱ الکترونیک انعطاف‌پذیر

در چند دهه گذشته، ظهور مواد رسانای نرم تا حد زیادی باعث توسعه الکترونیک کشسان و انعطاف‌پذیر شده است. هیدروژل‌ها خواص فیزیکی و مکانیکی مشابهی با پوست انسان دارند که به‌عنوان جایگزین‌های بهتری برای کاربردهای الکترونیکی مرتبط با بدن انسان به رسمیت شناخته شده است. به‌طورخاص، هیدروژل‌های رسانای الهام‌گرفته از صدف قابلیت امیدوارکننده‌ای در لوازم الکترونیکی پوشیدنی چسبنده دارند و نیاز به نوارها یا تسمه‌های چسبنده را که در الکترونیک مبتنی بر پلیمر/هیدروژل معمولی با آن مواجه می‌شوند، از بین می‌برند. تا به امروز، هیدروژل‌های رسانای الهام‌گرفته از صدف به‌عنوان حسگرهای پوست‌مانند برای حس محرک‌های خارجی مانند فشار، همچنین دستگاه‌های زیست ادغام‌پذیر قابل کاشت برای تحریک الکتریکی و ثبت فعالیت‌های عصبی استفاده شده‌اند که در ادامه ارائه می‌شوند.

۳-۱-۱ حسگرهای پوست‌مانند

این حسگرهای پوست‌مانند می‌تواند تغییر شکل‌های مکانیکی را به خروجی علائم الکترونیکی تبدیل کند. به‌عنوان مثال، هیدروژل PVA/SWCNT (Single-Walled Carbon Nanotubes) /PDA رسانا می‌تواند محکم به پوست بچسبد و بدون باقی‌ماندن از سطح پوست به‌راحتی جدا شود (شکل ۱۶). این حسگر فشار خود-چسب را می‌توان برای نظارت بر فعالیت‌های انسانی مانند خم شدن و شل شدن انگشتان، راه رفتن، جویدن و نبض استفاده کرد. این حسگر توانایی حس ذاتی خود را حتی در صورت آسیب‌دیدن به‌دلیل توانایی خودترمیمی پوست خود، حفظ می‌کند [۲۲]. به‌علاوه، این حسگر می‌تواند با ادغام فناوری ارتباطات بی‌سیم، دستکاری از راه دور بی‌سیم را برای شناسایی و ارسال علائم حرکتی انسان به تلفن همراه انجام دهد.



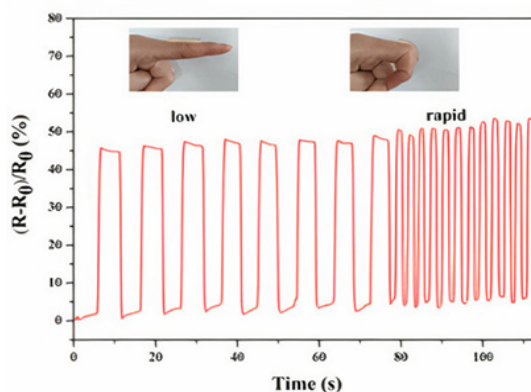
شکل ۲۰ مقاومت هیدروژل در هنگام کشش افزایش می‌یابد که باعث کاهش روشنایی LED می‌شود و نمایش تشخیص حرکت انسان در زمان واقعی با استفاده از حسگر فشار هیدروژل تالک-دوپامین که مستقیماً به بدن انسان (خم شدن و راست شدن سریع انگشت اشاره انسان) متصل است [۲۳].

حتی زمانی که هیدروژل در طول زمان، کم آب شود. علاوه بر این، هیدروژل تهیه شده می‌تواند به سرعت خودترمیم شود و خواص مکانیکی خود را بدون نیاز به هیچ محرک خارجی بازیابی کند. هنگامی که به‌عنوان حسگر فشار استفاده می‌شود، هیدروژل مورد اشاره حساسیت بالایی با ضریب سنج 0.693 در کرنش 100% نشان می‌دهد و قادر به نظارت بر حرکات مختلف انسان مانند خم شدن انگشت، زانو یا آرنج و گرفتن عکس عمیق است (شکل ۲۰) [۲۳].

۳-۱-۲ زیست‌الکترونیک

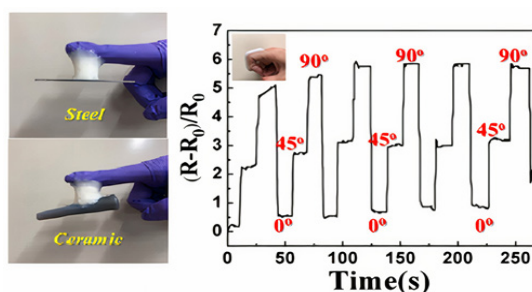
برای تحقق بخشیدن به تحریک الکتریکی و نظارت بر فعالیت عصبی، اخیراً علاقه تحقیقاتی زیادی به توسعه زیست‌الکترونیک‌های خودچسبنده و قابل کاشت توسط فعل‌وانفعالات بافت-الکتروود شده است. با توجه به ماهیت خواص مکانیکی سازگار زیستی، محتوای آب بالا و زیست‌سازگاری، هیدروژل‌های رسانای الهام‌گرفته از صدف به‌عنوان نامزدهای امیدوارکننده‌ای برای تعامل با دنیای زیستی به جای الکترودهای فلزی معمولی ظاهر شده‌اند. به‌عنوان موردی معمولی، هیدروژل PDA/GO/PAAM به‌عنوان الکتروود سطحی خودچسب برای نظارت بر علائم الکترومیوگرافی (EMG) (Electromyographic) (Signal) استفاده شد (شکل ۲۱) [۲۴].

مطالعات کمی در مورد ادغام هم‌زمان چند ویژگی هیدروژل‌ها

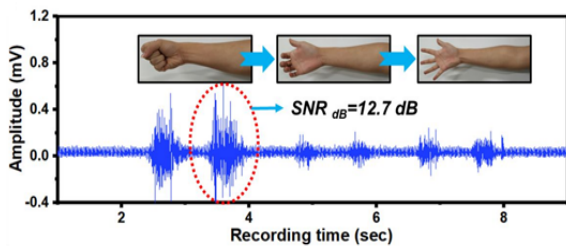


شکل ۱۸ مقاومت نسبی هیدروژل با امتداد و خم شدن انگشت تغییر می‌کند (کم و سریع). قسمت داخلی انگشتان در حال کشش و خم شدن را نشان می‌دهد [۱۶].

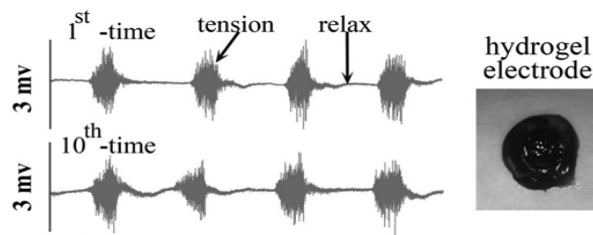
است که با الهام از صدف‌های دریایی با ظرفیت بالا برای چسبیدن به بسترهای مختلف (از جمله آلی و معدنی) مناسب است. همچنین، پلی‌کاپرولاکتون (PCL) را می‌توان به راحتی به شبکه‌های عرضی با درجات مختلف عملکرد (گروه‌های دو، سه و چهار عملکردی) برای کنترل تغییر داد. هیدروژل حاوی ۳،۴-دی هیدروکسی فنیل-ال-آلانین، آکریل‌آمید و پلی‌کاپرولاکتون می‌تواند به‌عنوان حسگرهای فشار پوشیدنی بالقوه برای نظارت بر مواد زیستی و مراقبت‌های بهداشتی به کار گرفت (شکل ۱۹) [۸]. در این مطالعه، هیدروژل جدید با ترکیب نانودانه‌های تالک پوشیده‌شده با پلی‌دوپامین در هیدروژل پلی‌آکریل‌آمید با الهام از سازوکار چسب طبیعی صدف سنتز شد. مولکول‌های دوپامین به تالک تبدیل و اکسید شد که باعث افزایش پراکندگی تالک و حفظ گروه‌های کاتکول در هیدروژل شد. هیدروژل دوپامین-تالک کشش قابل‌توجهی، همچنین چسبندگی قوی به لایه‌های مختلف از جمله پوست انسان نشان می‌دهد و قدرت چسبندگی آن از نوارهای تجاری و چسب‌های دو طرفه بیشتر است.



شکل ۱۹ چسبندگی هیدروژل بر روی سطوح مختلف و تغییر مقاومت نسبی هیدروژل چسبیده به انگشت برای نظارت بر خمش آن در زوایای مختلف [۸].



شکل ۲۲ روش تشخیص سیگنال sEMG داوطلب تحت ژست‌های مختلف [۲۵].



شکل ۲۱ سیگنال EMG هیدروژل PDA/GO/PAAm به‌عنوان الکترود EMG خودچسب [۲۴].

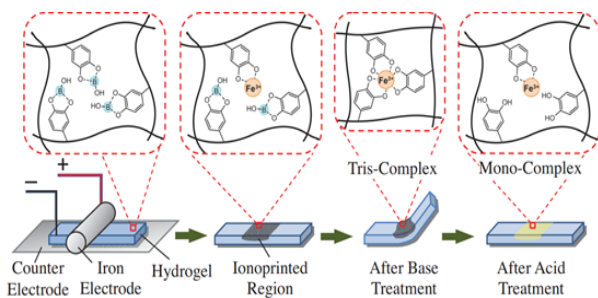
pH به‌عنوان ماشه، تحریک خمشی را ایجاد می‌کند (شکل ۲۴). راهبردی توسعه محرک‌های هیدروژل با مورفولوژی میکرولیفی هم‌تراز با تقلید عضلانی، ترکیب جداسازی میکروفاز ناشی از حرارت و تراز مکانیکی پیشنهاد شده که کلید این طراحی معرفی کمپلکس‌های فلز-فولنی است که نه تنها انتقال سل-ژل برگشت‌ناپذیر را از طریق یون‌های مختصات متمرکز بالاتر از دمای محلول بحرانی پایین‌تر (LCST) (Lower Critical Solution Temperature) القا می‌کند، بلکه هم‌ترازی شبکه بسته‌ای را به دلیل بازآرایی شبکه پویا برطرف می‌کند. زنجیره‌های پلیمری انباشته‌شده در ساختار، حرارتی را بالاتر از دمای محلول بحرانی پایین (LCST) مهار می‌کند تا چگالی اتصال متقابل هماهنگی فلز را از طریق تشکیل کمپلکس‌های تریس-کاتکول- Fe^{3+} و کمپلکس‌های Fe^{3+} -کربوکسی افزایش دهد و ترموزل‌های ماکرومخلخل با ساختارهای بسته‌بندی را تولید کند. سپس معماری میکرولیفی عضله‌مانند از طریق کشش مکانیکی چنین ترموزل‌های برگشت‌ناپذیر سل-ژل در دماهای بالا که در آن تبادل دینامیکی برهم‌کنش‌های فوق‌مولکولی مهندسی‌شده رخ می‌دهد، به‌دست می‌آید. مفهوم طراحی ما برای دستیابی هم‌زمان به خواص مکانیکی عالی و تحریک فوق‌سریع که یک چالش طولانی‌مدت در رشته است. علاوه بر این، هیدروژل‌های پویا

برای رفع نیازهای واقعی الکترودهای انعطاف‌پذیر انجام شده است. در اینجا، نانوکامپوزیت‌های نانوالیاف سلولزی پوشش داده‌شده با پروآنتوسیانین الهام‌گرفته از صدف تهیه شده‌اند که در صمغ گوار و محلول گلیسرول برای تهیه هیدروژل پراکنده شدند. این هیدروژل چسبندگی عالی و توانایی مسدود کردن اشعه فرابنفش را نشان می‌دهد. علاوه بر این، محلول بوراکس که به‌عنوان اتصال‌دهنده استفاده می‌شود، خاصیت رسانایی یونی را نیز به هیدروژل می‌بخشد و حسگر کرنش ساخته‌شده توسط هیدروژل توانایی تشخیص وزن کم (۲۰۰ میلی‌گرم) و سرعت پاسخ سریع (۳۳ میلی‌ثانیه) را نشان می‌دهد. (شکل ۲۲) بیان می‌کند که الکترود جدید می‌تواند علایم الکتروفیزیولوژیک انسان را به‌دقت تشخیص دهد [۲۵].

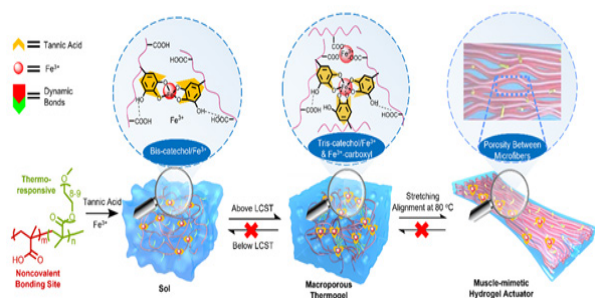
۳-۲ محرک‌های نرم

با بهره‌مندی از تطبیق‌پذیری طراحی و بهینه‌سازی پیکربندی مواد، هیدروژل‌ها می‌توانند شکل و خواص فیزیکی خود را تغییر دهند تا به محرک‌های محیطی مختلف مانند دما، pH، رطوبت و الکتروسیسته پاسخ دهند. واکنش منحصربه‌فرد به محرک‌ها، هیدروژل‌ها را گزینه مطلوبی برای کاربردهای خاص مانند محرک‌های نرم، روباتیک هوشمند و بافت‌های ماهیچه‌ای مصنوعی می‌کند.

در سال ۲۰۱۴، برای اولین بار، محرک هیدروژل جدیدی با الهام از صدف بر اساس شیمی کوردیناسیونی کاتکول- Fe^{3+} برگشت‌پذیر طراحی شد (شکل ۲۳) [۲۶]. این محرک هیدروژل با فرایند کوپلیمری شدن DMA و N-هیدروکسی‌اتیل‌آکریل‌آمید و به‌دنبال آن روش چاپ یونی با کمک میدان الکتریکی برای ادغام Fe^{3+} در شبکه‌های هیدروژل ساخته شد. با غوطه‌ور شدن هیدروژل الهام‌گرفته از صدف در محلول قلیایی (pH=۹/۵)، تراکم پیوند متقابل محلی آن به دلیل تولید کمپلکس DO- Fe^{3+} tris PA- Fe^{3+} به‌شدت افزایش می‌یابد. در نتیجه گرادیان آشکار در چگالی‌های اتصال متقابل، هیدروژل به‌راحتی با استفاده از



شکل ۲۳ طرح‌واره روش چاپ یونی به کمک میدان الکتریکی برای هیدروژل‌های حاوی DMA [۲۶].



شکل ۲۵ طرح‌واره طراحی محرک‌های هیدروژل بر اساس ترکیبی از جداسازی فاز القایی حرارتی و تراز مکانیکی [۲۷].

CS-PEG برای مقابله با ترمیم زخم ناشی از باکتری‌های مقاوم به دارو کافی نیست. در میان بسیاری از عوامل ضدباکتری، فعالیت ضدباکتریایی یون فلزی ملایم و کارآمد است. علاوه بر این، نیروی الکترواستاتیک ناشی از یون‌های روی با بار مثبت و سطح باکتری با بار منفی، غشای سلولی باکتری را از بین می‌برد و باعث نشت محتویات سلول می‌شود. معمولاً از نانوذرات فلزی به‌عنوان حامل برای آزادسازی یون استفاده می‌شود. باین‌حال، نانوذرات فلزی معمولاً به سادگی در هیدروژل مخلوط می‌شوند که ذرات فلز به آرامی تجزیه می‌شوند و برای ترمیم زخم مناسب نیستند. کوردیناسیون یون‌های فلز روی با پلیمرها ممکن است رویکرد جایگزین امیدوارکننده‌ای باشد. دوپامین با گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند کمپلکس پایدار با یون‌های روی ایجاد کند. علاوه بر این، هیدروژل‌های حاوی دوپامین معمولاً به‌دلیل تعامل بین گروه‌های کاتکول و گروه آمین یا تیول بافت‌ها، چسبندگی بافتی عالی را نشان می‌دهند و سرعت ترمیم زخم را بهبود می‌بخشند [۲۹].

در پژوهشی از دوپامین پیوندشده با ژلاتین (GT-DA) و نانولوله‌های کربنی پوشش داده‌شده با پلی‌دوپامین (CNT-PDA) برای مهندسی هیدروژل‌های کامپوزیت آنتی‌باکتریایی، چسبنده، آنتی‌اکسیدانی و رسانای GT-DA/CS/CNT از طریق جفت‌کردن اکسندگی گروه‌های کاتکول استفاده شدند (شکل ۲۷). افزودن آنتی‌بیوتیک داکسی‌سایکلین به هیدروژل‌ها دارای فعالیت ضد میکروبی برای درمان زخم‌های عفونی با نقص کامل استفاده می‌شود. علاوه بر این، CNT-PDA به این هیدروژل‌ها اثر نوری حرارتی عالی اعطا کرد که منجر به فعالیت‌های ضدباکتریایی خوب برون و دوران بطنی علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی شد. گروه کاتکول و پلی‌دوپامین باعث چسبندگی بافت شد و توانایی هموستاتیک و آنتی‌اکسیدانی این هیدروژل‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت [۳۰].



شکل ۲۴ تصاویر دیجیتالی فرایند محرک دینامیکی هیدروژل‌های حاوی DMA [۲۶].

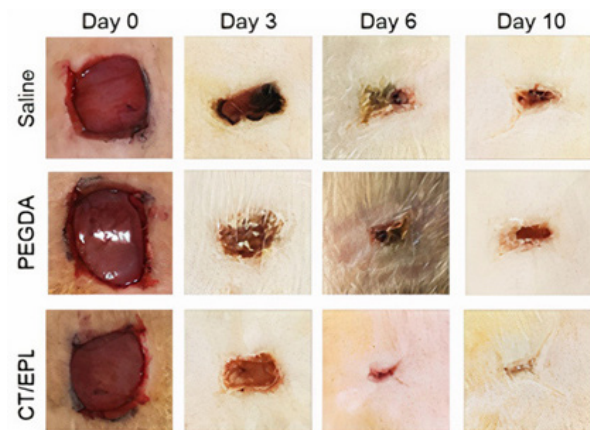
را می‌توان به محرک‌های مارپیچی، مارپیچی و زیست‌الهام‌گرفته دوباره برنامه‌ریزی کرد (شکل ۲۵) [۲۷].

۳-۳ مهندسی پزشکی

با توجه به ویژگی‌های چسبندگی سطحی قوی، توانایی نورگرمایی عالی، زیست‌سازگاری، خواص مکانیکی فیزیولوژیکی-تطبیقی و ظرفیت‌های چندمنظوره ادغام با سایر مولکول‌های زیست‌عاملی پیشرفته، هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف در کاربردهای گسترده‌ای از موتورهای زیست‌پزشکی مانند کشتن باکتری‌ها، پانسمان زخم، پیوند سلول‌های غیرتهاجمی و بازسازی استخوان مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۳-۳-۱ پانسمان زخم

زخم‌های پوستی/بافتی در صورت عدم رسیدگی مناسب، بسیار مستعد ابتلا به عفونت‌های باکتریایی جدی هستند، بنابراین، توسعه مواد زیستی به‌عنوان پانسمان زخم برای تسهیل بهبود زخم ضروری است. هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف به‌دلیل ویژگی‌های نرم مشابه ماتریس خارج سلولی، محیط مرطوب موجود، ویژگی‌های فیزیکی/شیمیایی قابل تنظیم، چسبندگی بافت عالی و زیست‌سازگاری به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده در نظر گرفته شده‌اند. با توجه به شکل زخم، دو نوع پانسمان زخم معمولی مورد استفاده قرار گرفته است: (۱) چسب هیدروژلی برای چسبیدن مستقیم به محل زخم و (۲) هیدروژل تزریقی برای پر کردن زخم‌های نامنظم دلخواه [۲۸]. با افزایش شیوع عفونت‌های باکتریایی مقاوم به دارو و بهبود آهسته زخم‌های عفونی مزمن، تولید پانسمان‌های جدید ضدباکتریایی و بهبود سریع زخم به چالشی جدی تبدیل شده است. برای حل این مشکل، پانسمان‌های هیدروژل چندمنظوره آنتی‌اکسیدانی، چسبنده و ضدباکتری مبتنی بر اصلاح‌شده کیتوزان با پلی‌اتیلن‌گلیکول (CS-PEG)، دوپامین متاکریلامید و داروی ضد عفونی ایجاد شد. اصلاح کیتوزان با پلی‌اتیلن‌گلیکول نه تنها حلالیت در آب را بهبود می‌بخشد، استحکام مکانیکی هیدروژل را افزایش می‌دهد، بلکه زیست‌سازگاری عالی را نیز نشان می‌دهد (شکل ۲۶). با این حال، خواص ضدباکتریایی

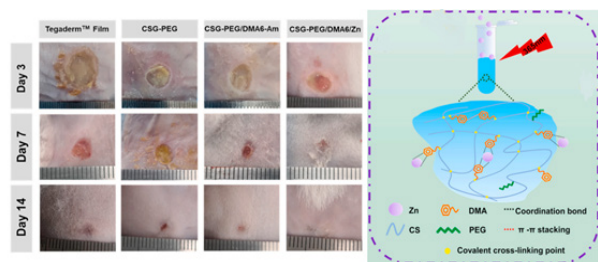


شکل ۲۸ مطالعات التیام زخم در داخل بدن نرخ بسته شدن زخم‌های درمان‌شده با سالین (کنترل)، هیدروژل PEGDA (پلی‌اتیلن‌گلیکول) دی‌اکریلات) و هیدروژل CT/EPL به مدت ۱۰ روز [۳۱].

ظرفیت جذب جاذب‌ها برای آلاینده‌ها مورد استفاده قرار داد. با توجه به ساختار شبکه‌های متخلخل سه‌بعدی آن‌ها با سطح بزرگ، هیدروژل‌ها همچنین توانایی‌های چشمگیری به‌عنوان جاذب‌های بسیار کارآمد دارند.

با استفاده از PDA/GO ماکروسکوپی سه‌بعدی جاذبی با بازده بالا و بازیابی آسان برای تصفیه آب گزارش شد [۳۲]. ترکیب پلی‌دوپامین با گروه‌های کاتکول فراوان و ساختار سه‌بعدی با تعداد زیادی منافذ متصل به هم می‌تواند به هیدروژل‌گرافن-پلی‌دوپامین با ظرفیت جذب بهبودیافته برای انواع مختلف آلاینده‌ها مانند Cd(II)، Pb(II) و رودامین B در مقایسه با هیدروژل گرافن اعطا کند [۳۲] (شکل ۲۹).

علاوه بر این، هیدروژل گرافن-پلی‌دوپامین را می‌توان به راحتی پس از جذب آلاینده از محلول آبی جدا کرد و با هیدروکلریدریک اسید یا اتانول کم‌هزینه دوباره تولید کرد. روش تولید بخار خورشیدی به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان روشی پایدار برای دستیابی به نمک‌زدایی آب دریا و تصفیه فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، آلاینده‌های نفتی معمولاً در آب دریا یا فاضلاب واقعی منتشر می‌شوند، که می‌تواند باعث ایجاد مشکلات جدی رسوب در عملکرد تبخیر خورشیدی شود. در این کار، ائروژل سلولزی پر از پلی‌دوپامین با الهام از صدف‌ها، کم‌هزینه و با خاصیت ابرآب‌دوستی طراحی و ساخته شده است. علاوه بر این، این هیدروژل نه تنها ظرفیت ضد رسوب امیدوارکننده‌ای را برای تبخیر طولانی‌مدت آب نشان داد، بلکه در جذب مؤثر آلاینده‌های رنگ آبی مانند متیلن‌بلو و رودامین B نیز مشارکت داشت [۳۳] (شکل ۳۰).

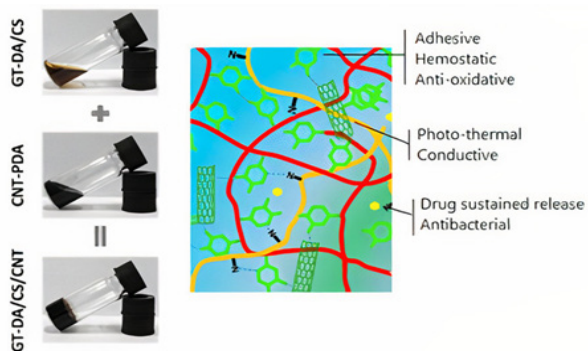


شکل ۲۶ طرح‌واره تشکیل هیدروژل CSG-PEG/DMA/Zn و تسریع بهبود زخم [۲۹].

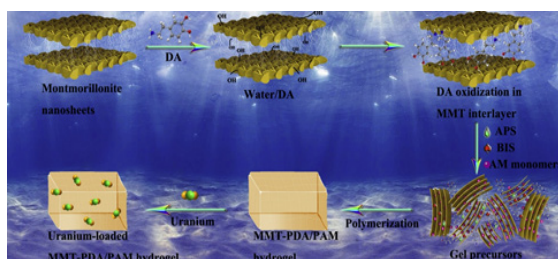
زخم‌های باز (مثلاً سوختگی و تروما) همیشه توسط باکتری‌های فرصت‌طلب مختلف به چالش کشیده می‌شوند. نیاز فوری به ایجاد پانسمان زخم جدید وجود دارد که بتواند از عفونت باکتریایی جلوگیری کرده، به‌طور هم‌زمان باعث بهبودی شود. شکل ۲۸ نشان‌دهنده‌ی، نوع جدیدی از هیدروژل‌های ضد میکروبی برای بهبود زخم باز از طریق تقلید از شیمی کاتکول/پلی‌آمین الهام‌گرفته از صدف است. این هیدروژل با استفاده از کاتکول و اپسیلون-پلی-ال-لیزین با اتصال متقابل اکسندسته مستقیماً در هوای آزاد در دمای اتاق تهیه شد. این هیدروژل غیر شسته‌شونده نه تنها فعالیت‌های ضد میکروبی فعال تماسی عالی را در برابر باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به متی‌سیلین گرم مثبت نشان داد، بلکه تشکیل فیلم زیستی را نیز مهار کرد [۳۱].

۳-۴ حفظ محیط زیست

اخیراً توجه فزاینده‌ای به ادغام شیمی الهام‌گرفته از صدف در سایر فناوری‌ها/مواد پیشرفته برای ایجاد غشاهای با کارایی بالا، فوتوکاتالیزورها و جاذب‌ها برای اصلاح محیطی معطوف شده است. برهم‌کنش‌های مختلف الهام‌گرفته از صدف را می‌توان به‌عنوان مکان‌های اتصال امیدوارکننده برای افزایش بسیار



شکل ۲۷ طرح‌واره هیدروژل GT-DA/CS/CNT [۳۰].



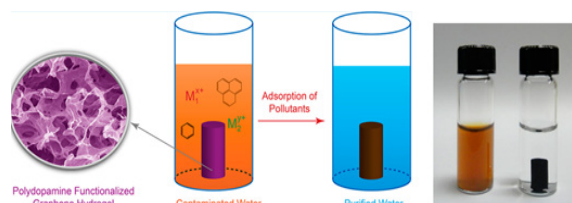
شکل ۳۱ طرح‌واره هیدروژل MMT-PDA/PAM [۳۴].

پس از که آماده شدن ترشوندگی فوق آب‌دوست/زیرباب را نشان می‌دهد و نانوذرات نقره روی اسفنج دارای عملکرد کاتالیزوری هستند. مواد کامپوزیتی که می‌توان به‌طور هم‌زمان به دست آورد، به‌طور قابل توجهی باعث ترویج و تجزیه آلاینده‌های قابل امتزاج با آب شده است؛ زیرا آب در مدت زمان کوتاهی از اسفنج عبور می‌کند. بازده جداسازی مخلوط‌های مختلف روغن/آب در عملیات واحد با شارهای بالای ۹۹/۹ درصد است و ۴-نیتروفلن را می‌توان به‌طور موثر در حین عبور آب از اسفنج اصلاح‌شده کاهش داد. اسفنج کامپوزیت چندمنظوره امکان تصفیه مداوم فاضلاب‌های روغنی آلوده را فراهم می‌کند و قابلیت گسترده‌ای در مهندسی تصفیه دارد [۳۵].

۴ نتیجه‌گیری

در چند سال گذشته، هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیرشان، به یکی از محبوب‌ترین مواد نرم در زمینه‌های وسیع از الکترونیک، محرک‌های نرم و مهندسی پزشکی تا علوم محیطی تبدیل شده‌اند. در چارچوب این بررسی، پیشرفت اخیر هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف را از سازوکارهای اساسی و اصول طراحی تا کاربردهای نوظهور مورد بحث قرار دادیم. با وجود دستاوردهای قابل توجه در این زمینه، هنوز چند موضوع کلیدی باقی مانده است.

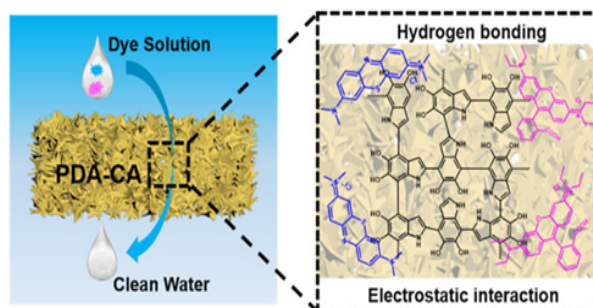
هنوز سوالات بی‌پاسخ زیادی در مورد سازوکار چسبندگی شیمی الهام‌گرفته از صدف وجود دارد. توجه فزاینده‌ای به استفاده از هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف در برخی از برنامه‌های کاربردی محبوب مانند لوازم الکترونیکی پوشیدنی انعطاف‌پذیر و خودچسب شده است، اما آن‌ها هنوز در مرحله نوزادی هستند. برای کاربردهای عملی در مقیاس بزرگ، هنوز چالش‌های کلیدی مانند استحکام مکانیکی، پایداری طولانی‌مدت در هوا، هزینه مواد، ایمنی زیستی و تخریب‌زیستی و حساسیت حسگر وجود دارد.



شکل ۲۹ طرح‌واره هیدروژل گرافن کاربردی با PDA برای حذف آلاینده‌ها و تصویر دیجیتالی از مخلوط GO و دوپامین [۳۲].

چالش اصلی استخراج اورانیوم از آب دریا (UES) جلوگیری از رسوب زیستی بدون از بین بردن تعادل اکولوژیکی، به‌ویژه جلوگیری از چسبیدن جلبک‌های بزرگ بر روی سطح جاذب است. در اینجا، هیدروژل نانوکامپوزیت مونتموریلونیت-پلی دوپامین/پلی آکریل‌آمید با روش دومرحله‌ای گزارش شده است. ساختار متقابل هیدروژل منجر به نفوذپذیری آب بالا با نسبت تورم می‌شود که می‌تواند به‌طور کامل قرار گرفتن در محل‌های در دسترس داخلی را تسهیل کند و انتشار اورانیوم را افزایش دهد. (شکل ۳۱) در نتیجه، ظرفیت جذب بالای ۴۴ میلی‌گرم در گرم در جذب دینامیکی در مقیاس آزمایشگاهی به دست آمد. ظرفیت جذب اورانیوم می‌تواند به ۲۱۳۰ میکروگرم در گرم در آب دریای شبیه‌سازی شده حاوی جلبک برسد. این هیدروژل همچنین پس از حداقل ۶ دوره جذب-واجذب، عمر طولانی با استحکام مکانیکی و ظرفیت جذب قابل‌قبولی را نشان داد. این هیدروژل نانوکامپوزیت ضد رسوب زیستی جدید قابلیت بالایی را به‌عنوان جاذب نسل جدید برای UES نشان می‌دهد [۳۴].

در مطالعه‌ای ماده چندمنظوره برای جداسازی روغن/آب بسیار کارآمد و کاهش کاتالیزوری با استفاده از روش غوطه‌وری دومرحله‌ای آسان ساخته شده است. ابتدا اسفنج پلی‌وینیل‌الکل با لایه‌های هم‌رسوب پلی‌دوپامین و پلی‌اتیلن پلی‌آمین پوشانده شد و سپس نانوذره نقره کاهش یافت و روی اسفنج لنگر انداخت. اسفنج



شکل ۳۰ طرح‌واره حذف رنگ توسط ائروژل سلولزی پر از پلی‌دوپامین (PDA-CA) از طریق جذب فیزیکی [۳۳].

مراجع

- Zhang C., Xiang L., Zhang J., Revisiting the Adhesion Mechanism of Mussel-inspired Chemistry, *Chemical Science*, 13, 1698-170, **2022**.
- Kan Y., Danner W., Israelachvili N., Boronate Complex Formation with Dopa Containing Mussel Adhesive Protein Retards pH-Induced Oxidation and Enables Adhesion to Mica, *Plos one*, 9, 108869, **2014**.
- Yu J., Mussel Protein Adhesion Depends on Interprotein Thiol-mediated Redox Modulation, *Nat Chem Biol*, 7 588-90, **2011**.
- Kord Forooshani P., Lee B.P., Recent Approaches in Designing Bioadhesive Materials Inspired by Mussel Adhesive Protein, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55, 9-33, **2017**.
- Guo Q., Chen J., Wang J., Recent Progress in Synthesis and Application of Mussel-inspired Adhesives, *Nanoscale*, 2, 1307-1324, **2020**.
- Li Z., Chen Z., Chen H., Polyphenol-based hydrogels: Pyramid Evolution from Crosslinked Structures to Biomedical Applications and the Reverse Design, *Bioactive Materials*, 17, 49-70, **2022**.
- Yu J., Wei W., Danner E., Israelachvili J., Effects of Interfacial Redox in Mussel Adhesive Protein Films on Mica, *Adv Mater*, 23, 2362-6. **2011**.
- Zhang X., Mussel-inspired Adhesive and Conductive Hydrogel with Tunable Mechanical Properties for Wearable Strain Sensors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 585, 420-432, **2021**.
- Heidarian P., Kouzani A.Z., Kaynak A, Bahrami B., Rational Design of Mussel-inspired Hydrogels with Dynamic Catecholato- Metal Coordination Bonds, *Macromolecular Rapid Communications*, 41, 2000439, **2020**.
- Gebbie M.A., Tuning Underwater Adhesion with Cation- π Interactions, *Nat Chem*, 9, 473-479, **2017**.
- Fu J., et al., Adsorption of Methylene Blue by a High-efficiency Adsorbent (Polydopamine Microspheres): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis, *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61, **2015**.
- Harrington M.J., Iron-Clad Fibers: a Metal-based Biological Strategy for Hard Flexible Coatings, *Science*, 328, 216-20. **2010**.
- Zeng H., Hwang D.S., Israelachvili J.N., Strong Reversible Fe³⁺-mediated Bridging Between Dopa-containing Protein Films in Water, *Proc Natl Acad Sci USA*, 107, 12850-3, **2010**.
- Yan J., Springsteen G., Deeter S., Wang B., The Relationship Among PKA, PH, and Binding Constants in the Interactions Between Boronic Acids and Diols—It is not as Simple as it Appears, *Tetrahedron*, 60, 11205–11209, **2004**.
- Narkar A.R., PH Responsive and Oxidation Resistant Wet Adhesive Based on Reversible Catechol–Boronate Complexation, *Chemistry of Materials*, 28 5432-5439, **2016**.
- Lv R., Bei Z., Huang Y., Mussel-inspired Flexible, Wearable, and Self-adhesive Conductive Hydrogels for Strain Sensors, *Macromolecular Rapid Communications*, 41, 1900450. **2020**.
- Lee H., Scherer N.F., Messersmith P.B., Single-molecule Mechanics of Mussel Adhesion, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103, 12999-13003, **2006**.
- Han L., Polydopamine Nanoparticles Modulating Stimuli-Responsive PnIPAM Hydrogels with Cell/Tissue Adhesiveness, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 29088-29100, **2016**.
- Ghavami Nejad A., PH/NIR Light-controlled Multidrug Release via a Mussel-Inspired Nanocomposite Hydrogel for Chemo-photothermal Cancer Therapy, *Sci Rep*, 6, 33594. **2016**.
- Han L., Yan L., Wang M., Transparent, Adhesive, and Conductive Hydrogel for Soft Bioelectronics Based on Light-transmitting Polydopamine-doped Polypyrrole Nanofibrils, *Chemistry of Materials*, 30, 5561-5572, **2018**.
- Rahim M.A., Metal-phenolic Supramolecular Gelation, *Angewandte Chemie*, 128, 14007-14011, **2016**.
- Liao M., Wan P., Wen J., Wearable, Healable, and Adhesive Epidermal Sensors Assembled from Mussel-Inspired Conductive Hybrid Hydrogel Framework, *Advanced Functional Materials*, 27, 1703852, **2017**.
- Jing X., Highly Stretchable and Biocompatible Strain Sensors Based on Mussel-Inspired Super-Adhesive Self-healing Hydrogels for Human Motion Monitoring, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 20897-20909, **2018**.
- Han L., Lu X., Wang M., A Mussel-inspired Conductive, Self-adhesive, and Self-Healable Tough Hydrogel as Cell Stimulators and Implantable Bioelectronics, *Small*, 13, **2017**.
- Pan X., Wang Q., He P., Liu K., Mussel-Inspired Nanocomposite Hydrogel-based Electrodes with Reusable and Injectable

- Properties for Human Electrophysiological Signals Detection, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 7918-7925, **2019**.
26. Lee B.P., Konst S., Novel Hydrogel Actuator Inspired by Reversible Mussel Adhesive Protein Chemistry, *Advanced Materials*, 26, 3415-3419, **2014**.
27. Jiang Z., Strong, Ultrafast, Reprogrammable Hydrogel Actuators with Muscle-Mimetic Aligned Fibrous Structures, *Chemistry of Materials*, 33, 7818-7828, **2021**.
28. Zhang C., Vu B., Zhou Y., Mussel-Inspired Hydrogels: from Design Principles to Promising Applications, *Chemical Society Reviews*, 49, 3605-3637, **2020**.
29. Han L., Tough, Self-healable and Tissue-adhesive Hydrogel with Tunable Multifunctionality, *NPG Asia Materials*, 9, e372-e372, **2017**.
30. Liang Y., Zhao X., Hu T., Mussel-Inspired, Antibacterial, Conductive, Antioxidant, Injectable Composite Hydrogel Wound Dressing to Promote the Regeneration of Infected Skin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 556, 514-528, **2019**.
31. Xu M., Mussel-inspired Hydrogel with Potent in Vivo Contact-Active Antimicrobial and Wound Healing Promoting Activities, *ACS Applied Bio Materials*, 2, 3329-3340, **2019**.
32. Gao H., Sun Y., Zhou J., Rong Xu, Duan H., Mussel-Inspired Synthesis of Polydopamine-functionalized Graphene Hydrogel as Reusable Adsorbents for Water Purification, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 425-432, **2013**.
33. Zou Y., A Mussel-inspired Polydopamine-filled Cellulose Aerogel for Solar-Enabled Water Remediation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 7617-7624, **2021**.
34. Bai Z., Mussel-inspired Anti-biofouling and Robust Hybrid Nanocomposite Hydrogel for Uranium Extraction from Seawater, *Journal of Hazardous Materials*, 381, 120984, **2020**.
35. Cao Y., Zhang., Mussel-inspired Ag Nanoparticles Anchored Sponge for Oil/water Separation and Contaminants Catalytic Reduction, *Separation and Purification Technology*, 225, 18-23, **2019**.