

فصل اول

مقدمہ

۱-۱- نانوالیاف و الکتروریسی

سالهاست که الیاف مصنوعی از پلیمرها بوسیله فرایندهای مرسوم مانند ذوب ریسی، خشک ریسی و یا ترریسی تولید می شوند. این روش ها بر پایه عبور سیال پلیمری ویسکوز تحت فشار از رشته ساز می باشد و این الیاف معمولا دارای قطری در محدوده ۵ تا ۵۰۰ میکرون می باشند. در سال های اخیر تولید نانوالیاف پلیمری به خاطر خواص جدید فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به سرعت پیشرفت کرده است. نانوالیاف، رشته های ممتد پلیمری با قطرهایی در محدوده چند نانومتر تا میکرومتر می باشند.

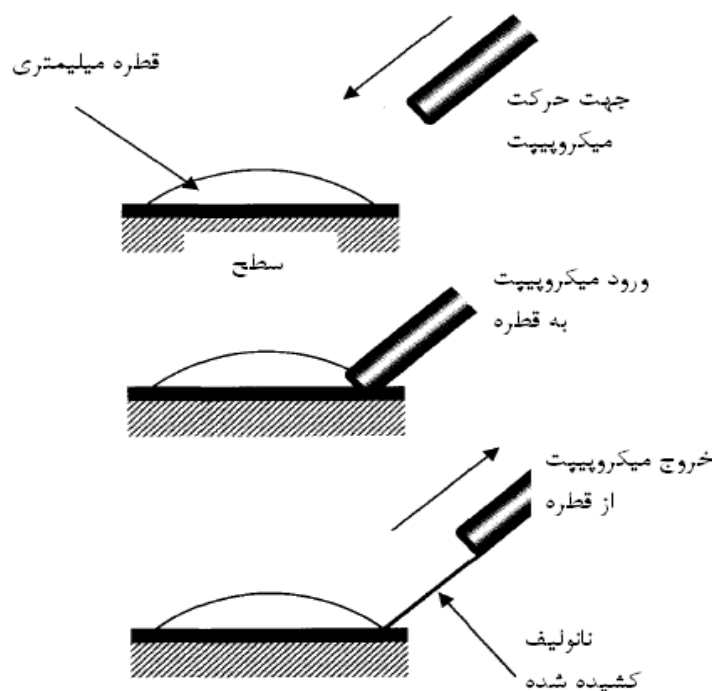
امروزه نانوالیاف کاربردهای متعدد و مختلفی پیدا کرده اند. به خاطر قطرهای بسیار کوچک، این الیاف نسبت سطح به حجم بالایی دارند. این سطح مخصوص بالای نانوالیاف توانایی قابل توجهی در چسبندگی یا رهایش گروه های عاملی مولکول های جذب شده، یون ها، کاتالیست ها و ذرات نانومتری فراهم می کند.

۱-۱-۱- روش های مختلف تولید نانوالیاف

نانوالیاف پلیمری به روش های مختلفی تولید می شوند که به طور مختصر در این بخش توضیح داده می شوند.

۱-۱-۱-۱- کشش^۱

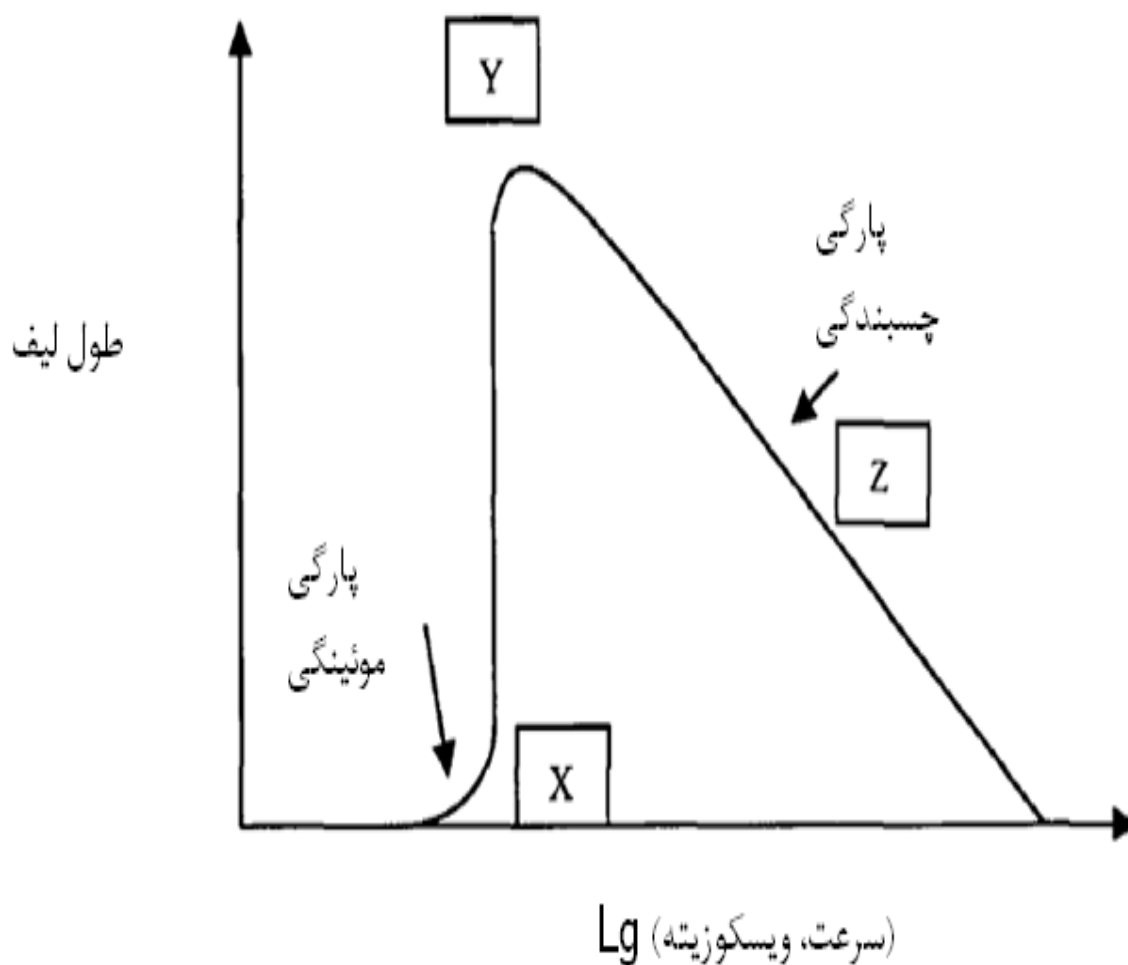
نانوالیاف می توانند از طریق فرایند کشش تولید شوند. یک نانوپپیت با قطر چند نانومتر با استفاده از یک بازوی مکانیکی در مقیاس نانو وارد یک قطره می شود (شکل ۱-۱).



شکل "۱-۱" تولید نانولیف از طریق کشش [۱]

¹ Drawing

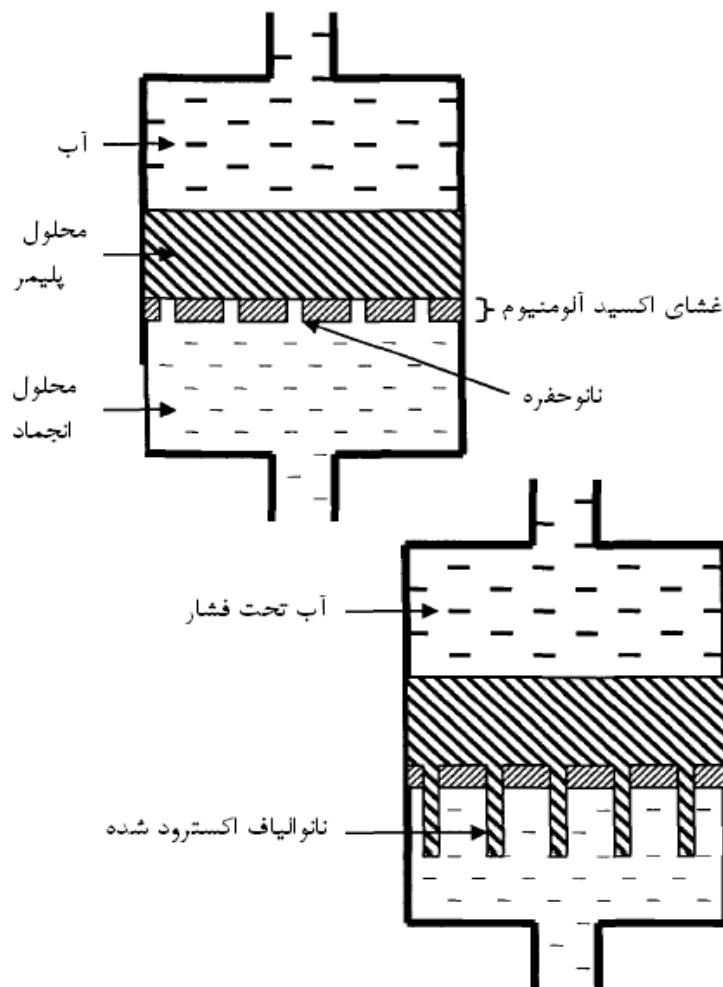
میکروپیپت سپس با سرعت تقریبی 10^{-4} متر بر ثانیه از مایع خارج می شود که نتیجه آن کشیده شدن نانولیف می باشد. ویسکوزیته ماده در لبه قطره در اثر تبخیر سطحی افزایش می یابد. در آغاز تبخیر که مربوط به قسمت X نمودار شکل ۲-۱ می شود، لیف کشیده شده در اثر مکانیزم ناپایداری موئینگی پاره می شود. در مرحله دوم تبخیر که مربوط به قسمت Y نمودار می شود، نانولیف با موفقیت کشیده می شود. در مرحله آخر که مربوط به قسمت Z نمودار است، محلول در لبه قطره غلیظ شده و باعث پارگی در حالت چسبندگی می شود [۱]. بنابراین، کشش لیف نیازمند ماده ویسکوالاستیکی است که بتواند تغییر فرم شدید را، هنگامیکه برای تحمل تنش که در طول کشش ایجاد می شود به اندازه کافی چسبنده می شود، تحمل کند. این فرایند می تواند به عنوان خشک ریزی در سطح مولکولی مطرح شود.



شکل "۲-۱" طول نانولیف کشیده شده بعنوان تابعی از سرعت کشش و ویسکوزیته ماده (Lg) [۱]

۲-۱-۱-۱ - قالب گیری^۲

در این روش از یک قالب یا شابلون برای بدست آوردن ماده با ساختار مطلوب استفاده می شود (شکل ۳-۱).



شکل "۳-۱" تولید نانولیف از طریق قالب گیری

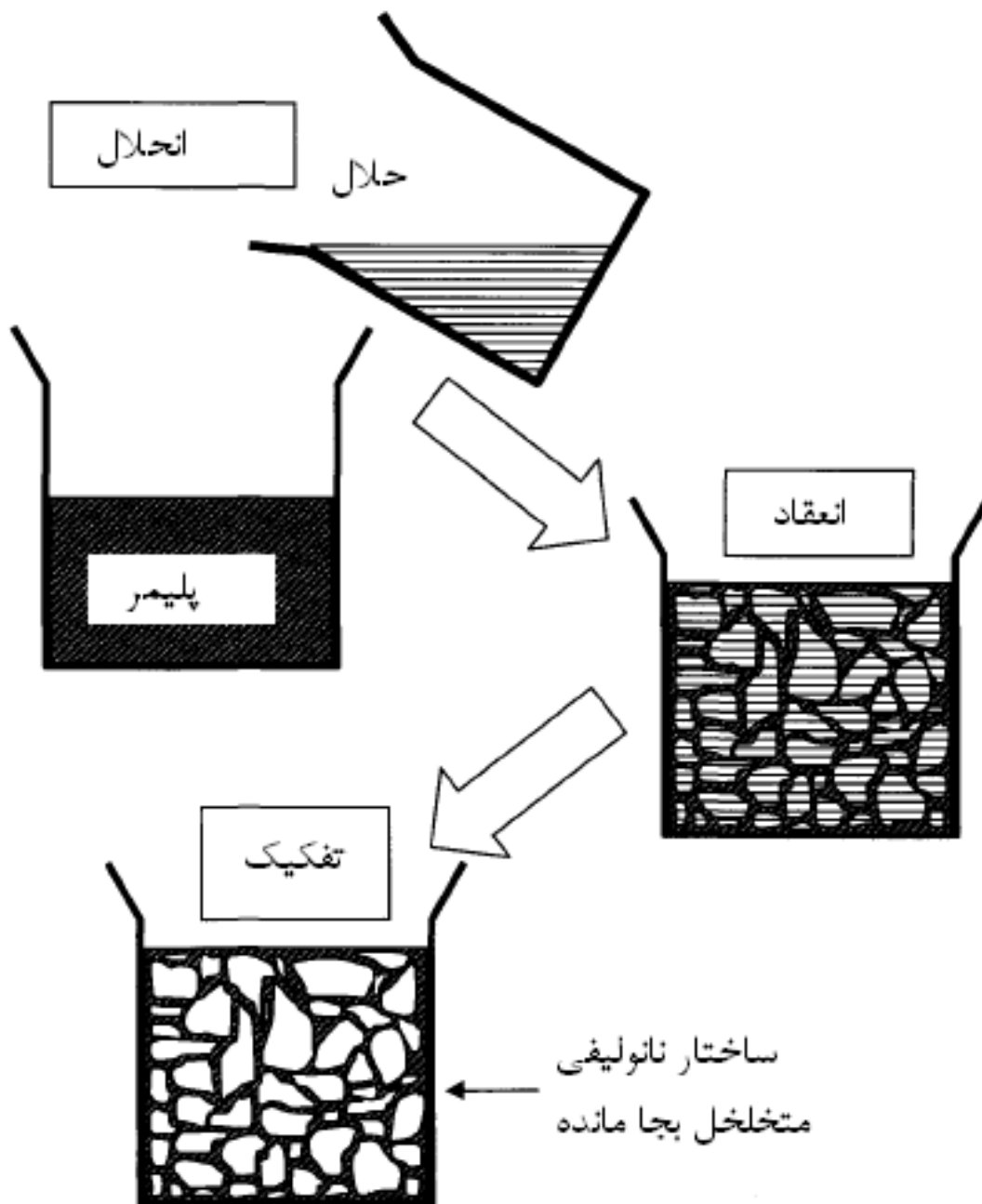
بنابراین روش ریخته گری^۳ و تکرار DNA را می توان بر پایه این روش دانست. در مورد تولید نانوالیاف، قالب غشایی از اکسید فلزی است که سوراخ هایی در مقیاس نانو دارد. فشار آب روی محلول باعث اکستروژن نانوالیاف از سوراخ ها و جامد شدن آنها در تماس با محلول انجماد می شود.

۳-۱-۱-۱ جدایی فاز^۴

در جدایی فاز، پلیمر ابتدا و قبل از انعقاد (Gelation) با یک حلال مخلوط می شود. مکانیزم اصلی در این فرایند همانطور که از نامش برمی آید جدایی فاز در اثر ناسازگاری فیزیکی است. یکی از فازها که حلال می باشد سپس استخراج می شود و فاز باقیمانده را برجای می گذارد. برای مثال فرایند تولید پلی L-لاکتیک اسید نانولیفی که Zhang و Ma [۱] آنرا ذکر کرده اند از پنج مرحله اصلی تشکیل شده است: (۱) حل کردن پلیمر، (۲) انعقاد، (۳) استخراج حلال، (۴) انجماد و (۵) خشک کردن تحت انجماد. فرایند کلی جدایی فاز در شکل ۴-۱ آمده است.

³ Casting Method

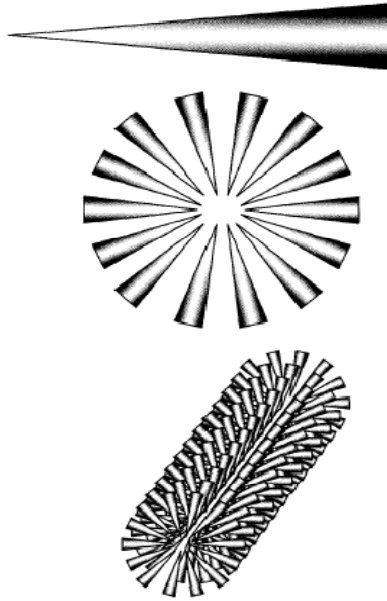
⁴ Phase Separation



شکل "۴-۱" فرایند کلی جدایی فاز برای تولید ساختار نانولیفی [۱]

Self Assembly - ۴-۱-۱-۱

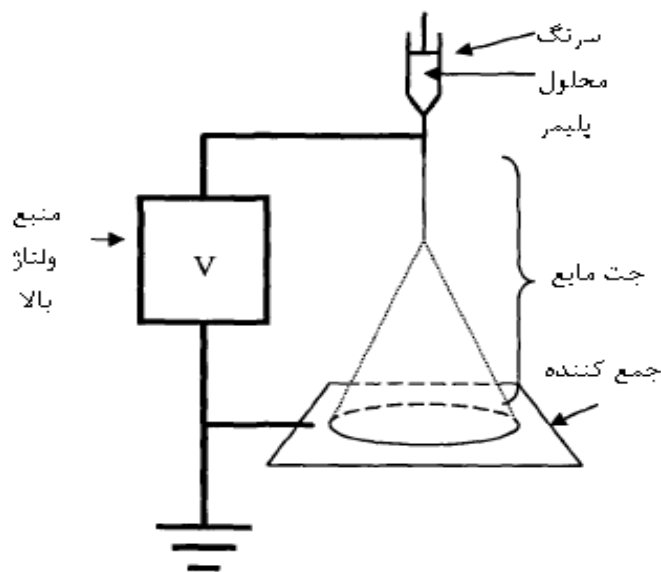
شکل ۵-۱ مثالی از تولید نانوالیاف به این روش است. در اینجا، یک مولکول کوچک (شکل ۵-۱ بالا) به صورت متحدالمرکز آرایش می یابد. پیوندهایی بین مولکول های آرایش یافته ایجاد می شود (شکل ۵-۱ وسط)، بطوریکه با گسترش این ساختار در راستای عمود بر صفحه آن محور طولی نانوالیاف شکل می گیرد (شکل ۵-۱ پایین). مکانیزم اصلی این فرایند بر مبنای نیروهای بین مولکولی که واحدهای کوچک را کنار هم می آورد، و شکل واحدهای کوچک مولکول ها که شکل ماکرومولکولی نانولیف را تعیین می کنند می باشد.



شکل "۵-۱" مکانیزم Self Assembly [۱]

۵-۱-۱-۱- الکتروریسی

الکتروریسی فرایندی است که نانوالیاف را از طریق جت محلول پلیمر یا پلیمر مذاب که بصورت الکتریکی شارژ شده است تولید می کند. الکتروریسی در ساده ترین شکلش از یک پیپت برای نگه داشتن محلول پلیمر، دو الکترود و یک منبع تغذیه DC در مقیاس کیلوولت (شکل ۶) تشکیل شده است. قطره پلیمری که از نوک پیپت خارج شده است در اثر میدان الکتریکی ولتاژ بالا به صورت لیف کشیده می شود. چون جت پلیمر به صورت الکتریکی شارژ شده است، این شارژ باعث می شود که در اثر نیروی وارده از طرف میدان الکتریکی خم شود. این امر باعث می شود تا هر زمان که پلیمر پیچ می خورد قطر آن کاهش یابد و در نهایت لیف بصورت لایه روی سطح جمع کننده قرار می گیرد (شکل ۶-۱).



شکل "۶-۱" نمودار شماتیک فرایند الکتروریسی [۱]

خصوصیات مهم الکترورسی عبارتند از:

- حلال مناسب برای حل کردن پلیمر باید موجود باشد،
- فشار بخار حلال باید مناسب باشد یعنی با سرعت کافی تبخیر شود تا لیف هنگامیکه به زمین می رسد یکپارچگی خود را از دست ندهد و نیز خیلی زود هم تبخیر نشود تا لیف قبل از رسیدن به حد نانومتر سخت و غیر قابل انعطاف نشود.
- ویسکوزیته و کشش سطحی حلال نباید خیلی زیاد باشد تا از شکل گیری جت جلوگیری کند و نه آنقدر کم باشد که به محلول پلیمر اجازه دهد آزادانه از پیپت سرازیر شود.
- منبع تغذیه باید برای غلبه بر ویسکوزیته و کشش سطحی پلیمر مناسب باشد تا جت خارج شده از پیپت را شکل داده و پایدار نگه دارد.
- فاصله بین پیپت و سطح جمع کننده نباید آنقدر کم باشد که بین الکترودها جرقه ایجاد کند، بلکه باید به اندازه ای زیاد باشد که حلال در زمان طی این مسیر بتواند تبخیر شود و نانولیف شکل گیرد.

۱-۱-۲- مقایسه روش های مختلف

در جداول زیر روش های ذکر شده از جنبه های مختلف مورد مقایسه قرار می گیرند.

جدول "۱-۱" مقایسه عمومی روش های مختلف تولید نانوالیاف

| فرایند | پیشرفتهای تکنولوژیکی | قابل سنجش بودن فرایند | تکرارپذیری | مناسب بودن فرایند | کنترل روی ابعاد لیف |
|---------------|---|-----------------------|------------|-------------------|---------------------|
| کشش | آزمایشگاهی | خیر | بله | بله | خیر |
| قالب گیری | آزمایشگاهی | خیر | بله | بله | بله |
| جدایی فاز | آزمایشگاهی | خیر | بله | بله | خیر |
| Self-Assembly | آزمایشگاهی | خیر | بله | خیر | خیر |
| الکترورسی | آزمایشگاهی (با پتانسیل تبدیل به فرایند صنعتی) | بله | بله | بله | بله |

جدول "۱-۲" مزایا و معایب روش های مختلف تولید نانوالیاف

| معایب | مزایا | فرایند |
|----------------------------|--|---------------|
| فرایند غیرمداوم | حداقل تجهیزات مورد نیاز | کشش |
| - | الیاف با قطرهای مختلف میتوانند توسط استفاده از شابلون های مختلف تولید شوند | قالب گیری |
| محدود به برخی پلیمرهای خاص | حداقل تجهیزات مورد نیاز؛ فرایند بطور مستقیم ماتریکس نانولیفی تولید میکند؛ پایداری محموله به محموله براحتی بدست می آید؛ خواص مکانیکی مناسب ماتریکس توسط تنظیم غلظت پلیمر بدست می آید. | جدایی فاز |
| فرایند پیچیده | مناسب برای بدست آوردن نانولیف های کوچکتر | Self-Assembly |
| ناپایداری جت | دارای صرفه اقتصادی؛ توانایی تولید نانوالیاف طویل و ممتد | الکترورسی |

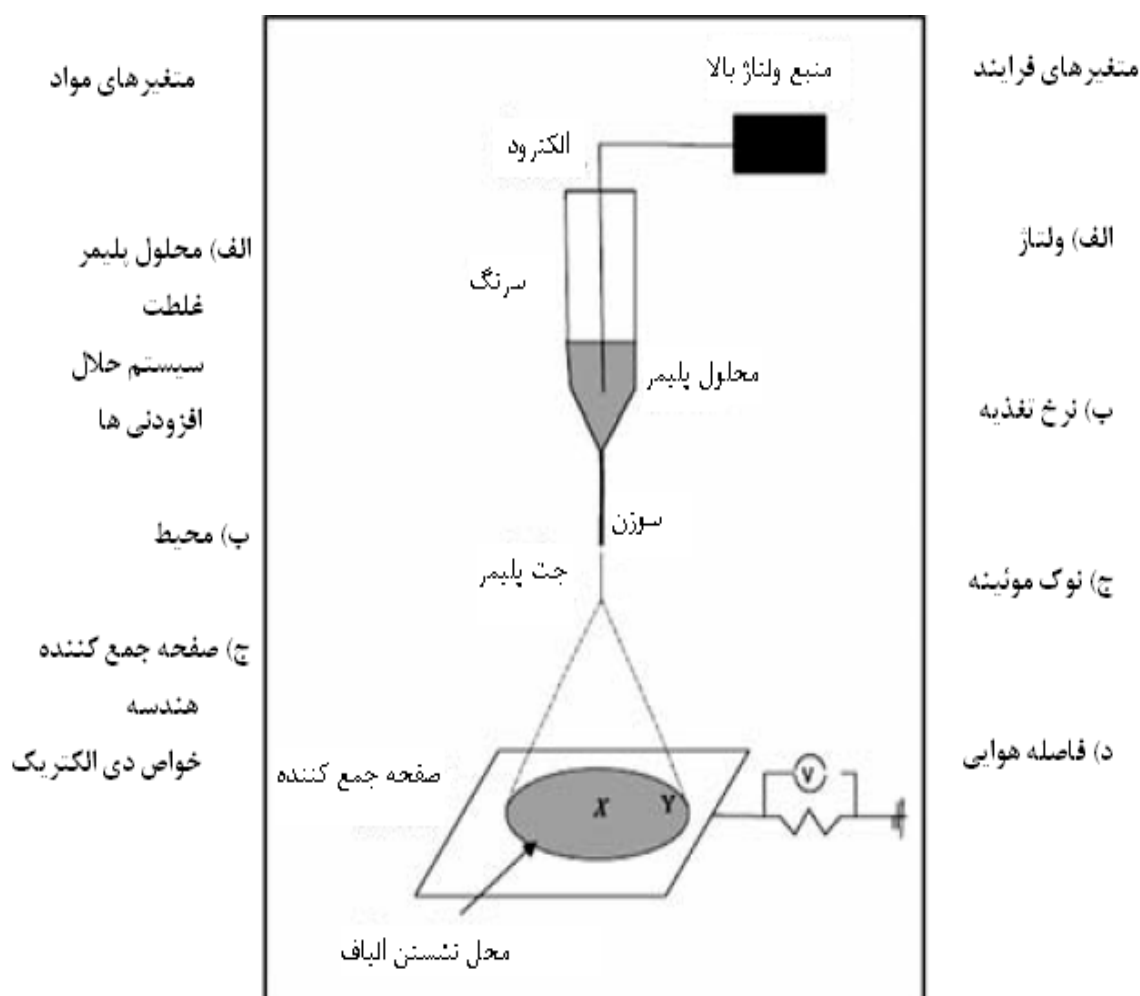
با توجه به جمیع موارد ذکر شده، بطور کلی می توان گفت که خواص نانوالیاف پلیمری تولید شده بوسیله الکترورسی بهتر بوده و این فرایند در مقایسه با سایر فرایندهای تولید نانوالیاف توجهات بیشتری را به خود جلب کرده است که عمده آن ناشی از سادگی فرایند می باشد.

۱-۱-۳ توسعه الکترورسی

اولین تعریف از چیزی که به عنوان الکترورسی شناخته می شود در سال ۱۹۰۲ تحت ثبت اختراع ایالات متحده با عنوان " دستگاه دیسپرس کردن الیاف به صورت الکتریکی " توسط J. F. Cooley مطرح شد. در گواهی ثبت اختراع وی از منبع ولتاژ بالای الکتروسیته برای تولید نخ استفاده شده است. پیشرفت علمی قابل توجه بعدی توسط John Zeleny [۲] که در سال ۱۹۱۴ روی رفتار قطرات ریز مایع در انتهای لوله های موئین فلزی کار می کرد بدست آمد. اولین گزارش ها از این تکنولوژی در سال ۱۹۳۴ توسط Formhals ارائه شد [۳]. بین سال های ۱۹۶۴ تا ۱۹۶۹ زیربنای تئوری الکترورسی توسط Geoffrey Ingram Taylor پایه گذاری شد [۲]. وی روی مدلسازی ریاضی شکل مخروطی که توسط قطره سیال تحت میدان الکتریکی ایجاد می شود کار کرد؛ این ویژگی مشخصه شکل قطره امروزه مخروط تیلور (Taylor Cone) نامیده می شود. الکترورسی مجدداً در سال ۱۹۹۵ مورد توسعه قرار گرفت. Reneker و Doshi [۲] در خلال اینکه روی Electrospinning تحقیق می کردند دریافتند که الیاف با قطر نانومتر به راحتی می توانند تولید شوند. عبارت Electrospinning نیز اولین بار در ۱۹۹۵ توسط همین دو نفر ابداع شد. پس از ۱۹۹۵ توسعه های زیادی روی مکانیزم الکترورسی بصورت تئوری انجام شد. Reznik و همکارانش [۲] شکل مخروط تیلور و تزریق جت سیال را تشریح کردند. نرخ رشد نسبی ناپایداری های جت تحت نیروی الکتریکی توسط Hohman و همکارانش بررسی شد [۲].

۴-۱-۱ - فاکتورهای موثر بر کیفیت نانوالیاف

پیچیدگی خود فرایند الکتروریسی و تعداد زیاد پارامترهایی که بر آن تاثیر می گذارند باعث شده تا طرح یک مدل بسیط و جامع از الکتروریسی بعنوان یک چالش مطرح باشد. دو دسته از متغیرهای موثر بر الکتروریسی از میان متون علمی شناخته شده اند: متغیرهای مواد که در ارتباط با خصوصیات پلیمر و حلال می باشند و متغیرهای فرایند که وابسته به انتخاب تجهیزات و پارامترهای فرایند می باشند. نمای ساده ای از تاثیر این متغیرها در شکل ۷-۱ آمده است. بهرحال چون این متغیرها بهم وابسته هستند، تغییر کوچکی در هر کدام از آنها می تواند بطور قابل توجهی به دیگر متغیرها ضربه بزند و به طرز چشمگیری به کیفیت نانولیف صدمه بزند.



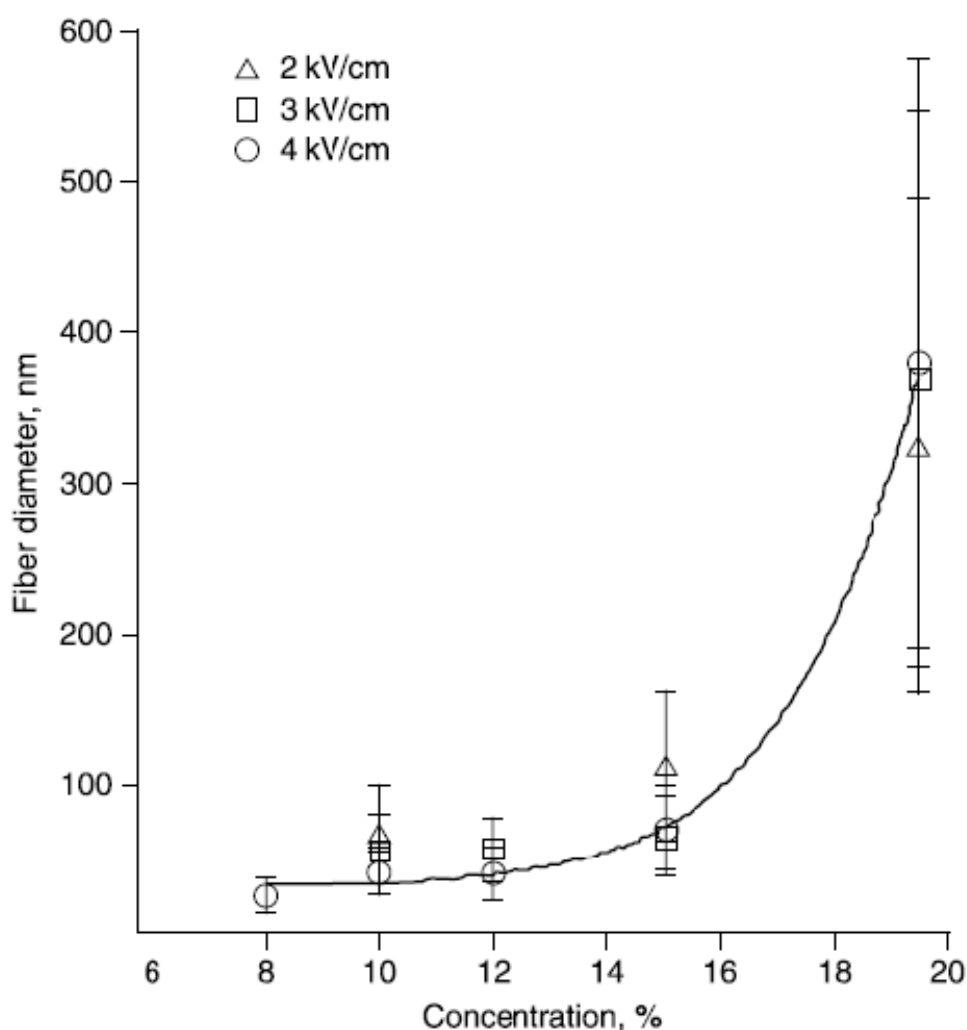
شکل "۷-۱" متغیرهای مواد و فرایند در الکتروریسی [۴]

۱-۴-۱-۱ - محلول پلیمر

۱-۴-۱-۱-۱ - اثر غلظت

در غلظت هایی که اجازه درگیری های زنجیری کافی را می دهد، نانوالیاف یکنواخت مداوم می توانند در یک میدان الکتریکی قوی از محلول پلیمر رسییده شوند. غلظت پلیمر در محلول اغلب امکان الکتروریسی را معین می کند و اثر برجسته

ای روی قطر و مرفولوژی لیف دارد. غلظت های بیشتر عموماً منجر به نانوالیاف با قطر متوسط بیشتر می شود ولی رابطه کمی بین غلظت محلول و قطر متغیر می باشد. فاکتورهایی نظیر کیفیت حلال، شرایط ریسندگی و دما نیز بطور واضح در تعیین قطر لیف نقش دارند. عموماً ارتباط بین غلظت و قطر در محدوده مشخصی از میدان الکتریکی باید در نظر گرفته شود. این امر در شکل ۸-۱ که از الکتروریسی ابریشم در محلول اسید فرمیک (Sukigara و همکاران) [۴] بدست آمده است نشان داده شده است. اکثر مقالات علمی با این نکته موافقتند که با افزایش غلظت پلیمر قطر نانولیف افزایش می یابد [۴]. برای نمونه در الکتروریسی محلول آبی پلی اتیلن اکسید، وابستگی خطی لگاریتم قطر در برابر لگاریتم غلظت با گرادیان ۰/۵ توسط Dietzel و همکارانش [۴] گزارش شده است.



شکل "۸-۱" وابستگی بین قطر و غلظت در مقادیر مختلف میدان الکتریکی در الکتروریسی PEO [۴]

ویسکوزیته محلول نیز به عنوان عامل مهمی در تعیین قطر لیف شناخته شده است. اگرچه ویسکوزیته محلول عمدتاً توسط تغییر غلظت پلیمر تنظیم می شود، تغییر ترکیب حلال در غلظت ثابت پلیمر نیز برای این منظور استفاده می شود.

بطور مثال، ویسکوزیته محلول پلی استایرن ۱۳ درصد وزنی می تواند با تغییر ترکیب سیستم دوتایی حلال (DMF و THF) از ۴۲ سانتی پواز به ۴۸ سانتی پواز تغییر کند (Lee و همکاران) [۴].

محلول های با محتوای جامد بالا نه تنها مانع فرایند ازدیاد طول لیف می شوند که منجر به نانوالیاف نسبتاً ضخیم تر می شود، بلکه باعث سخت شدن پمپ کردن پلیمر به دلیل ویسکوزیته بالا می شوند. نانوالیافی که از اینچنین محلول هایی ریسیده می شوند ظاهر نایکخواخت داشته و تمایل دارند در مساحت نسبتاً کوچکتی از صفحه کلکتور جمع شوند [۴].

یک ایده نو برای کاهش ویسکوزیته محلول استفاده از لرزش با فرکانس پایین محلول در طول الکتروریسی است. این ارتعاش سبب تسهیل آزادسازی موقت زنجیرهای پلیمری از طریق در هم گسستن برهم کنش های وان در والس بین آنها و در نهایت کاهش ویسکوزیته محلول می شود. کاهش ویسکوزیته به صورت نمایی در محدوده اعمال فرکانس صورت می گیرد. در غلظت های بالا، محلول ها فقط با کمک ارتعاش قابل الکتروریسی هستند. مزیت دیگر این تکنیک استفاده از آن در الکتروریسی مواد لخته شده و سوسپانسیون هاست که در غیر اینصورت قابل الکتروریسی نیستند [۴].

۱-۱-۴-۲- سیستم حلال

انتخاب حلال (جدول ۱-۳) در وهله اول موارد زیر را تعیین می کند:

- صورت بندی^۵ زنجیرهای پلیمری حل شده
- تسهیل شارژ جت ریسندگی
- چسبندگی محلول در اثر نیروی کشش سطحی
- نرخ انجماد جت حین تبخیر حلال.

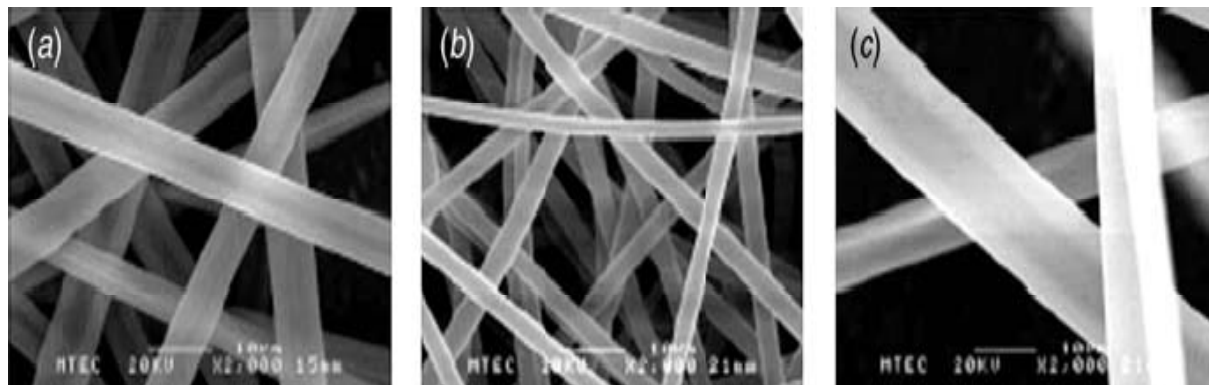
چیزی که الکتروریسی زنجیرهای پلیمری را ممکن می سازد، درگیری زنجیرهای نسبتاً آرایش یافته است. حلال ها منجر به ایجاد صورتبندی باز در زنجیرهای پلیمری می شوند و نیز محلول های با محتوای جامد بالا برای الکتروریسی مناسب تر هستند.

اثر چشمگیر حلال روی قابلیت الکتروریسی در مطالعه ای که روی ۱۸ حلال برای پلی استایرن (وزن مولکولی ۱۱۹۰۰۰) شده است بخوبی مشخص گردیده است [۴] (شکل ۱-۹). همه این حلال ها بجز یکی پلی استایرن را حل کردند ولی فقط چهار تا از آنها (DMF, MEK, THF, DCE) محلول های قابل الکتروریسی ایجاد کردند. گشتاور دوقطبی و رسانایی محلول بعنوان خاصیت کلیدی برای قابلیت الکتروریسی شناخته شده اند. قطر متوسط نانولیف که از الکتروریسی بدست می آید در بسیاری موارد با نوع حلالی که استفاده می شود تغییر می کند و الیاف ظریف تر با حلال هایی که ثابت دی الکترونیک بالاتر دارند حاصل می شوند.

⁵ Conformation

جدول "۱-۳" اطلاعات حلال های معمول در الکتروریسی پلیمرها [۴]

| حلال | دانسیتته (gr/cm ³) | نقطه جوش (°C) | ثابت دی الکتریک | کشش سطحی (mN/m) | ویسکوزیته (mPa.s) |
|--------------|--------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| استون | ۰/۷۹۰ | ۵۶ | ۲۰/۷ | ۲۳/۴۶ | ۰/۳۲۴ |
| تری کلرومتان | ۱/۴۸۳ | ۶۲ | ۴/۸۱ | ۲۶/۶۷ | ۰/۵۶۸ |
| THF | ۰/۸۸۹ | ۶۶ | ۷/۶ | ۲۳/۹۷ | ۰/۴۶۸ |
| سیکلوهگزان | ۰/۷۷۹ | ۸۱ | ۲/۰۲ | ۲۴/۶۵ | ۰/۹۷۹ |
| آب | ۰/۹۹۸ | ۱۰۰ | ۷۸/۵ | ۷۱/۹۹ | ۱ |
| تولوئن | ۰/۸۶۷ | ۱۱۱ | ۲/۳۸ | ۲۷/۹۳ | ۰/۵۹ |
| DMF | ۰/۹۴۴ | ۱۵۳ | ۳۶/۷ | - | ۰/۹۲ |
| اسید فرمیک | ۱/۲۱۳ | ۱۰۱ | ۵۸/۵ | ۳۷/۷ | ۱/۸ |
| اتانول | ۰/۷۸۵ | ۷۸ | ۲۴/۶ | ۲۲/۰ | ۱/۱ |
| اسید استیک | ۱/۰۵۰ | ۱۱۸ | ۶/۱۹ | ۲۶/۹ | ۱/۱ |



شکل "۱-۹" تصویر SEM نانوالیاف پلی استایرن با حلال های (a) ۱،۲-دی کلرو اتان، (b) DMF، و (c) اتیل استات [۴] Shenoy و همکارانش [۴] در مورد قابلیت الکتروریسی پلی وینیل الکل و پلی وینیل استات، وابستگی شدیدی به نوع حلال مشاهده کردند که در اثر اختلاف در انعقاد بازگشت پذیر گرمایی حلال های مختلف گزارش شده است. مطالعات انجام شده در مورد کیفیت نانوالیاف تولید شده با حلال های مختلف توسط پژوهشگران مختلف، عموماً چهار خاصیت کلیدی حلال ها را که در الکتروریسی مهم می باشند مشخص می کند:

- رسانایی
- کشش سطحی

- خواص دی الکتریک

- فراریت.

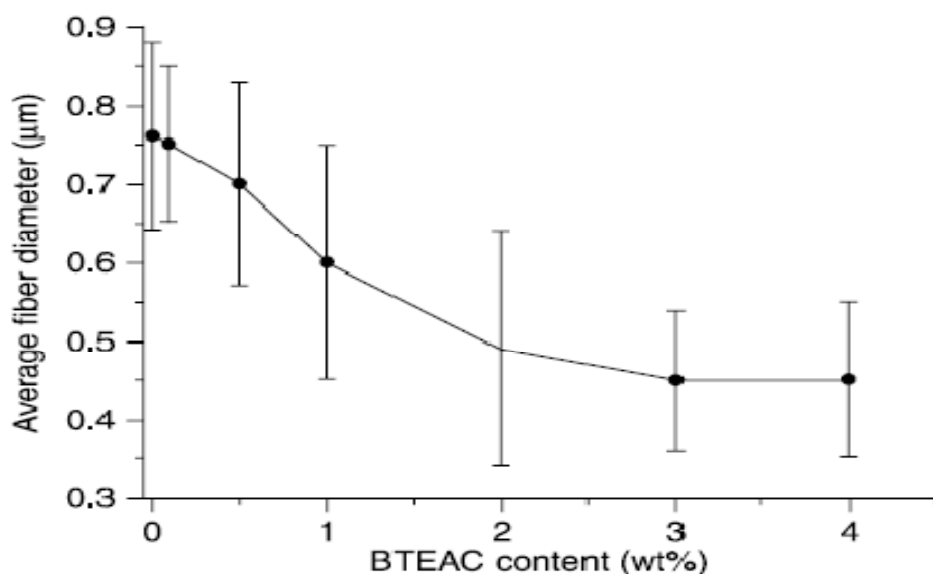
اگرچه تلاش های زیادی برای مدل سازی اثر حلال در الکتروریسی انجام شده است، انتخاب یک سیستم حلال مناسب کار پیچیده ای است و بجز راهبردهای کلی، انتخاب عمدتاً بر مبنای آزمون و خطا می باشد. نه تنها هرکدام از خصوصیت های حلال یک اثر مستقیم روی قابلیت الکتروریسی و کیفیت نانولیف دارد، بلکه این خواص را نمی توان بصورت مستقل به منظور بهینه سازی تغییر داد. تغییر هرکدام از خواص حلال توسط یک ماده افزودنی همراه با ثابت نگه داشتن سایر خواص کار مشکلی است چون اغلب مواد افزودنی بطور همزمان چند خاصیت را تحت تاثیر قرار می دهند. برای مثال، افزودن الکل برای تغییر کشش سطحی سیستم پلی اتیلن اکسید/ آب، ویسکوزیته و رسانایی را نیز به همان اندازه تغییر می دهد [۴].

۱-۱-۴-۱-۳- رسانایی

فرایند الکتروریسی اساساً نیازمند انتقال شارژ الکتریکی از الکتروود به قطره ریسندگی در انتهای روزنه می باشد. بنابراین یک حداقل رسانایی الکتریکی در محلول برای الکتروریسی ضروری می باشد و محلول های فاقد رسانایی نمی توانند الکتروریسی شوند. حلال هایی که عمدتاً در الکتروریسی استفاده می شوند رسانایی به مراتب کمتر از آب مقطر دارند؛ مثلاً دی کلرو متان رسانایی ۰/۰۳ میلی زیمنس بر متر دارد. با حل شدن پلیمر در حلال، رسانایی محلول در اثر فراهم شدن قطعات یونی رسانا (عمدتاً از ناخالصی ها و افزودنی ها) نسبت به پلیمر افزایش می یابد. با افزایش غلظت پلیمر در محلول، رسانایی الکتریکی آن ممکن است کاهش یابد. در جاییکه خود پلیمر مانند پلی الکتروولیت ها کارکردهای یونی داشته باشد، رسانایی محلول بیشتر خواهد بود (نسبت به پلیمر شارژ نشده) و بطور محسوس وابسته به غلظت خواهد بود.

رسانایی الکتریکی که توسط قطعات یونی در محلول ایجاد می شود ممکن است برای الکتروریسی الیاف مداوم یکنواخت با برخی سیستم های پلیمر/ حلال کافی نباشد. در این موارد باید از افزودنی با غلظت بسیار پایین برای افزایش رسانایی استفاده کرد. این افزودنی ها می توانند نمک های غیر آلی مثل کلرید سدیم یا ترکیبات یونی آلی نظیر پیریدینیوم فرمات، پالادیوم دی استات و تری آلکیل بنزیل آمونیوم کلراید باشند. افزودن ذرات یونی به محلول امکان ایجاد چگالی بار سطحی نسبتاً بیشتر روی جت و در نتیجه بهبود ازدیاد طول لیف در مرحله حرکت مارپیچی^۶ را فراهم می آورد. اندازه یونی ذرات رسانا میزان تحرک آنها را به همان اندازه چگالی بار تحت تاثیر قرار می دهد. رسانایی محلول های پلیمری همچنین از طریق استفاده از مخلوط حلال ها می تواند تغییر کند. محلول های با رسانایی بیشتر منجر به نانوالیاف با قطر متوسط کمتر می شوند. شکل ۱-۱۰ اثر افزودنی های آلی روی قطر کولپلیمر پلی لاکتید-کو-گلایکولید در محلول تری کلرو متان را نشان می دهد.

⁶ Whipping



شکل "۱-۱۰" تغییر قطر متوسط نانولیف PLGA در محلول CHCl_3 در اثر افزایش بنزین تری اتیل آمونیوم کلراید [۴] افزودنی های یونی نمی توانند درگیری های زنجیر را افزایش دهند، ولی بار الکتریکی سطحی را بالا می برند. یک تفسیر ساده از مشاهدات دخالت دو نیرو را نشان می دهد: Vq ، انرژی الکتریکی لازم برای منقطع کردن قطره، و γR^2 ، انرژی آزاد سطح قطره (γ کشش سطحی محلول می باشد). بنابراین منطقی است که استدلال کنیم الکترورسی زمانی اتفاق می افتد که $Vq / (\gamma R^2) > 1$. افزودنی های یونی با غلظت پایین در محلول ریسندگی بطور محسوسی Vq را بدون افزایش γ افزایش می دهند که این امر بزرگی نسبت بی بعد ذکر شده را افزایش می دهد و در نهایت منجر به ریسندگی آسان تر در ولتاژهای پایین تر می شود. اثر عکس زمانی دیده می شود که منبع رادیواکتیو در کنار دستگاه الکترورسی قرار داده شود. تشعشعات منبع باعث خنثی شدن شارژ قطره یا جت می شود که این امر Vq را کاهش می دهد (بدون تاثیر بر کشش سطحی) و موجب توقف الکترورسی می شود. هاله بنفش یا تاج خورشیدی نیز به همین شکل موجب مختل شدن الکترورسی می شود. افزایش مقدار Vq در اثر افزایش مقدار افزودنی ها بطور غیر مشخص منفعت زیادی حاصل نمی کند. در رسانایی های بسیار بالا، نگه داشتن شارژ سطحی روی قطره بطور فزاینده ای سخت خواهد شد، و هندسه مشخصه مخروط که توسط جت تشریح می شود نیز به همان مقدار تحت تاثیر قرار می گیرد. در پژوهشی که توسط Krupa و Jaworek [۴] انجام شده، افزودن CaCl_2 به محلول آبی پلی اتیلن اکسید، جت ریسندگی را از حالت ساده مخروط/جت به حالت چند جتی^۷ تغییر می دهد، و محلول های با رسانایی بیشتر از ۵ میلی زیمنس بر سانتیمتر اصلاً قابل الکترورسی نیستند.

اثر رسانایی اغلب قابل مجزا و کمی شدن نیست. تغییر ترکیب حلال معمولاً کشش سطحی و ثابت دی الکتریک را تغییر می دهد و تغییرات حاصل از آن در رفتار الکترورسی نمی توانند بطور منحصر بفرد به رسانایی نسبت داده شوند. Bognitzki و همکارانش [۴] نشان دادند که افزودن ۱/۵-۰/۵ درصد از تری اتیل بنزین آمونیوم کلراید به محلول ۵ درصد وزنی PLA در

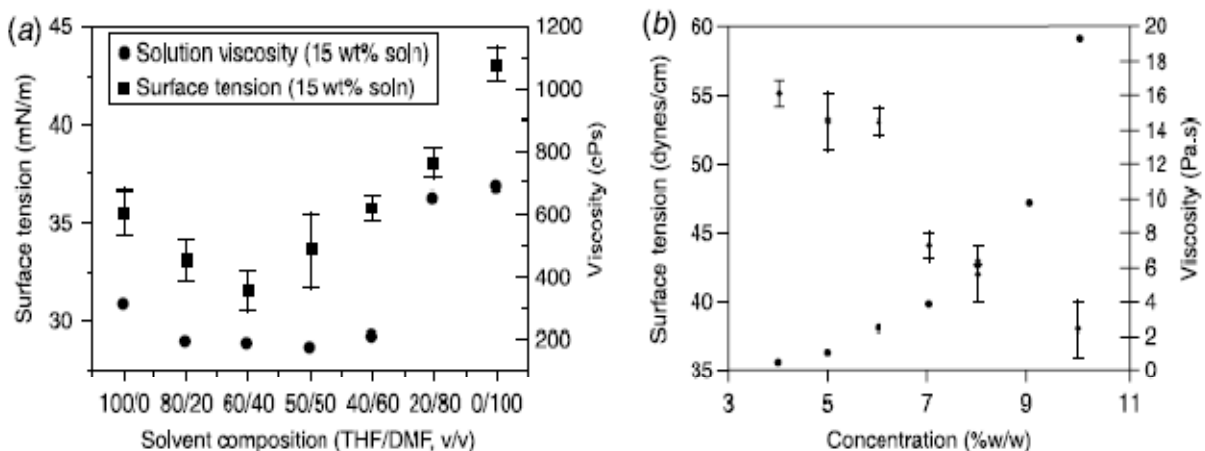
⁷ Multijet

CH₂Cl₂ منجر به نانوالیاف ظریف تر می شود. در عمل الکتروریسی، هدف حصول نانوالیاف بدون عیب می باشد و صرفنظر از مکانیزم درگیر، استفاده از افزودنی های یونی و مخلوط های حلال اغلب منتج به بهبود مرفولوژی لیف می شود [۴].

۱-۱-۴-۱-۴- کشش سطحی

کشش سطحی اولین نیرو در برابر دفع کولنی است و از نقش آن در الکتروریسی نمی توان گذشت. در منطقه ناپایداری جت که از دیاد طول لیف را به دست می دهد، نیروهای الکترواستاتیکی با کشش سطحی روبرو می شوند. این یک تعادل بین نیروی چسبندگی کشش سطحی و دفع الکترواستاتیکی سطح (برای مثال $Vq / \gamma R^2$) که انحنای خمش جت در مرحله حرکت مارپیچی را تعیین می کند می باشد. همچنین تغییر کشش سطحی محلول می تواند تشکیل دانه را در الکتروریسی تهییج کند. اغلب کشش سطحی و ویسکوزیته محلول بازه ای را تعیین می کنند که از میان ترکیب پلیمر / حلال، الکتروریسی در آن بازه انجام می شود. با افزایش کشش سطحی محلول ریسندگی، حداقل ولتاژ لازم برای الکتروریسی نیز افزایش (البته نه لزوماً خطی) می یابد. در معادله تیلور ولتاژ بحرانی برای شروع تشکیل جت، V_c ، متناسب با $\gamma^{1/2}$ ذکر شده است که نشان می دهد هنگامیکه γ محلول کم شود، الکتروریسی در ولتاژهای پایین تری امکان پذیر است. اگر تمام فاکتورهای دیگر ثابت باشند، کشش سطحی کمتر، خاصیت مطلوب یک حلال است. کشش سطحی محلول ها با غلظت تغییر می کند، همانگونه که با تغییر ماهیت شیمیایی پلیمر تغییر می کند. کشش سطحی به دما وابسته است و در اثر وجود میدان الکتریکی تحت تاثیر قرار می گیرد که این باعث می شود یکی از پیچیده ترین فاکتورها در تعیین کمی و کیفی مدل الکتروریسی باشد.

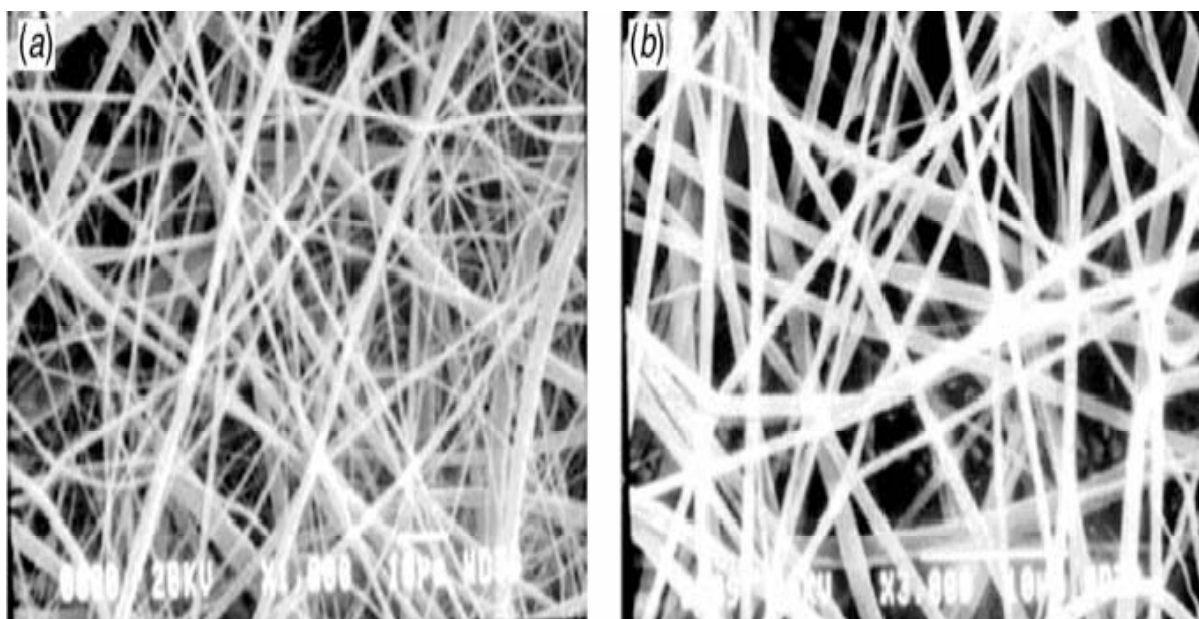
کشش سطحی محلول پلیمر می تواند در اثر انتخاب صحیح حلال کنترل شود. کشش سطحی های بسیار متفاوتی از محلول پلی وینیل کلراید با غلظت ثابت در مخلوط DMF / THF در شکل ۱۱-۱a نشان داده شده است. البته افزایش ویسکوزیته در غلظت ثابت نیز اجتناب ناپذیر است. عموماً افزایش غلظت پلیمر باعث کاهش کشش سطحی محلول می شود که در مورد سیستم پلی اتیلن اکسید/ آب در شکل ۱۱-۱b آمده است.



شکل "۱۱-۱" (a) اثر ترکیب حلال روی کشش سطحی محلول های PVC در غلظت ثابت پلیمر، (b) اثر غلظت PEO در

آب روی کشش سطحی محلول [۴].

مشابه رسانایی الکتریکی، افزودنی های با غلظت کم ممکن است برای تغییر کشش سطحی محلول ها استفاده شوند. سطح فعال ها در غلظت بسیار پایین بطور چشمگیری می توانند کشش سطحی محلول ها را کاهش دهند و الکترورسی را تسهیل کنند. برای مثال تری اتیل بنزیل آمونیوم کلراید (TEBAC) و Aliphatic PPO-PEO ether (AEO10) برای بهبود کیفیت نانوالیاف PLLA که از محلول $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Aceton}$ الکترورسی شده است، استفاده شده اند [۴]. شکل ۱-۱۲ که تصاویر SEM این نانوالیاف را در حالت با سطح فعال و بی سطح فعال مقایسه می کند اثر این فاکتور کلیدی روی قطر نانوالیاف را نشان می دهد. از آنجا که از سطح فعال غیر یونی در اینجا استفاده شده بود تغییری در رسانایی ایجاد نشده است [۴].



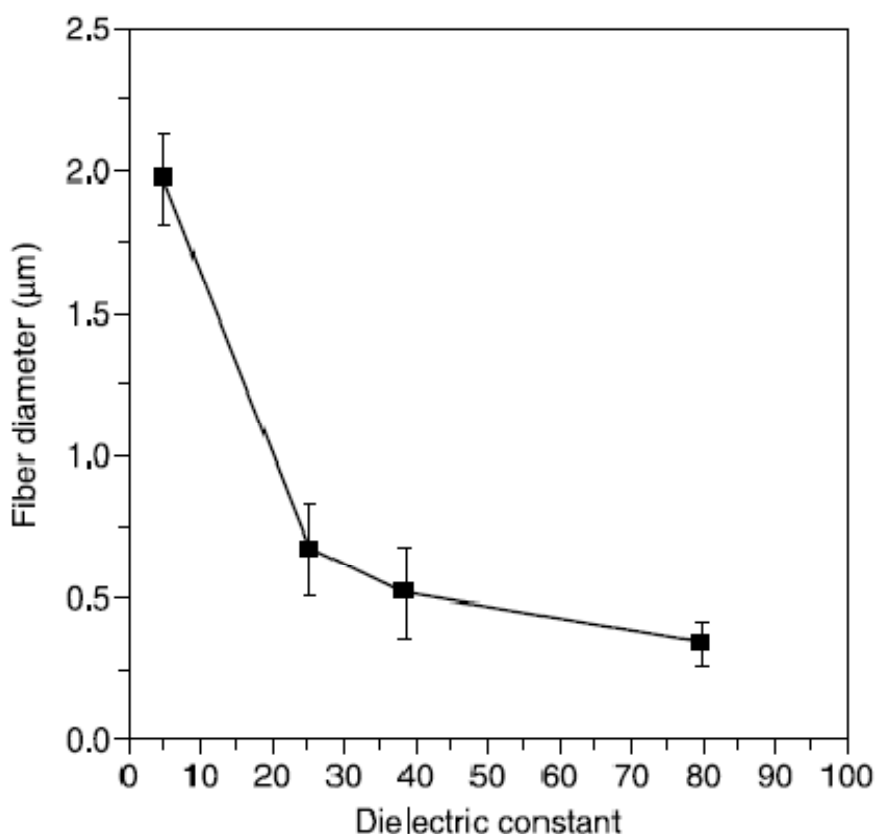
شکل ۱-۱۲ " اثر افزودن ۵٪ وزنی سطح فعال روی مرفولوژی نانولیف PLLA از محلول $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Acetone}$ (2:1): (a) بدون سطح فعال، (b) با سطح فعال غیر یونی [۴].

۱-۱-۴-۱-۵- ثابت دی الکتریک ϵ

ثابت دی الکتریک یک ماده معیاری از میزان متمرکز کردن خطوط الکترواستاتیک شار هنگام قرار گرفتن در یک میدان الکتریکی می باشد. بطور محسوس این ثابت میزان نگه داشتن شارژ الکتریکی توسط حلال می باشد. در محلول های دارای ثابت دی الکتریک بالا، چگالی شارژ سطحی جت بصورت یکنواخت تری پراکنده می شود. این امر منجر به کیفیت بالای نانولیف و قابلیت بالای تولید در طول الکترورسی می شود.

حلال های دارای ثابت دی الکتریک بالاتر منجر به تولید نانوالیافی با قطر متوسط کمتر می شوند. شکل ۱-۱۳ ارتباط

بین ثابت دی الکتریک و قطر متوسط را برای سیستم الکترورسی PEO در حلال های مختلف نشان می دهد.



شکل "۱-۱۳" ارتباط بین قطر متوسط لیف و ثابت دی الکتریک حلال برای نانوالیاف PEO [۴]

Dong و همکارانش [۴] یک ارتباط کیفی بین ثابت دی الکتریک حلال و کیفیت نانوالیاف الکتروریسی شده PMMA

(در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم بر میلی لیتر) یافتند (جدول ۱-۴)، که میزان اثر بخشی حلال های دارای ثابت دی الکتریک بالا را نشان می دهد. البته در مقایسه های اینچنینی باید توجه داشت که تغییر حلال نه تنها ثابت دی الکتریک، بلکه رسانایی،

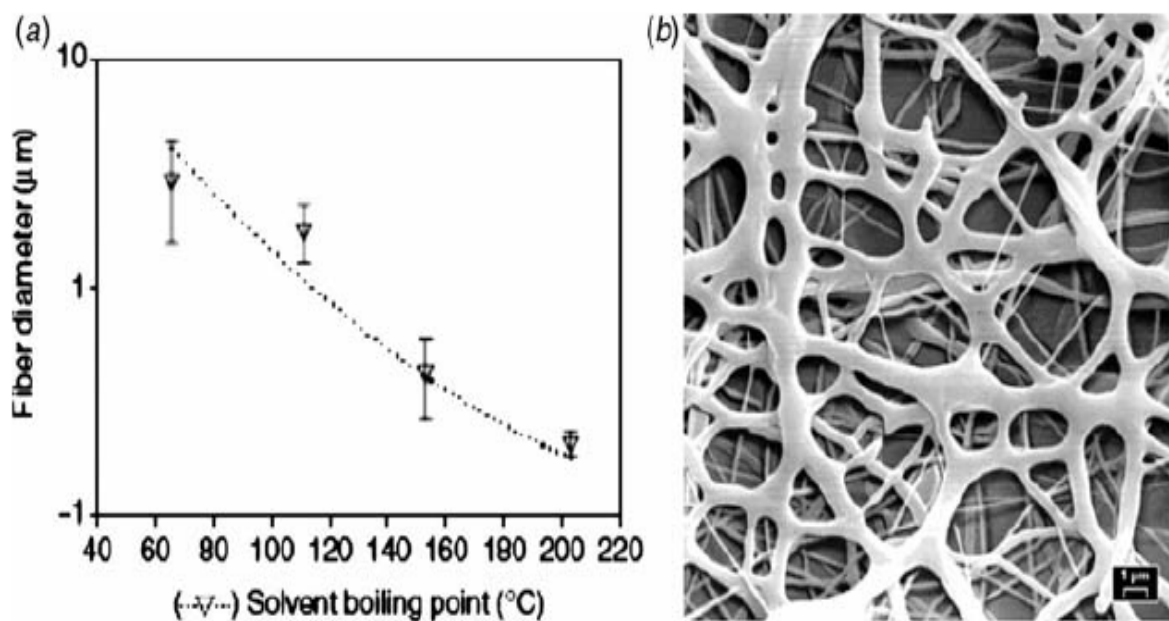
کشش سطحی و شکل بندی زنجیرهای پلیمری در محلول را نیز تحت تاثیر قرار می دهد [۴].

جدول "۱-۴" اثر ثابت دی الکتریک حلال روی الکتروریسی PMMA [۴]

| مرفولوژی | قطر متوسط (nm) | ثابت دی الکتریک | حلال |
|---------------------------|----------------|-----------------|------------------------|
| بدون جت | - | ۲/۳۸ | تولوئن |
| دانه همراه با الیاف ناچیز | - | ۴/۸۱ | تری کلرومتان |
| الیاف همراه با دانه | ۶۲۰ | - | CHCl ₃ /DMF |
| الیاف همراه با دانه | ۲۴۹۰ | ۷/۵۲ | THF |
| الیاف | ۷۷۰ | - | THF/DMF |
| الیاف ظریف | ۵۳۰ | ۳۸/۲ | DMF |
| الیاف ظریف | ۲۸۰ | ۵۱/۱ | اسید فرمیک |

بطور مطلق تبخیر حلال از جت است که منجر به ایجاد نانولیف پلیمری جامد روی صفحه کلکتور می شود. بطور ایده ال تمام اثرات حلال باید تا زمانی که نانولیف به کلکتور می رسد از آن جدا شود. در غیر اینصورت، الیف مرطوب ممکن است به هم آمیخته شوند و یک حصیر مخلوط یا مشبک مانند آنچه در شکل ۱۴-۱b نشان داده شده است بوجود بیاورند. بعضی اوقات نانوالیاف روبان مانند مسطحی از نانولیف کامل خشک نشده مملو از سیال بدست می آید که در اثر تبخیر آهسته حلال و در هم پیچیدن تیوب ها می باشد. استفاده از حلال های فرار از این مشکل جلوگیری می کند. البته استفاده از حلال های خیلی فرار ممکن است باعث شود تا محلول در نوک سوزن یا لوله موئین خشک شود و از جریان یافتن آن جلوگیری شود.

قطرهای کمتر لیف در الکتروریسی از ازدیاد طول جت نتیجه می شوند و این مهم است که حداقل ویسکوزیته ازدیاد طول جت در این مرحله باید تحت مراقبت باشد. لزوماً زمان آسودگی زنجیرهای پلیمری در محلول باید با نرخ تغییر شکل طولی در اثر ناپایداری تطبیق یابد. خشک شدن خیلی سریع می تواند از ایجاد نانوالیاف با قطر کمتر جلوگیری کند. در الکتروریسی پلی استایرن از حلال های مختلف، گزارش شده است که قطر متوسط لیف با افزایش نقطه جوش حلال کاهش می یابد، که در شکل ۱۴-۱a آمده است. نرخ خشک شدن در وهله اول توسط فشار بخار حلال و درجه ناپایداری حرکت مارپیچی معین می شود که مورد آخر در رابطه با سرعتی است که نسبت مساحت جانبی به حجم نانولیف در طول الکتروریسی افزایش پیدا می کند. در فاصله هوایی معین شده، نرخ خشک شدن به دمای محیط ریسندگی نیز وابسته است که این مورد ممکن است موجب کنترل های مستقل دیگری روی قطر لیف شود.



شکل "۱-۱۴" (a) ارتباط بین نقطه جوش حلال و قطر متوسط لیف در الکتروریسی PS با حلال های متفاوت، (b) دانه

بندی مشبک از الیف مرطوب در هم آمیخته روی کلکتور، محلول PCL در CH_3Cl [۴].

فراریت حلال همچنين روی سینتیک جدایی فاز و در نتیجه روی مرفولوژی لیف الکتروریسی شده نیز تاثیرگذار است. فراریت بیشتر زمان کافی برای سفت شدن فاز را فراهم نمی کند. خواص دی الکتریک به اندازه کشش سطحی این حلال ها بسیار متفاوت هستند و مرفولوژی را تحت تاثیر قرار می دهند. فشار بخار حلال نیز نقش مهمی در ایجاد خواص سطحی نظیر تخلخل دارد [۴].

۱-۱-۴-۲- محیط

۱-۱-۴-۲-۱- رطوبت

در رطوبت های بالا احتمال دارد که رطوبت بصورت ذرات آب روی سطح لیف بنشینند. در نتیجه این امر روی مرفولوژی لیف بویژه در مورد پلیمرهایی که در حلال های فرار حل شده اند تاثیر می گذارد. در آزمایشی که توسط Casper و همکارانش [۱] روی پلی سولفون حل شده در تتراهیدروفوران انجام شده است مشاهده شده است که در رطوبت های کمتر از ۵۰٪ سطح لیف هموار و یکنواخت است. اما افزایش رطوبت حین الکتروریسی باعث ایجاد حفرات دایروی روی سطح لیف می شود. اندازه و عمق این حفرات نیز با افزایش رطوبت افزایش می یابد. البته پس از یک میزان رطوبت معین، عمق، قطر و تعداد حفرات به حد اشباع می رسد.

رطوبت محیط سرعت تبخیر حلال از محلول را نیز تعیین می کند. در رطوبت های خیلی کم، یک حلال فرار خیلی سریع بخار می شود. تبخیر حلال ممکن است از جدایی آن از نوک سوزن سریع تر شود. در نتیجه فرایند الکتروریسی لحظاتی بیشتر، تا زمانی که نوک سوزن مسدود شود، به طول نمی انجامد. مورد دیگر اینکه رطوبت بالا می تواند به تخلیه بار نانوالیاف الکتروریسی شده کمک کند [۱].

۱-۱-۴-۲-۱- نوع اتمسفر

گازهای مختلف رفتار متفاوتی تحت میدان الکترواستاتیکی قوی از خود نشان می دهند. برای مثال هلیوم در این میدان قوی تخریب می شود و الکتروریسی امکان پذیر نخواهد بود [۱]. اکثر اطلاعاتی که در مورد الکتروریسی بدست آمده است در محیط هوا بوده است، ولی بهتر این است که محیط گازی محل ریسندگی کنترل شود. نرخ خشک شدن جت ناپایدار قطر نهایی نانولیف را کنترل می کند. Larsen و همکارانش [۴] با استفاده از محیط نیتروژن توانستند نرخ خشک شدن را به تاخیر بیاورند و از این طریق قادر به کنترل مرفولوژی لیف گردیدند.

دلیل مهمتر دیگر برای کنترل محیط حداقل نمودن پتانسیل نشت بار روی جت به محیط اطراف می باشد. نوع گازی که بکار برده می شود می تواند موجب تقویت یا تضعیف فرایند الکتروریسی شود؛ برای مثال با یک لوله موئین که شارژ مثبت شده است، استفاده از یک محیط گازی غنی از الکترون نظیر زنون باعث ایجاد مانع و جلوگیری از فرایند می شود. در یکی از ثبت اختراع های جدید پیشنهاد به استفاده از محیط گازهای بسیار الکترونگاتیو (نظیر دی اکسید کربن یا فرئون ها)، که به صورت

هم محور به منظور کاهش افت بار از سطح آن به جت رسانده شود شده است. این حفظ شارژ سطحی کیفیت نانولیف را بهبود می بخشد و تحت برخی از شرایط عمل ممکن است حتی قابلیت الکترورسی را نیز تعیین کند. جریان هوا یا گاز با فشار بالا که به صورت هم محور به اطراف سوزن رسانده می شود ممکن است به عنوان یک نیروی کششی برای ازدیاد طول جت نیز استفاده شود. زمانیکه این نیروی کششی نسبت به نیروی الکترواستاتیک در ازدیاد طول جت تعیین کننده باشد، فرایند یک ریسندگی الکترواستاتیکی کمی می باشد و به الکترووزش^۸ ارجاع داده می شود. البته برای اینکه این امر بطور عملی در ازدیاد طول جت سهیم شود باید سرعت جریان هوا یا گاز با سرعت جت مطابق باشد که رسیدن به این امر حتی در تجربیات آزمایشگاهی نیز مشکل می باشد [۴].

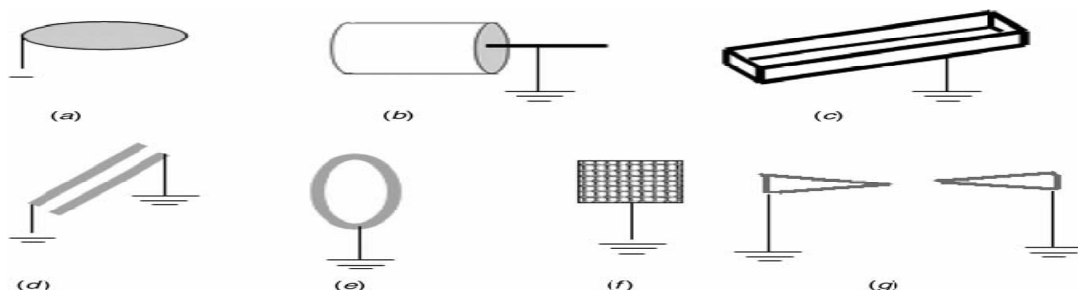
۱-۱-۴-۲-۳- فشار

عموماً، کاهش فشار اطراف جت الکترورسی باعث بهبود فرایند نمی شود. هنگامیکه فشار کمتر از فشار اتمسفر باشد، محلول پلیمر درون سرنگ تمایل بیشتری برای جریان یافتن به بیرون سرنگ دارد و این منجر به شروع ناپایداری جت خواهد شد. وقتی فشار کاهش یابد، حباب برآوردن محلول در نوک سوزن سریع می شود. در فشار خیلی کم، بدلیل دشارژ مستقیم بار الکتریکی، الکترورسی امکان پذیر نخواهد بود [۱].

۱-۱-۴-۳- کلکتور

۱-۱-۴-۳-۱- هندسه کلکتور

ساده ترین و پرکاربردترین کلکتوری که در الکترورسی های آزمایشگاهی گزارش شده است صفحه فلزی ثابت یا یک ورقه ثابت شده در یک فاصله مشخص از نوک سوزن می باشد. از آنجا که کلکتور به زمین متصل است باقیمانده شارژ الیف نوریس سریعاً تخلیه می شود و به الیف اجازه می دهد تا بصورت یک حصیر با چگالی سطحی بالا جمع شوند. کلکتور متحرک امکان کنترل در چگالی سطحی را فراهم می کند. شکل ۱-۱۵ هندسه های معمول که در تحقیقات اخیر از آنها استفاده شده است را نشان می دهد.



شکل "۱-۱۵" انواع مختلف کلکتور: (a) صفحه مسطح، (b) استوانه دوار (پوکه ای)، (c) قاب مستطیلی، (d) آرایش جفت

الکترودی، (e) الکترو حلقه ای، (f) الکترود غربالی، (g) جفت الکترود مخروطی [۴].

⁸ Electroblowing