

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

گروه مهندسی پلیمر

بررسی اثر پارامترهای فرآیندی در ساخت ابر میکروسلولی سلول باز
جهت استفاده در ساخت غشاء پلیمری

نگارش:

محمد سعید عنایتی

استاد راهنما :

دکتر محمد حسین نوید فامیلی

زمستان ۱۳۸۸

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ه ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته مهندسی پلیمر است که در سال ۱۳۸۸ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر محمد حسین نوید فامیلی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶: اینجانب محمد سعید عنایتی دانشجوی رشته مهندسی پلیمر مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: محمد سعید عنایتی

تاریخ و امضا:

تقدیم به

او

که همواره بهترین

بوده...

تقدیر و تشکر

قبل از هر چیز خداوند بزرگ را به خاطر لطف و کرم بی‌پایانش شاکرم که بزرگی و مهربانیش در فهم نمی‌گنجد.

برخود لازم می‌بینم از استاد محترم آقای دکتر محمدحسین نوید فامیلی که همواره دلسوزانه در مسیر انجام این پایان‌نامه راهنمای من بوده‌اند کمال تشکر را بنمایم که بدون راهنمایی ایشان انجام این کار ممکن نبود. همچنین از اساتید محترم آقایان دکتر سمسارزاده، دکتر بهشتی و دکتر بهرامیان که زحمت دآوری این کار را بر عهده گرفته‌اند نیز کمال قدردانی می‌نمایم.

از خانواده‌ام که همیشه پشتیبانم بوده‌اند قدردانی نموده و از خداوند منان برایشان بهترین‌ها را خواستارم. از تمامی عزیزانی که به نحوی در انجام این پایان‌نامه یاریم کردند به ویژه از آقای رضا صلواتی و حامد افتخاری و همچنین دوستان خوبم بخصوص آقای حامدجنانی صمیمانه تشکر می‌نمایم.

چکیده

ابره‌های پلیمری سلول باز به دلیل وجود منافذ میان سلول‌ها یا حباب‌های آن، توانایی عبوردهی سیالات را از ساختار خود داشته و در نتیجه می‌توانند جانشینی برای غشاهای پلیمری متخلخل تولیدی به روش حلالی باشند. هدف از این مطالعه، بررسی تولید ابره‌های سلول باز با سلول‌هایی در ابعاد میکرومتر از پلی‌استایرن می‌باشد. برای رسیدن به ساختار سلول باز، باید شرایط فرآیندی به گونه‌ای کنترل شود که وقتی حباب‌ها بهم برخورد کردند، تنها منافذی میان آن‌ها تشکیل شده و از بهم‌پیوستگی کامل آنها جلوگیری شود. با استفاده از مدل باز شدن سلولی، شرایط فرآیندی لازم برای رسیدن به چنین ساختارهایی، در مورد سامانه پلی‌استایرن و دی‌اکسیدکربن، پیش‌بینی گردید. این مدل حداقل فشار ۱۳۰ بار و هم‌چنین محدوده زمانی ۹ تا ۵۸ ثانیه را برای این سامانه پیشنهاد می‌دهد. محدوده دمایی نیز به گونه‌ای انتخاب می‌شود که هم بالای دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر باشد و هم کنترل فرآیند ابر شدن آسان باشد. هم‌چنین الگویی برای بررسی تشکیل ساختار ابر، از زمان هسته‌گذاری تا بهم‌پیوستگی حباب ارائه گردید. نتایج آزمایش‌ها در فرآیند ناپیوسته تشکیل ابر، نشان دهنده پیش‌بینی درست مدل باز شدن سلولی است. هم‌چنین نتایج تجربی با نتایج بدست آمده از الگوی نظری تشکیل ابر، مطابقت خوبی دارد. مشخص شد که با افزایش زمان و دمای تشکیل ابر، به دلیل بهم‌پیوستگی حباب، چگالی سلولی کاهش و اندازه سلولی افزایش می‌یابد. در این فرآیند ابره‌های میکروسلولی سلول باز چگالی پایین، با چگالی سلولی در محدوده 10^7 تا 10^9 حباب در سانتی‌متر مکعب پلیمر ابر شده و اندازه سلولی بین ۱۷ تا ۴۴ میکرومتر تولید شدند. با توجه به نتایج مشاهدات، فشار ۱۳۰ بار، دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ ثانیه برای رسیدن به ساختار سلول باز پیشنهاد می‌گردد. با افزایش فشار اشباع و بخصوص دمای تشکیل ابر، زمان لازم برای برخورد سلول‌ها به یکدیگر و تشکیل ساختارهای سلول باز کم می‌شود. نتایج آزمایش تخلخل‌سنجی وجود منافذ میان حباب‌ها را تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: ساختار سلول باز، ابر میکروسلولی، مدل باز شدن سلولی، الگوی ساختار تشکیل ابر

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|-------------------------------------------------------------------------------|
| ۱ | فصل اول: مقدمه |
| ۴ | فصل دوم: نظری |
| ۴ | ۱-۲ مقدمه |
| ۴ | ۲-۲ مروری بر روش‌های بکار رفته برای تولید غشاهای متخلخل یا ساختارهای سلول باز |
| ۸ | ۳-۲ ابرهای پلیمری |
| ۱۰ | ۱-۳-۲ دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی بعنوان عامل پفزا |
| ۱۱ | ۲-۳-۲ ابر میکروسلولی |
| ۱۳ | ۴-۲ ابر میکروسلولی سلول باز |
| ۱۴ | ۱-۴-۲ مروری بر استفاده از عوامل پفزای فیزیکی در تولید ابر میکروسلولی سلول باز |
| ۲۰ | ۵-۲ سازوکارهای تشکیل ابر |
| ۲۰ | ۱-۵-۲ هسته‌گذاری سلولی |
| ۲۲ | ۲-۵-۲ رشد حباب |
| ۲۳ | ۳-۵-۲ اثر پارامترهای فرآیندی بر سازوکارهای هسته‌گذاری و رشد |
| ۲۳ | ۱-۳-۵-۲ فشار اشباع |
| ۲۴ | ۲-۳-۵-۲ غلظت گاز |
| ۲۴ | ۳-۳-۵-۲ دمای تشکیل ابر |
| ۲۸ | ۴-۳-۵-۲ زمان تشکیل ابر |
| ۲۹ | ۶-۲ نتیجه‌گیری |
| ۳۰ | فصل سوم: نظریه باز شدن سلول |
| ۳۰ | ۱-۳ مقدمه |
| ۳۲ | ۲-۳ مدل برخورد سلولی |
| ۳۸ | ۳-۳ مدل بهم پیوستگی حباب |
| ۴۳ | ۴-۳ بررسی شکل‌گیری ساختار سلولی از هسته‌گذاری تا بهم پیوستگی حباب |
| ۵۰ | فصل چهارم: تجربی |
| ۵۰ | ۱-۴ مواد مصرفی |
| ۵۱ | ۲-۴ تجهیزات مورد استفاده |
| ۵۱ | ۱-۲-۴ سامانه ابرسازی |
| ۵۴ | ۲-۲-۴ تجهیزات تهیه نمونه پلیمری |

| | |
|----|---------------------------------------------------------------|
| ۵۵ | ۳-۴ آزمایش‌های تجربی |
| ۵۵ | ۱-۳-۴ روش تهیه نمونه‌های پلیمری |
| ۵۵ | ۲-۳-۴ روش ساخت ابر |
| ۵۷ | ۱-۲-۳-۴ طراحی آزمایش‌های ابر سازی |
| ۶۰ | ۴-۴ آزمایش‌های تعیین ویژگی‌های ساختاری ابرهای ساخته شده |
| ۶۰ | ۱-۴-۴ آزمایش تعیین چگالی ابر |
| ۶۱ | ۲-۴-۴ آزمایش میکروسکوپ نوری |
| ۶۴ | ۳-۴-۴ آزمایش میکروسکوپ الکترون پویشی |
| ۶۴ | ۳-۴-۵ آزمایش تخلخل سنج جیوه‌ای |
| ۶۵ | فصل پنجم: نتایج و بحث |
| ۶۵ | ۱-۵ تولید ابر با ساختارهای یکنواخت و سطح ابر شده |
| ۶۶ | ۲-۵ اثر پارامترهای فرآیندی روی ساختار ابر |
| ۶۶ | ۱-۲-۵ فشار اشباع |
| ۶۹ | ۲-۲-۵ دمای تشکیل ابر |
| ۷۰ | ۳-۲-۵ زمان تشکیل ابر |
| ۷۳ | ۳-۵ چگالی ابر |
| ۷۴ | ۴-۵ بررسی نظریه باز شدن سلولی |
| ۷۴ | ۱-۴-۵ برخورد سلولی |
| ۷۶ | ۲-۴-۵ تخلخل داخلی |
| ۷۷ | ۳-۴-۵ اثر زمان و دمای تشکیل ابر |
| ۸۲ | ۵-۵ تخلخل سنج جیوه‌ای |
| ۸۴ | فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات |
| ۸۴ | ۱-۶ نتایج حاصل |
| ۸۶ | ۲-۶ پیشنهادات برای تحقیقات آتی |
| ۸۷ | مراجع |

فهرست جدول‌ها

| صفحه | عنوان |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| ۵۰ | جدول ۱-۴ مشخصات پلیمر مورد استفاده..... |
| ۵۱ | جدول ۲-۴ مشخصات فیزیکی یخ خشک..... |
| ۵۹ | جدول ۳-۴ آرایش انجام آزمایش‌های ساخت ابر میکروسلولی سلول‌باز در فرآیند ناپیوسته..... |

فهرست شکل‌ها

| عنوان | صفحه |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| شکل ۱-۲ مقایسه ساختار سلول بسته (سمت راست) و ساختار سلول باز (سمت چپ)..... | ۱۰ |
| شکل ۲-۲ تشکیل ابر میکروسلولی با استفاده از سیال فوق بحرانی به عنوان عامل پفزا..... | ۱۲ |
| شکل ۳-۲ ساختار سلول باز..... | ۱۴ |
| شکل ۴-۲ تصاویر SEM از فیلم های PSU. نمونه A با تتراهیدروفوران ۵۵wt% و نمونه B با | |
| تتراهیدروفوران ۲wt%..... | ۱۸ |
| شکل ۵-۲ دو سازوکار حاکم بر باز شدن سلولها..... | ۱۹ |
| شکل ۶-۲ فرآیند رشد حباب در پوسته مایع..... | ۲۳ |
| شکل ۱-۳ فرآیند رشد حبابها تا برخورد به یکدیگر..... | ۳۰ |
| شکل ۲-۳ نمودار شماتیک نظریه باز شدن سلولی..... | ۳۲ |
| شکل ۳-۳ چگالی سلولی بر حسب فشار اشباع و دمای تشکیل ابر..... | ۳۷ |
| شکل ۴-۳ موج سطحی..... | ۳۹ |
| شکل ۵-۳ هندسه جریان رینولدزی..... | ۴۰ |
| شکل ۶-۳ زمان پاره شدن بر حسب ضخامت اولیه فیلم..... | ۴۳ |
| شکل ۷-۳ الگوی تشکیل ساختار ابر..... | ۴۴ |
| شکل ۸-۳ تغییرات شعاع سلول نسبت به زمان..... | ۴۶ |
| شکل ۹-۳ تغییرات قطر حباب نسبت به زمان..... | ۴۷ |
| شکل ۱۰-۳ کاهش چگالی سلولی با زمان در اثر بهم پیوستگی حباب..... | ۴۹ |
| شکل ۱-۴ شکل شماتیک از سامانه ابر سازی..... | ۵۳ |
| شکل ۲-۴ تجهیزات سامانه ابر سازی..... | ۵۳ |
| شکل ۳-۴ تجهیزات ساخت نمونه پلیمری. (الف): پرس گرم دستی، (ب): قالب شکل دهی فیلم..... | ۵۴ |
| شکل ۴-۴ شکل شماتیک فرآیند تثبیت ساختار سلولی..... | ۵۶ |
| شکل ۵-۴ میکروسکوپ نوری استفاده شده به منظور مشاهده ساختار ابرها..... | ۶۲ |
| شکل ۶-۴ نمایش بخش مشاهده از لام توما زیر میکروسکوپ..... | ۶۳ |
| شکل ۷-۴ لایه نازک ابر روی لام جهت مشاهده زیر میکروسکوپ نوری..... | ۶۳ |
| شکل ۱-۵ ساختار یکنواخت و سطح ابر شده ابرهای ساخته شده..... | ۶۵ |
| شکل ۲-۵ مقایسه میان اثر فشار اشباع روی چگالی سلولی، (الف): حالت تجربی، (ب): حالت نظری..... | ۶۷ |
| شکل ۳-۵ اثر فشار اشباع و دما روی اندازه سلولی..... | ۶۸ |

- شکل ۴-۵ تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی، فشار ۱۵۰ bar، زمان ۵s، (الف): ۱۱۰، (ب): ۱۳۰، (ج): ۱۵۰ °C ۷۰
- شکل ۵-۵ اثر زمان تشکیل ابر روی ساختار سلولی، فشار ۱۳۰ bar، دما ۱۳۰ °C، (الف): ۵، (ب): ۲۰، (ج) ۶۰ ثانیه ۷۰
- شکل ۶-۵ مقایسه بین نتایج تجربی و نظری اندازه سلولی بر حسب زمان ۷۱
- شکل ۷-۵ نمودار سه بعدی اثر همزمان فشار و دما روی مشخصات ساختاری ابرهای ساخته شده ۷۲
- شکل ۸-۵ اثر زمان و دمای تشکیل ابر روی چگالی ابر ۷۴
- شکل ۹-۵ مراحل رشد و برخورد سلولی، فشار ۱۳۰ bar، دما ۱۱۰ °C، زمان (الف): ۵، (ب): ۲۰ و (ج): ۶۰ ثانیه ۷۶
- شکل ۱۰-۵ تصاویر ابرهای ساخته شده همراه با حفره‌های داخلی، فشار ۱۳۰ bar، دما ۱۵۰ °C، زمان (الف): ۲۰ و (ب): ۶۰ ثانیه ۷۷
- شکل ۱۱-۵ تغییرات چگالی حباب نسبت به زمان و دمای تشکیل ابر ۷۸
- شکل ۱۲-۵ اثر زمان تشکیل ابر روی باز شدن سلول‌ها، فشار ۱۳۰ bar، دما ۱۵۰ °C، زمان (الف): ۵ و (ب): ۲۰ و (ج) ۶۰ ثانیه ۸۰
- شکل ۱۳-۵ مقایسه روند تغییرات چگالی سلولی نسبت به زمان در حالت نظری و تجربی ۸۱
- شکل ۱۴-۵ توزیع اندازه حفره برای ابرهای ساخته شده در شرایط آزمایشی: (الف) S₉، (ب) S₂₅ ۸۳

فصل اول:

مقدمه

اولین بار، در اوایل دهه ۱۹۸۰ میلادی، ایده ایجاد ابرهای میکروسلولی توسط مارتینی^۱ و سو^۲ در موسسه فناوری ماساچوست^۳ مطرح گردید [۱]. طبق تعریف، ابر میکروسلولی به ابری گفته می‌شود که اندازه حباب‌ها یا سلول‌های آن، در محدوده ۱ تا ۱۰ μm بوده، و چگالی سلول‌های آن بالاتر از 10^9 cells/cm^3 باشد. البته برخی دیگر حتی اندازه سلولی تا ۳۰۰ μm را نیز به ابر میکروسلولی اطلاق کرده‌اند [۲].

مارتینی [۱]، والدمن^۴ [۳] و کلتن^۵ [۴]، اولین مطالعات را در زمینه فرآیند ناپیوسته یا بسته^۶، برای تولید ابرهای میکروسلولی، انجام دادند. بالدوین^۷ [۵] و پارک^۸ [۶] نیز کارهای اولیه را در رابطه با تولید پیوسته این نوع ابرها بوسیله فرآیند اکستروژن، انجام دادند. در دانشگاه تربیت مدرس، در ابتدا فامیلی و میثمی [۷] موفق به تولید ابر میکروسلولی پلی‌استایرن، به کمک عامل پفزای نیتروژن شدند. پس از آن، فامیلی و محبی [۸]، موفق به ساخت ابرهای نانوکامپوزیتی پلی‌استایرن و نانو ذرات اکسید آلومینیوم (عامل هسته‌ساز)، به کمک عامل پفزای نیتروژن، با ساختار میکروسلولی شدند. در ادامه این روند تکمیلی، فامیلی و جنانی [۹] با طراحی سامانه ابرسازی فشار بالا، ابر نانوسلولی را با عامل پفزای دی‌اکسیدکربن تولید کردند. هم‌چنین فامیلی و آکو [۱۰] با ساخت اکسترودر شیشه‌ای، اثر نرخ برش را روی فرآیند ابر شدن بررسی کردند. هم‌چنین بهروش و همکاران [۱۱ و ۱۲] تولید ابر میکروسلولی از کوپلیمر استایرن- بوتادین- اکریلونیتریل را بررسی کردند.

¹ Martini

² Suh

³ MIT

⁴ Waldman

⁵ Colton

⁶ Batch

⁷ Baldwin

⁸ Park

در ادامه روند تکمیلی ابرهای میکروسلولی، ابرهای میکروسلولی سلول باز، در اوایل دهه ۱۹۹۰ توسط تیت^۱، از مخلوط پلیمری پلی کربنات و پلی پروپیلن، تولید گردید [۱۳]. ساختار سلول باز با حضور سوراخ‌های ریز (حفره‌ها یا منافذ^۲) در دیواره نازک میان حباب‌ها یا سلول‌های ابر تعریف می‌شود. به دلیل وجود ارتباط داخلی میان سلول‌ها در چنین ابرهایی و ساختار ویژه آن، این نوع ابرها می‌تواند جانشین غشاها و صافی‌ها در جداسازی سیالات شود، و مشکلات مربوط به روش‌های دیگر در تولید غشاء وجود نخواهد داشت. امروزه تولید غشاهای پلیمری، منحصراً به روش فرآیند وارونگی فاز^۳ انجام می‌شود [۱۴]. مشکل اصلی این فرآیند این است که، امکان حذف کامل حلال از ساختار غشاء وجود ندارد [۱۵]. علاوه بر این، مقادیر زیادی از حلال‌های گران، مضر و تا حدی قابل اشتعال در این فرآیندها بکار می‌روند. بخاطر هزینه بالا و قوانین زیست محیطی، باید این حلال‌ها بازیابی شوند، که این بازیافت حلال خود هزینه بر است. جدا از این مشکلات، بخاطر کند بودن فرآیند جدایی فاز مایع-مایع و هم‌چنین استخراج مقادیر جزئی حلال (که لازمه اصلی برای ساختار متخلخل مورد استفاده در کاربردهای پزشکی است)، سرعت تولید محدود است. با توجه به محدودیت‌های ذکر شده برای تولید غشاهای موجود، یک فرآیند عاری از حلال یا فرآیندی با مقادیر بسیار کم حلال، توانایی رقابت با فرآیندهای حاضر را خواهد داشت [۱۴]. تاکنون روش‌های کمی بر مبنای فرآیندهای عاری از حلال و غیرحلال برای تولید غشاهای متخلخل بکار رفته است. بعضی از این روش‌ها بر مبنای فرآیند اکستروژن مذاب‌های گرمانرم، به کمک یک نرم‌کننده می‌باشد. هم‌چنین بوسیله کشش دو محوره فیلم‌های پلیمری نیمه‌بلورین یا الیاف توخالی، غشاهای متخلخل تولید شده است. این فرآیندها نیز، به پس عملیات حرارتی و مکانیکی نیاز دارند. بنابراین فرآیندی نیاز است که دارای ویژگی‌هایی هم چون عدم استفاده از حلال، عدم نیاز به پس عملیات، قابل استفاده برای همه پلیمرها و با قابلیت اکستروژن، باشد.

¹ Tate

² Pores

³ Phase inversion

استفاده از سامانه ابرسازی به کمک سیالات فوق بحرانی بی اثر مثل دی‌اکسیدکربن و نیتروژن فرآیندی است که می‌توان از آن جهت تولید ابرهای میکروسلولی سلول‌باز استفاده نمود. این روش دیگر مشکلات ذکر شده در بالا را ندارد. ساختارهای سلول‌باز تولید شده به این روش می‌توانند در زمینه‌های جداسازی (غشاء و صافی)، زیست پزشکی (رهایش دارو)، مهندسی بافت و عایق کردن، استفاده شوند.

هدف از این تحقیق کنترل مرحله رشد سلول در فرآیند تشکیل ابر، برای رسیدن به ساختار سلول‌باز مورد نظر می‌باشد. در این راستا از فرآیند ناپیوسته، در تولید ابر میکروسلولی سلول‌باز پلی‌استایرن و دی‌اکسیدکربن (به‌عنوان عامل پفزا^۱)، استفاده می‌گردد. در ابتدا با استفاده از مدل باز شدن سلولی، پارامترهای فرآیندی لازم برای ایجاد ساختار میکروسلولی سلول‌باز، یعنی فشار اشباع، دمای تشکیل ابر و زمان تشکیل ابر، پیش‌بینی شده و بر اساس این پارامترها آزمایش‌ها طراحی می‌گردد. در واقع راه‌کار بکار رفته برای ایجاد ساختار سلول‌باز، کنترل فرآیند رشد سلول‌ها می‌باشد. جنانی [۵] در کار خود روی فرآیند کنترل هسته‌گذاری سلول‌ها متمرکز بود و این تحقیق در روند تکمیل کارهای قبلی می‌باشد

این پایان‌نامه شامل شش فصل است. فصل اول شامل طرح مسأله و بیان هدف تحقیق است. در فصل دوم ابتدا به معرفی ابر پرداخته شده، سپس مروری بر مطالعات صورت گرفته در زمینه ابرهای سلول‌باز انجام می‌شود. در فصل سوم، در ابتدا مدل باز شدن سلولی مطرح گردیده و سپس الگویی برای بررسی تشکیل ساختار ابر از زمان هسته‌گذاری تا بهم پیوستگی حباب‌ها، ارائه می‌گردد. در فصل چهارم شرح طراحی آزمایش‌های ابرسازی، جزئیات ساخت سامانه ابرسازی، تجهیزات مورد استفاده و آزمایش‌ها آورده شده است. فصل پنجم به ارائه نتایج حاصل از آزمایش‌های مختلف و بحث در مورد آنها اختصاص داده شده است. در فصل ششم هم نتیجه‌گیری نهایی و پیشنهادات برای تحقیقات آتی ارائه شده است.

¹ Blowing Agent

فصل دوم: نظری

۱-۲ مقدمه

در این فصل در ابتدا مروری بر روش‌های به‌کار رفته برای تولید غشاهای متخلخل یا ساختارهای سلول‌باز صورت می‌گیرد. سپس ابرهای پلیمری و انواع آن معرفی گشته و مروری بر مطالعات صورت گرفته در این زمینه انجام می‌پذیرد. در پایان سازوکارهای تشکیل ابر (هسته‌گذاری و رشد) معرفی می‌گردد.

۲-۲ مروری بر روش‌های بکار رفته برای تولید غشاهای متخلخل یا ساختارهای سلول‌باز

غشاء متخلخل ساختاری است با فضاهای خالی بسیار زیاد که به‌صورت تصادفی در ساختار آن توزیع شده‌اند و به دلیل وجود منافذ ارتباطی بین این فضاهای خالی، امکان عبوردهی گازها و مایعات را از ساختار خود می‌دهد. بسته به اندازه این حفره‌ها، امکان جداسازی ذرات با اندازه‌های مختلف وجود دارد [۱۶].

چندین روش برای تولید ساختارهای سلول‌باز در طول دهه‌های گذشته توسعه یافته است. یکی از روش‌های تولید چنین ساختارهایی، ایجاد مخلوط یکنواختی از رزین پلیمری و ذرات نمک در اندازه مشخص، و سپس استخراج ذرات قابل حل از زمینه، به منظور ایجاد حفره‌ها یا منافذ در اندازه‌های مختلف (بسته به اندازه ذرات نمک) است. این روش که اولین بار در سال ۱۹۶۵ توسط توماس^۱ [۱۷ و ۱۸] پیشنهاد گردید، به روش شستشو^۲ (استخراج جامد توسط حلال) معروف است. از متداول‌ترین ذرات استفاده شده در این روش، کلرید سدیم، بخاطر حلالیت بالای آن در آب است. اگرچه استخراج ذرات قابل حل، یکی از ساده‌ترین روش‌های تولید ساختار سلول‌باز است، ولی محدودیت‌هایی نیز دارد. اول اینکه،

¹ Thomas

² Leaching

میزان باز بودن سلول^۱، حداکثر می‌تواند تا ۷۰٪ باشد، که علت آن محدودیت در رسیدن حلال به مرکز زمینه پلیمری است. دوم اینکه، زمان لازم برای استخراج ذرات نمک از زمینه پلیمری، بیشتر از زمان‌های قابل قبول در مقیاس تجاری است. این روش برای طیف وسیعی از پلیمرها کاربرد دارد. انتخاب ذرات و حلال، قسمت‌های تعیین کننده فرآیند می‌باشند، چراکه در طول فرآیند استخراج ذرات، زمینه پلیمری نباید دچار آسیب شود.

روش دیگر برای ایجاد ساختار سلول‌باز، استفاده از روش سوراخ زدن توسط سوزن^۲، در یک ابر نرم و انعطاف‌پذیر است. اسکات^۳ و همکارانش از این روش برای افزایش ظرفیت جذب روغن استفاده کردند. برای این کار از صفحه‌ای که روی آن سوزن‌هایی با دندان‌های ریز قرار داشت (۴۲ سوزن در هر اینچ مربع)، استفاده شد. بهترین پلیمری که در این روش استفاده شد، پلی‌اتیلن، بخاطر نرمی آن، بود. در این روش، رسیدن به ساختار میکروسلولی مشکل است. علت این موضوع، محدودیت در ساخت سوزن برای سوراخ کردن حباب‌هایی در حد میکرون می‌باشد [۱۹].

کشش^۴ پلیمرهای پر شده با پرکننده‌های معدنی^۵، روش دیگری برای ایجاد ساختار سلول‌باز است. این کار بوسیله جدا شدن پیوند بین سطحی پلیمر و پرکننده، صورت می‌گیرد. این روش، شامل دو مرحله است: پراکندگی یکنواخت و دقیق پرکننده معدنی و سپس فرآیند کشش. این روش به انبساط^۶ یا کشش فیلم موسوم است [۲۰].

روش دیگر برای تولید ساختار سلول‌باز به حک کردن^۷، معروف است. در این روش از تابش با انرژی بالا (ذرات شکافت حاصل از یک راکتور هسته‌ای یا منابع تابش دیگر)، بصورت عمود بر سطح پلیمر استفاده

¹ Open-Cell Content

² Needle Punching

³ Scott

⁴ Stretching

⁵ Mineral Fillers

⁶ Film-Expansion

⁷ Track Etching

می‌شود. تابش این ذرات موجب شکست زنجیره‌های پلیمری شده و شیاری از مولکول‌های آسیب دیده بجا می‌گذارد. سپس، این فیلم‌های پلیمری، داخل حمام حک‌زنی^۱، که می‌تواند محلول اسیدی یا قلیایی باشد، قرار می‌گیرد. هدف از این کار، خروج نقاط پلیمری ضعیف از زمینه است. این روش موجب بوجود آمدن حفره‌های استوانه‌ای شکل، در زمینه پلیمری می‌شود. اندازه حفره‌های غشاء به مدت زمان عملیات حک‌زنی بستگی دارد، ولی میزان تخلخل، به مدت زمان تابش ذرات پراثری وابسته است. معمولاً چنین غشاهایی دارای تخلخل سطحی زیر ۵٪ و حفره‌هایی در حد ۰/۰۵ تا ۱۲ میکرومتر، هستند. غشاهای تجاری تولید شده به این روش، از فیلم‌های پلی‌کربنات و پلی‌استر تهیه می‌شوند [۲۱].

روش دیگر برای ایجاد ساختار سلول‌باز، روش تجزیه حرارتی^۲ بوده که به دو شیوه متفاوت انجام می‌شود. (۱) تجزیه حرارتی یک کوپلیمر دسته‌ای^۳ متشکل از دسته‌های پایدار حرارتی و دسته‌های ناپایدار در مقابل حرارت، (۲) عملیات حرارتی روی آمیخته‌هایی متشکل از پلیمر با دمای انتقال شیشه‌ای بالا و ترکیبات ناپایدار در مقابل حرارت (پلیمر یا ترکیبات آلی). عیب این روش این است که تنها تعداد محدودی از پلیمرها (بیشتر پلی‌ایمیدها)، در طول عملیات تجزیه حرارتی، پایدار بوده و اگر تجزیه بطور کامل انجام نگیرد، ترکیبات اضافه شده موجب آلوده شدن زمینه پلیمری می‌شوند. اندازه حفره‌ها، به شدت به مقدار ترکیبات اضافه شده وابسته است، و بین ۰/۰۱ تا ۱۰۰ نانومتر تغییر می‌کند [۲۲].

فرآیند تفت جوشی^۴ روش دیگری برای ایجاد ساختار سلول‌باز است. در این روش ذرات پلیمر در دمای بالا، بهم فشرده، می‌شوند. به کمک این روش می‌توان قطعات قالب‌گیری شده یکنواختی با اندازه حفره‌هایی بین ۰/۱ تا ۱۰ میکرومتر، تولید کرد. اندازه حفره‌ها و میزان تخلخل ساختار تشکیل شده به

¹ Etching Bath

² Thermal Decomposition

³ Block Copolymer

⁴ Sintering

اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و شرایط فشرده سازی، بستگی دارد. این روش ساده برای گرمانرمها و گرماسختها بکار می‌رود. برای مثال، غشاهای پلی‌تترافلورواتیلن با این روش تهیه می‌شوند [۲۲].

روش دیگر، وارونگی فازی است [۱۴، ۱۵ و ۲۲]. این روش بر مبنای جداسازی مخلوط‌های دو جزئی، سه جزئی و چند جزئی (پلیمر، افزودنی و حلال)، می‌باشد. فرآیند جداسازی می‌تواند بوسیله سرد کردن دمایی^۱ یا تبادل حلال - غیرحلال نفوذی^۲ (ته نشینی شناوری^۳)، انجام شود. یک عیب این فرآیند، استفاده مقادیر زیادی از حلال‌های گران‌قیمت، مضر و تا حدی آتش‌گیر می‌باشد. این حلال‌ها، به دلیل قیمت بالا و اثر تخریبی برای محیط زیست، بایستی بازیافت شوند. گذشته از این معایب، در صورتی که ساختار متخلخل بخواهد در کاربردهای پزشکی و بیولوژیکی بکار رود، لازم است حتی مقادیر کم از حلال باقیمانده در زمینه پلیمری نیز، خارج شود. این روش به پلیمرهای محلول در حلال، محدود می‌شود. بنابراین برای پلیمرهای فاقد اتصالات عرضی (اغلب پلیمرهای آمورف شیشه‌ای)، بکار می‌رود. امروزه تولید غشاهای پلیمری متخلخل، منحصرأ با این روش صورت می‌گیرد. بسته به شرایط فرآیند، ساختارهای سلول‌بسته یا سلول‌باز، با اندازه حباب‌هایی بین ۰/۱ نانومتر تا ۱۰ میکرومتر، قابل تولید هستند.

روش دیگر، که در این تحقیق به کار می‌رود، استفاده از عوامل پفزای فیزیکی، در تولید ابر پلیمری میکروسلولی سلول‌باز است. اگرچه روش‌های ذکر شده در بالا برای تولید ساختارهای متخلخل استفاده می‌شود، ولی این فرآیندها نیازمند عملیات حرارتی و یا مکانیکی بوده و یا در آنها از حلال‌های آلی استفاده می‌گردد. پس باید از فرآیندی استفاده نمود که بدون ضرر برای محیط زیست باشد، بعلاوه از مواد افزودنی که زمینه پلیمری را آلوده می‌سازد، در آن استفاده نشود. هم‌چنین، برای طیف وسیعی از پلیمرها، قابل کاربرد باشد. فرآیندهای تولید ابر با استفاده از عوامل پفزای فیزیکی، موارد گفته شده در بالا را در بر می‌گیرد. همه روش‌های استفاده شده بر این اساس، شامل ۳ مرحله کلی هستند: ۱- اشباع کردن پلیمر

¹ Temperature Quench

² Diffusive Solvent non-Solvent Exchange

³ Immersion Precipitation

با عوامل پفزا در فشار بالا، ۲- هسته‌گذاری سلول‌ها بوسیله افت ناگهانی فشار و یا افزایش دما و ۳- رشد سلول‌های گازی در سرتاسر نمونه پلیمری، و در نهایت تثبیت ساختار ابر. در ادامه، قبل از بررسی مطالعات صورت گرفته در زمینه تهیه غشاء از ابرهای سلول‌باز، مقدمه‌ای در مورد ابر، ابرهای میکروسلولی و ابرهای میکروسلولی سلول‌باز، بیان می‌شود.

۳-۲ ابرهای پلیمری

پلاستیک‌های سلولی یا ابرهای پلاستیکی، حداقل شامل دو فاز هستند. یک فاز شامل زمینه^۱ پلیمری جامد و فاز دیگر گاز است که بوسیله حداقل یک ماده تولید کننده گاز یا عامل پفزا ایجاد می‌شود [۲۳]. طبق *ASTM D88-80*، پلیمر یا پلاستیک سلولی عبارتست از یک پلاستیک که به خاطر حضور تعداد بسیار زیادی از حباب‌های گازی در آن، چگالی آن به میزان قابل توجهی کاهش یافته است [۲۴]. ابرهای پلاستیکی به چند روش دسته‌بندی می‌شوند. این روش‌ها عبارتند از: چگالی سلولی یا اندازه سلولی، نسبت انبساط یا چگالی ابر، و ساختار سلولی. از لحاظ اندازه یا چگالی سلول، ابرها به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱- ابرهای معمولی (سنتی) که در آنها اندازه سلولی بزرگ‌تر از ۱۰۰ میکرومتر و چگالی سلولی

کم‌تر از 10^6 cells/cm^3 است.

۲- ابرهای سلول ریز^۲ که در آنها اندازه سلول‌ها بین ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر و چگالی سلولی بین

10^6 تا 10^9 cells/cm^3 است.

۳- ابرهای میکروسلولی که در آنها اندازه سلولی بین ۰/۱ تا ۱۰ میکرومتر و چگالی سلولی بین

10^9 تا $10^{15} \text{ cells/cm}^3$ می‌باشد.

¹ Matrix

² Fine-Celled