

تولید میکروصفحه‌های پلیمری با سامانه ریسندگی الکترومرکزگریزی

Fabricating the Polymeric Micro-Platelets via Electro-Centrifuge Spinning System

افسانه ولی‌پوری*، سپیده فدایی، راضیه فرهادی، مهران افراشی، سید عبدالکریم حسینی راوندی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

چکیده

ذرات پلیمری در حوزه‌های مختلف علم نظیر شیمی، زیست‌شناسی و فیزیک کاربرد دارند و در پی آن نیاز به پوشش‌دهی سطوح مختلف به‌وسیله این ذرات برای دستیابی به فیلم نازک در بسیاری از کاربردها وجود دارد. روش‌های متعددی برای تولید میکروذرات تا کنون ارائه شده است. اما، اکثراً عیوبی از قبیل بازده محصورسازی کم یا دشواری در جداسازی ذرات از فاز آبی دارند. در این مطالعه، برای اولین بار سعی بر تولید میکروذرات صفحه‌ای و ایجاد فیلم نازک با روش ریسندگی الکترومرکزگریزی، به‌عنوان روشی مقرون به‌صرفه با سرعت تولید زیاد شده است. اثر عواملی نظیر غلظت، ولتاژ، نیروی مرکزگریز بر شکل و ابعاد میکروصفحه‌های پلی‌کاپرولاکتون بررسی شد. در این راستا، از غلظت‌های ۳ و ۵٪ وزنی از محلول پلی‌کاپرولاکتون در حلال دی‌کلرومتان استفاده شد. محلول‌ها با غلظت‌های متفاوت با استفاده از سامانه ریسندگی الکترومرکزگریزی تحت فرایند تولید میکروصفحه‌ها قرار گرفتند. برای بررسی اثر ولتاژ و نیروی مرکزگریز بر قطر ذرات، ذرات پلی‌کاپرولاکتون با ولتاژهای ۱۵، ۱۸، ۲۱ kV و سرعت‌های چرخش ۱۷۴۰ و ۳۱۹۰ rpm تولید شدند. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت محلول پلیمری، با ثابت‌بودن ولتاژ و سرعت چرخش، قطر میکروصفحه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، با ثابت نگه‌داشتن غلظت محلول و نیز سرعت چرخش سامانه ریسندگی، افزایش ولتاژ به کاهش قطر میکروصفحه‌ها منجر شده است. همچنین، در غلظت و ولتاژ ثابت، قطر میکروصفحه‌ها با افزایش سرعت چرخش و در نتیجه افزایش نیروی مرکزگریز، افزایش شایان توجهی می‌یابد. با کاهش غلظت محلول پلیمری، وجود قطره‌های پیرو افزایش می‌یابد که این پدیده به افزایش نایکنواختی قطر میکروصفحه‌ها منجر می‌شود.

مقدمه

ذراتی در محدوده ابعاد $0.1 \mu\text{m}$ تا $100 \mu\text{m}$ در گروه میکروذرات دسته‌بندی می‌شود. انواع میکروذرات تجاری شامل ذرات سرامیکی، شیشه‌ای، پلیمری و فلزی در دسترس هستند [۱]. در این میان ذرات پلیمری با خواص نوری، مغناطیسی و مکانیکی ویژه در حوزه‌های شیمی، زیست‌شناسی و فیزیک کاربرد دارند [۲-۴]. کاربرد میکروذرات و نیز نانوذرات پلیمری در حوزه پزشکی بسیار گسترده است، آن‌ها به‌طور گسترده به‌عنوان حامل‌های رهایش دارو برای کنترل و طولانی‌کردن رهایش عامل

کلمات کلیدی

میکروذرات صفحه‌ای، فیلم نازک، پوشش‌دهی، ریسندگی الکترومرکزگریزی، پلی‌کاپرولاکتون

درمانی به‌کار می‌روند. کنترل رهایش به‌وسیله ساختار، اندازه و ماتریس پلیمری ذرات حاصل می‌شود، به‌طوری که این ذرات بسته به کاربرد می‌توانند صلب، متخلخل و توخالی باشند [۵،۶].

انواع روش‌های تولید میکروذرات عبارت از تبخیر حلال [۷]، خشک‌کردن افشانشی (spray drying) [۸]، افشانش محلول پلیمری از راه نازل بسیار کوچک مانند روش الکتروافشانش [۹،۱۰] و امولسیون‌کردن غشای شیشه‌ای متخلخل Shirasu [۱۱] است. بیشتر این روش‌ها معایبی از جمله بازده محصورسازی کم یا دشواری

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: valipouri@cc.iut.ac.ir

کشش هوا سبب حرکت منحنی وار مسیر جت و اثر مقاومت هوا موجب خمیده شدن جت مایع به طور فزاینده‌ای می‌شود [۴۸،۴۹]. چنین به نظر می‌رسد، روش ریسندگی الکترومرکزگریزی قابلیت تولید میکروذرات را در حجم زیاد دارد. از این رو، هدف این مطالعه امکان‌سنجی تولید ذرات پلیمری و به‌ویژه ایجاد فیلم نازک به وسیله این ذرات با استفاده از روش الکترومرکزگریزی بود. همچنین، اثر عوامل مختلف مانند ولتاژ، غلظت و نیروی مرکزگریز بر قطر این ذرات بررسی شد.

تجربی

سامانه ریسندگی الکترومرکزگریزی

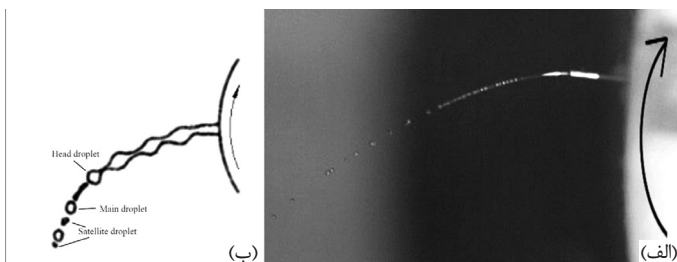
نمایی از دستگاه الکترومرکزگریزی در شکل ۱ نشان داده شده است که بخش‌های مختلف آن به شرح زیر است:
محور اصلی (A)، نگه‌دارنده نازل چرخان (D)، جمع‌کننده استوانه‌ای فلزی با قطر ۲۶/۶ cm و پهنای ۱۰ cm (E)، نوک نازل (C)، سوزن متصل به سرنگ (B) دارای قطر داخلی ۳۰۰ μm ، ضخامت دیواره ۷۰ μm و طولی برابر ۱۸ mm است. برای ایجاد هم‌زمان نیروهای الکتروستاتیک و مرکزگریز از منبع مستقیم با ولتاژ زیاد استفاده می‌شود به طوری که سر منفی آن به جمع‌کننده و سر مثبت آن به نازل متصل باشد. برای جلوگیری از خشک شدن محلول در نوک نازل و انسداد جریان محلول که ناشی از احاطه هوا در نزدیکی نازل است، تنها ۲ mm از نوک سوزن در معرض هوا قرار دارد [۴۵].

تولید ذرات پلیمری پلی‌کاپرولاکتون

برای تولید ذرات پلیمری، ابتدا محلول‌های پلیمری با غلظت‌های ۳ و ۵٪ وزنی از پلی‌کاپرولاکتون ($M_w = 80000$) تهیه شد. بدین ترتیب که مقدار مشخصی از گرانول پلی‌کاپرولاکتون در حلال دی‌کلرومتان حل شد. سپس، به آرامی برای چند ساعت به منظور دستیابی به محلولی همگن و قابل ریسیدن با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. برای بررسی اثر ولتاژ و نیروی مرکزگریز بر قطر ذرات، تولید ذرات پلی‌کاپرولاکتون با ولتاژهای ۱۵، ۱۸ و ۲۱ kV و سرعت‌های چرخش ۱۷۴۰ rpm و ۳۱۹۰ rpm انجام شد.

تعیین خواص

شکل‌شناسی ذرات با میکروسکوپ نوری (DMWB1-223ASC)



شکل ۲- تصاویر (الف) واقعی و (ب) نمادین از شکست جت و ایجاد قطره در سامانه الکترومرکزگریز.

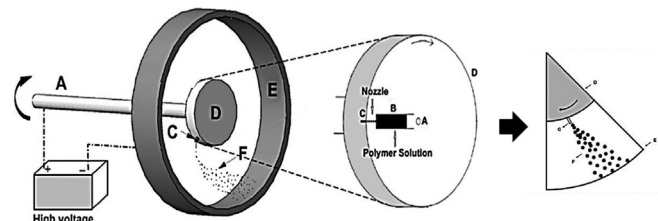
در جداسازی ذرات از فاز آبی دارند. اما در این بین، روش الکتروافشانش به‌طور گسترده در ساخت میکرو و نانوذرات، فیلم‌های نازک، الیاف، الیاف توخالی، رسوب‌دهی خوشه‌های نانوذره‌ای، میکرو و نانوکپسول‌ها و تولید ذرات دارویی استفاده می‌شود [۱۸-۱۲].

اصول روش الکتروافشانش بدین ترتیب است که محلول پلیمری با اعمال ولتاژ الکتریکی باردار شده و تحت نیروهای کولمبی قرار می‌گیرد و در نتیجه ناپایدار می‌شود. در نهایت، زمانی که نیروهای الکتروستاتیکی به تنش سطحی محلول پلیمری غلبه کند، جت سیال به قطره‌های کوچکی می‌شکند و در ادامه با تبخیر حلال به ذرات کوچک‌تری تبدیل می‌شود [۱۹]. لایه‌نشانی الکتروافشانشی (electrospray deposition, ESD) از مهم‌ترین کاربردهای الکتروافشانش است که می‌تواند با تجهیزات ساده شامل منبع تغذیه با ولتاژ زیاد، جمع‌کننده، نازل و پمپ تغذیه محلول پلیمری، فراهم شود [۲۰].

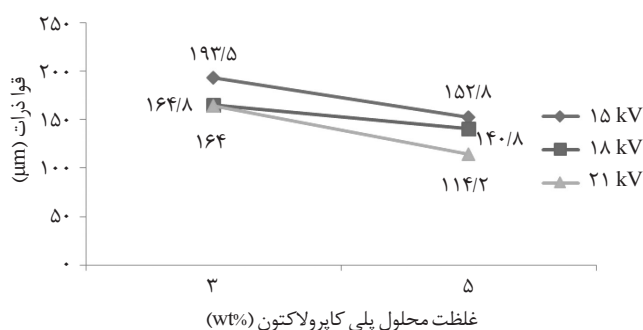
تاکنون، لایه‌نشانی الکتروافشانش برای تولید دیودهای نوری آلی به شکل فیلم نازک [۲۱] و حسگرهای گازی [۲۲]، ایجاد لایه‌های دی‌الکتریک در وسایل الکترونیکی چاپ شده [۲۳]، ایجاد لایه‌های نازک‌روی تجزیه‌کننده‌های نور الکتروشیمیایی آب [۲۴]، ساخت آشکارسازهای نوری [۲۵] و سلول‌های خورشیدی پلیمری به کار گرفته شده است [۲۶،۲۷]. یکی از چالش‌های روش الکتروافشانش که مشابه روش الکتروریسی برای تولید الیاف بوده سرعت تولید کم است. بنابراین پژوهشگران چند روش برای افزایش سرعت تولید نانوالیاف مانند، اصلاح روش تک‌نازلی [۲۸،۲۹]، چندنازلی [۳۷-۲۹]، سامانه‌های بدون نازل [۳۸-۴۳]، روش فیلترهای پلاستیکی [۴۴] و الکترومرکزگریزی [۴۵،۴۶] را ارائه داده‌اند.

در روش الکترومرکزگریزی، هم‌زمان از نیروهای مرکزگریز و نیروهای الکتروستاتیک استفاده می‌شود [۴۵]. پژوهشگران بیان داشتند، اعمال نیروی مرکزگریز به‌طور شایان توجهی موجب افزایش سرعت تولید نانوالیاف می‌شود [۴۵،۴۶].

اعمال نیروی مرکزگریز موجب انتقال محلول پلیمری به سر نازل می‌شود. شایان ذکر است، محلول پلیمری به‌وسیله تنش سطحی حمایت می‌شود و در واقع در برابر نیروی مرکزگریز مقابله می‌کند تا اینکه سرعت چرخش و در نتیجه نیروی مرکزگریز آن قدر افزایش می‌یابد تا بر تنش سطحی محلول غلبه کند و جت سیال از نوک نازل خارج شود. سرعت چرخشی را که بر تنش سطحی غلبه می‌یابد، سرعت بحرانی می‌نامند. جت خارج شده از سر نازل نیروهای مختلفی مانند نیروی مرکزگریز، نیروی کوریولیس (Coriolis force)، آثار گرانرو و کشش (درگ) هوا در کنار نیروهای الکتروستاتیک را تجربه می‌کند [۴۷]. نیروهای کوریولیس و



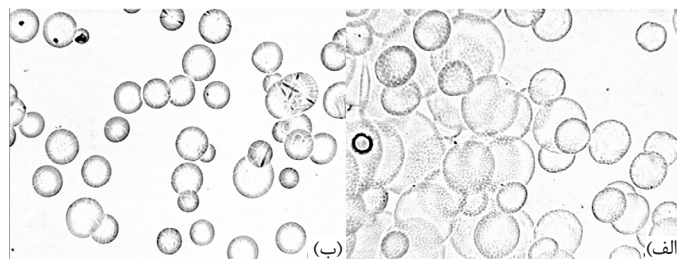
شکل ۱- نمایی از دستگاه الکترومرکزگریزی [۴۵].



شکل ۴ - نمودار قطر ذرات برحسب غلظت محلول پلیمری در سرعت چرخشی ۳۱۹۰ rpm.

پلی کاپرولاکتون تحت ولتاژ و نیروی مرکز گریز ثابت در غلظت‌های ۳ و ۵٪ وزنی تولید شد. تصاویر میکروسکوپ نوری تهیه شده از این نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. میانگین و ضریب تغییرات قطر قطره‌ها در جدول ۱ آمده است.

مطابق شکل ۴، متوسط قطر ذرات با افزایش غلظت کاهش می‌یابد که دلیل این پدیده ناشی از این است که از طرفی با ازدیاد غلظت افزایش مقدار بار الکتریکی حمل شده به وسیله محلول و در نتیجه افزایش نیروهای کولمبی را در پی دارد. از طرف دیگر، به دلیل اینکه شکل ذرات صفحه‌ای است، افزایش غلظت، کاهش پخش شدن ذرات را به همراه دارد. در واقع وقتی غلظت محلول پلیمری کم باشد، درگیری و اصطکاک بین زنجیرهای پلیمری کاهش می‌یابد و در نتیجه گرانشی کاهش می‌یابد. اگر نسبت پلیمر در محلول پلیمری خیلی کم باشد، ذره کره‌ای شکلی که از جت جدا می‌شود، نمی‌تواند شکل خود را حفظ کند و به یک میکروصفحه تبدیل می‌شود [۵۰]. با کاهش غلظت محلول پلیمری، قطره‌ای که به صفحه جمع‌کننده برخورد می‌کند، نسبت به قطره‌ها با غلظت بیشتر به مقدار بیشتری روی صفحه گسترده می‌شود. در واقع با کاهش غلظت، گرانشی کاهش می‌یابد و بنابراین قطره برخورد کرده به راحتی روی صفحه جمع‌کننده گسترده و پخش می‌شود. همچنین با توجه به جدول ۱، ضریب تغییرات (CV٪) قطر میکروصفحه‌ها در غلظت ۳٪ وزنی بیشتر از غلظت ۵٪ وزنی است.



شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ نوری ذرات پلی کاپرولاکتون تولید شده با ولتاژ ۲۱kV، سرعت چرخش ۳۱۹۰ rpm و غلظت (الف) ۳٪ وزنی و (ب) ۵٪ وزنی.

Digital upright microscope ساخت چین و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی Hitachi S-4160 بررسی شد. قطر ذرات از تصاویر گرفته شده و با نرم‌افزار Motic images 2000 اندازه گرفته شد. نتایج با نرم‌افزار Excel و Spss تحلیل آماری شد.

نتایج و بحث

سازوکار ایجاد قطره‌ها و میکروصفحه‌ها

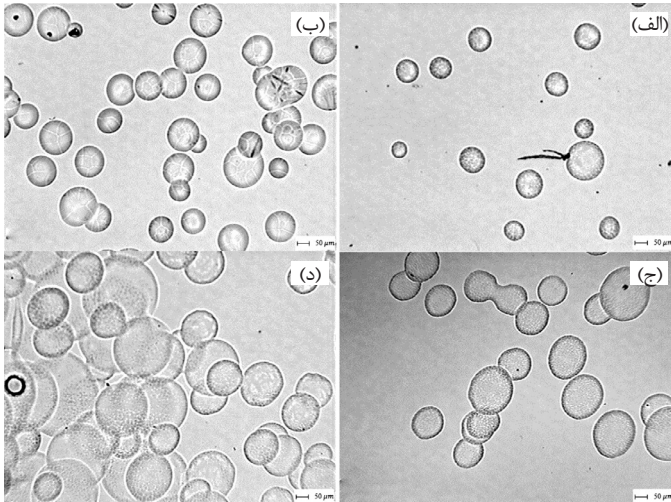
تصویر واقعی و نمادین ایجاد قطره در سامانه الکترومرکزگریزی به ترتیب در شکل ۲-الف و ۲-ب نشان داده شده است. مسیر جت پلیمری شامل سه بخش است: ابتدا محلول پلیمری در اثر نیروی مرکز گریز و نیروهای الکتریکی مسیر پیوسته و انحنا دار را طی می‌کند. سپس، دچار ناپایداری‌های ریلی شده و حالت زنجیری ایجاد می‌شود. با رشد ناپایداری‌ها، قطره‌ها به شکل مجزای از یکدیگر در ادامه جریان تشکیل می‌شوند. این شکست جریان به ایجاد قطره‌های اصلی (main droplet)، قطره‌های پیرو (satellite droplet) و قطره رأس (head droplet) منجر می‌شود. اولین قطره‌ای که از این مسیر انحنا دار جدا می‌شود، یعنی قطره رأس، بزرگ‌ترین قطره است و در ادامه مسیر قطره‌های اصلی و نیز کوچک‌ترین قطره‌ها شکل می‌گیرند که قطره‌های پیرو هستند.

اثر غلظت محلول پلیمری پلی کاپرولاکتون

برای اثر غلظت پلی کاپرولاکتون بر قطر ذرات تولید شده، ذرات

جدول ۱ - مشخصات میکروصفحه‌ها در شرایط مختلف تولید.

سرعت چرخش (rpm)	غلظت محلول (%wt)	ولتاژ (kV)	میانگین قطر میکروصفحات (μm)	ضریب تغییرات (%)
۱۷۴۰	۳	۲۱	۱۳۴/۱	۲۲/۸
۳۱۹۰	۳	۱۵	۱۹۳/۵	۲۷/۹
۳۱۹۰	۳	۱۸	۱۶۴/۸	۲۶/۷
۳۱۹۰	۳	۲۱	۱۶۴	۳۲/۱
۱۷۴۰	۵	۲۱	۹۸	۲۳/۵
۳۱۹۰	۵	۱۵	۱۵۲/۸	۳۰/۸
۳۱۹۰	۵	۱۸	۱۴۰/۸	۱۶/۸
۳۱۹۰	۵	۲۱	۱۱۴/۲	۱۵/۹



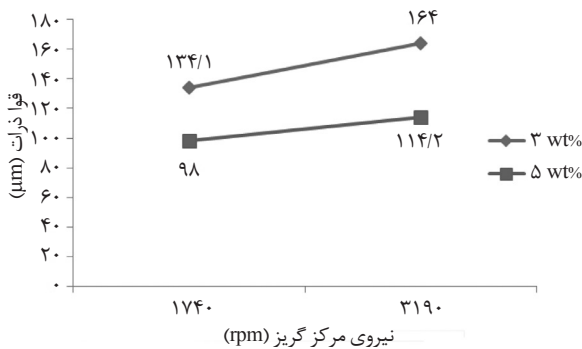
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری ذرات پلی کاپرولاکتون تولید شده با ولتاژ ۲۱ kV و به ترتیب غلظت‌ها و سرعت چرخش (الف) ۵٪ وزنی، ۱۷۴۰ rpm، (ب) ۵٪ وزنی، ۳۱۹۰ rpm، (ج) ۳٪ وزنی، ۱۷۴۰ rpm و (د) ۳٪ وزنی، ۳۱۹۰ rpm.

است، قطرات پیرو در ولتاژهای خاصی ایجاد می‌شوند و تک‌پراکنشی و یکنواختی قطر میکروصفحه‌ها را کاهش می‌دهند [۵۲]. با توجه به ضریب تغییرات ابعاد میکروصفحه‌ها (جدول ۱)، با افزایش ولتاژ تشکیل قطره‌های پیرو کاهش یافته است، به طوری که در ولتاژ ۲۱ kV بیشترین یکنواختی قطری حاصل شده است.

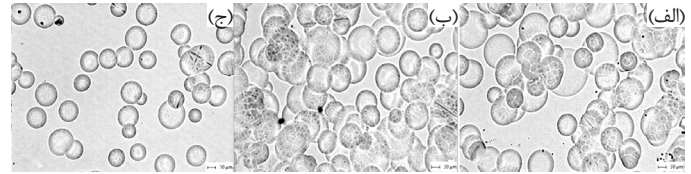
اثر نیروی مرکز گریز

برای بررسی اثر نیروی مرکز گریز بر قطر ذرات تولید شده، ذرات پلی کاپرولاکتون با ولتاژ و غلظت ثابت در سرعت‌های چرخش ۱۷۴۰ rpm و ۳۱۹۰ rpm تولید شدند. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، با افزایش سرعت چرخش که افزایش نیروی مرکز گریز را به همراه دارد، میانگین قطر ذرات به صورت معناداری افزایش می‌یابد.

از آنجا که در سامانه الکترومرکزگریزی، سرعت جریان خروجی محلول پلیمری تابعی از نیروی مرکز گریز است، با افزایش سرعت چرخش، در صورت ثابت بودن سایر عوامل، سرعت بیشتر جریان را موجب می‌شود و مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت چرخش از ۱۷۴۰ rpm به ۳۱۹۰ rpm متوسط قطر ذرات در غلظت ۳٪ وزنی از ۱۳۴/۱ μm به ۱۶۴/۰ μm و در



شکل ۸- نمودار قطر ذرات بر حسب نیروی مرکز گریز در ولتاژ اعمال شده ۲۱ kV.

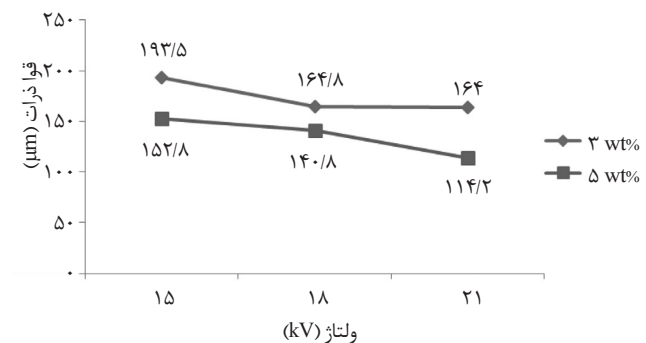


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ نوری ذرات پلی کاپرولاکتون تولید شده در غلظت ۵٪ وزنی، سرعت چرخش ۳۱۹۰ rpm و ولتاژهای (الف) ۱۵ kV، (ب) ۱۸ kV و (ج) ۱۸ kV.

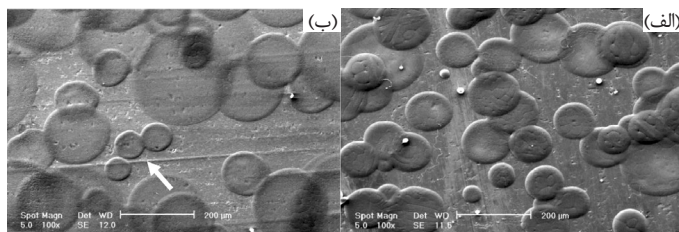
دلیل این موضوع ایجاد قطره‌های پیرو حین فرایند تولید است که به‌طور شایان توجهی در این غلظت ظهور می‌یابند و قطر کوچک‌تری نسبت به قطره‌های اصلی دارند. در شکل ۲ قطره‌های اصلی و پیرو حین فرایند الکترومرکزگریزی مشخص شده است. بنابراین انتظار می‌رود، با وجود قطره‌های پیشرو یا اصلی و نیز قطره‌های پیرو، توزیع قطری پهن‌تری برای میکروصفحه‌ها حاصل شود.

اثر ولتاژ

از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر اندازه ذرات تک‌پراکنشی در الکتروافشانش ولتاژ است. انتظار می‌رود، در فرایند الکترومرکزگریزی نیز ولتاژ اهمیت زیادی دارد. مشخصاً پتانسیل الکتریکی کافی برای شکل‌گیری ذرات و شتاب گرفتن محلول پلیمری به سمت جمع‌کننده نیاز است [۵۱]. حد آستانه ولتاژ برای شکل‌گیری ذرات و افشانش در سامانه الکترومرکزگریزی برابر ۱۵ kV است. در این ولتاژ نیروی دافعه کولمبی که به‌وسیله میدان الکتریکی ایجاد می‌شود، به حدی است که بر تنش سطحی غلبه می‌یابد. با افزایش ولتاژ و ثابت نگه‌داشتن غلظت و نیروی گریز از مرکز، متوسط قطر ذرات کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع، افزایش مقدار بار الکتریکی حمل شده به‌وسیله جت و در نتیجه افزایش نیروهای دافعه کولمبی در اثر افزایش ولتاژ است که به موجب آن کوچک‌شدن مخروط تیلور، افزایش ناپایداری و در نتیجه کشیده‌شدن جت سیال را به دنبال دارد و این باعث کاهش قطر ذرات می‌شود. شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری ذرات پلی کاپرولاکتون تولید شده را در غلظت ۵٪ وزنی و سرعت چرخشی ۳۱۹۰ rpm را در ولتاژهای ۱۵، ۱۸ و ۲۱ kV نشان می‌دهد. شکل ۶ تغییر قطر ذرات را نسبت به افزایش ولتاژ برای هر دو غلظت ۳ و ۵٪ وزنی در نیروی مرکز گریز ثابت، به‌خوبی نشان می‌دهد. مطالعات نشان داده



شکل ۶- نمودار قطر ذرات بر حسب ولتاژ اعمال شده در سرعت چرخش ۳۱۹۰ rpm.



شکل ۱۰ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی ذرات پلی کاپرولاکتون تولید شده با ولتاژ ۲۱ kV، سرعت چرخش ۳۱۹۰ rpm و غلظت‌های (الف) ۵٪ وزنی و (ب) ۳٪ وزنی.

ضریب تغییرات در غلظت ۳٪ وزنی بیشتر از ۵٪ وزنی است که دلالت بر افزایش شکل‌گیری قطره‌های پیرو دارد. بنابراین، فیلم نهایی یکنواختی کمتری دارد. میکروصفحه‌های مشخص شده با فلش در شکل ۱۰-ب، مبین این رخداد است.

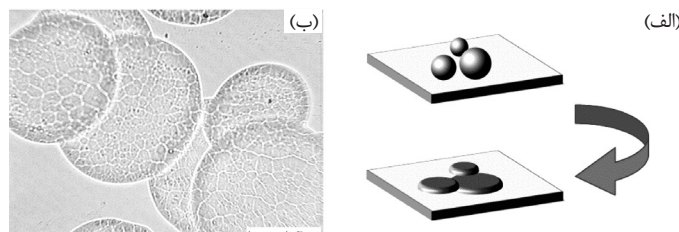
نتیجه‌گیری

الکترومرکزگریزی، روشی مقرون به صرفه در وقت و هزینه است، زیرا سرعت تولید زیادی نسبت به سایر روش‌ها دارد. با توجه به امکان تولید ذراتی مسطح، این روش می‌تواند روش مناسبی برای پوشش‌دهی سطوح و منسوجات در ضخامت کم باشد.

در این روش، پتانسیل تولید ذرات پلیمری به شکل کروی نیز وجود دارد. از این رو انتظار می‌رود، با افزایش غلظت محلول پلیمری و دستیابی به غلظت بهینه بتوان نانوذرات کروی پلیمری تهیه کرد که این موضوع برای مطالعات آتی در دست اجراست. همچنین، در بررسی عوامل مؤثر بر ابعاد ذرات، مشاهده شد، با کاهش نیروی مرکزگریز، افزایش غلظت و افزایش ولتاژ، قطر ذرات کاهش می‌یابد، به طوری که کمترین ابعاد ذرات با میانگین قطر ۹۸ µm در غلظت ۵٪ وزنی، ولتاژ ۲۱ kV و سرعت چرخش ۱۷۴۰ rpm حاصل شد. همچنین، با بررسی ضریب تغییرات قطر میکروصفحه‌ها می‌توان دریافت، مقدار غلظت محلول پلیمری، بیشترین اثرگذاری در تشکیل قطره‌های پیرو را دارد و عامل نایکنواختی در قطر میکروصفحه‌هاست، به طوری که با کاهش غلظت، ضریب تغییرات قطر میکروصفحه‌ها افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Sarret M., Müller C. and Amell A., Electroless NiP micro- and nano-composite coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 1-2, 389-395, 2006.
2. Deng A.E., Wang Y.L., Yang W., and Fu S., Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process, *J. Magn. Magn. Mater.*, 69-78, 2003.
3. Stayton P.S., Hoffman A.S., El-Sayed M., Kulkarni S., Shimojoi T., Murthy N., Bulmus V., and Lackey C., Intelligent biohybrid materials for therapeutic and imaging agent delivery, *Proceedings of the IEEE*, 93(4), 726-736, 2005.
4. Pich A., Hain J., Prots Y., and Adler H.J., Composite polymeric particles with ZnS shells, *Polymer*, 46(19), 7931-7944, 2005.
5. Krishna Sailaja A. and Jyothika M., A review on microcap-



شکل ۹ - (الف) شکل‌گیری فیلم نازک، (ب) تصویر میکروسکوپ نوری، غلظت ۳٪ درصد وزنی، ولتاژ ۲۱ kV و سرعت چرخش

غلظت ۵٪ وزنی از ۹۸/۰ µm به ۱۱۴/۲ µm افزایش می‌یابد (شکل ۸). همچنین با توجه به اینکه با افزایش سرعت چرخش مسیر جت دارای انحنای بیشتر و طول شکست جت در فاصله دورتری از نازل اتفاق می‌افتد، در نتیجه در سرعت چرخش بیشتر قطر میکروصفحه‌ها افزایش می‌یابد [۵۳].

بررسی شکل‌شناسی

همان‌طور که در تمام تصاویر میکروسکوپی قابل مشاهده است، شکل ذرات در غلظت‌های ۳٪ و ۵٪ وزنی و در تمام شرایط ولتاژها و سرعت‌های چرخشی مختلف، به شکل پرک و دایره‌های مسطحی است. این شکل‌شناسی ناشی از گرانی کمی محلول پلیمری است. به دلیل اینکه سهم حلال در محلول پلیمری بیشتر است، حلال به‌طور کامل فرصت تبخیر را نمی‌یابد و ذرات مطابق شکل ۹-الف در برخورد با جمع‌کننده استوانه‌ای به صورت پخش شده قرار می‌گیرند و در ادامه با تبخیر حلال ترک‌هایی بر سطح ذرات شکل می‌گیرد که در تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی‌های بیشتر قابل مشاهده است (شکل ۹-ب).

تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی

با توجه به شکل‌گیری ذرات به صورت مزبور و هم‌پوشانی آن‌ها با یکدیگر، از این روش می‌توان در پوشش‌دهی سطوح و ایجاد فیلم بسیار نازک استفاده کرد؛ به طوری که این موضوع در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی به خوبی قابل درک و مشهود است. همچنین، به صورت دیداری قابل مشاهده است که با کاهش غلظت از ۵٪ وزنی به ۳٪ وزنی افزون بر اینکه قطر ذرات افزایش یافته، ضخامت ذرات و در نتیجه ضخامت فیلم حاصل از آن کاهش می‌یابد (شکل ۱۰).

- sules, *CIBTech. J. Pharm. Sci.*, 4(2), 26-33, 2015.
6. Wu Y., Kennedy S.J., and Clark R.L., Polymeric particle formation through electrospraying at low atmospheric pressure, *J. Biomed. Mater. Res. B.*, 90(1), 381-387, 2009.
 7. Rosca I.D., Watari F., and Uo M., Microparticle formation and its mechanism in single and double emulsion solvent evaporation, *J. Control. Release.*, 99(2), 271-280, 2004.
 8. Mu L. and Feng S.S., Fabrication, characterization and in vitro release of paclitaxel (Taxol®) loaded poly (lactic-co-glycolic acid) microspheres prepared by spray drying technique with lipid/cholesterol emulsifiers, *J. Control. Rel.*, 76(3), 239-254, 2001.
 9. Berklund C., Kim K.K., and Pack D.W., Fabrication of PLG microspheres with precisely controlled and monodisperse size distributions, *J. Control. Rel.*, 73(1), 59-74, 2001.
 10. Berklund C., King M., Cox A., Kim K.K., and Pack D.W., Precise control of PLG microsphere size provides enhanced control of drug release rate, *J. Control. Rel.*, 82(1), 137-147, 2002.
 11. Ma G., Nagai M., and Omi S., Preparation of uniform poly(lactide) microspheres by employing the Shirasu porous glass (SPG) emulsification technique, *Colloid. Surface. A.*, 153(1), 383-394, 1999.
 12. Okuyama K. and Lenggoro I.W., Preparation of nanoparticles via spray route, *Chem. Eng. Sci.*, 58(3), 537-547, 2003.
 13. Buchko C.J., Chen L.C., Shen Y., and Martin D.C., Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*, 40(26), 7397-7407, 1999.
 14. Berklund C., Pack D.W. and Kim K.K., Controlling surface nano-structure using flow-limited field-injection electrostatic spraying (FFESS) of poly (d, l-lactide-co-glycolide), *Biomaterials*, 25(25), 5649-5658, 2004.
 15. Loscertales I.G., Barrero, A., Márquez, M., Spretz, R., Velarde-Ortiz, R., and Larsen G., Electrically forced coaxial nano-jets for one-step hollow nanofiber design, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(17), 5376-5377, 2004.
 16. Jayasinghe S.N., Edirisinghe M.J., and Wang D.Z., Controlled deposition of nanoparticle clusters by electrohydrodynamic atomization, *Nanotechnology*, 15(11), 1519, 2004.
 17. Loscertales I.G., Barrero A., Guerrero I., Cortijo R., Marquez M., and Ganan-Calvo A.M., Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets, *Science*, 295(5560), 1695-1698, 2002.
 18. Ijsebaert J.C., Geerse K.B., Marijnissen J.C., Lammers J.W.J., and Zanen P., Electro-hydrodynamic atomization of drug solutions for inhalation purposes, *J. Appl. Physiol.*, 91(6), 2735-2741, 2001.
 19. Hartman R.P.A., Brunner D.J., Camelot D.M.A., Marijnissen J.C.M., and Scarlett B., Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode, *J. Aerosol. Sci.*, 31(1), 65-95, 2000.
 20. Ueda H., Takeuchi K., and Kikuchi A., Effect of the nozzle tip's geometrical shape on electrospray deposition of organic thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56(4S), 04CL05, 2017.
 21. Saf R., Goriup M., Steindl T., Hamedinger T.E., Sandholzer D., and Hayn G., Thin organic films by atmospheric-pressure ion deposition, *Nat. Mater.*, 3(5), 323-329, 2004.
 22. Zheng G., Zhu P., Sun L., Jiang J., Liu J., Wang X., and Li W., Thin film zinc oxide gas sensor fabricated using near-field electrospray, *AIP. Adv.*, 6(12), 125306, 2016.
 23. Choi K.H., Siddiqui G.U., Yang B.S., and Mustafa M., Synthesis of ZnSnO₃ nanocubes and thin film fabrication of (Zn-SnO₃/PMMA) composite through electrospray deposition, *J. Mater. Sci.* 26(8), 5690-5695, 2015.
 24. Wang M., Sun Y., Chen H., Zhang Y., Wu X., Huang K. and Feng S., Enhanced photoelectrochemical activity of nanostructured ZnFe₂O₄ thin films prepared by the electrospray technique, *Cryst. Eng. Comm.*, 19(5), 772-775, 2017.
 25. Fukuda T., Suzuki T., Kobayashi R., Honda Z. and Kamata N., Organic photoconductive device fabricated by electrospray deposition method, *Thin Solid Films*, 518(2), 575-578, 2009.
 26. Kim J.S., Chung W.S., Kim K., Kim D.Y., Paeng K.J., Jo S.M. and Jang S.Y., Performance optimization of polymer solar cells using electrostatically sprayed photoactive layers, *Adv. Funct. Mater.*, 20(20), 3538-3546, 2010.
 27. Ju J., Yamagata Y. and Higuchi T., Thin-Film Fabrication Method for Organic Light-Emitting Diodes Using Electrospray Deposition, *Adv. Mater.*, 21(43), 4343-4347, 2009.
 28. Paruchuri S. and Brenner M.P., Splitting of a liquid jet, *Phys. Rev. Lett.*, 98(13), 134502, 2007.
 29. Kim G., Cho Y.S., and Kim W.D., Stability analysis for multi-jets electrospinning process modified with a cylindrical electrode, *Eur. Polym. J.*, 42(9), pp.2031-2038, 2006.
 30. Srivastava Y., Marquez M., and Thorsen T., Multijet electrospinning of conducting nanofibers from microfluidic manifolds, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106(5), 3171-3178, 2007.

31. Theron S.A., Yarin A.L., Zussman E. and Kroll E., Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling, *Polymer*, 46(9), 2889-2899, 2005.
32. Tomaszewski W. and Szadkowski M., Investigation of electrospinning with the use of a multi-jet electrospinning head, *Fibres. Text. East. Eur.*, 13(4), 22, 2005.
33. Vaseashta A., Controlled formation of multiple Taylor cones in electrospinning process, *Appl. Phys. Lett.*, 90(9), 093115, 2007.
34. Varesano A., Carletto R.A., and Mazzuchetti G., Experimental investigations on the multi-jet electrospinning process, *J. Mater. Process. Technol.*, 209(11), 5178-5185, 2009.
35. Varesano A., Rombaldoni F., Mazzuchetti G., Tonin C. and Comotto R., Multi-jet nozzle electrospinning on textile substrates: observations on process and nanofibre mat deposition, *Polym. Int.*, 59(12), 1606-1615, 2010.
36. Xie S. and Zeng Y., Effects of electric field on multineedle electrospinning: experiment and simulation study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(14), 5336-5345, 2012.
37. Yamashita Y., Ko F., Miyake H., and Higashiyama, A., Establishment of nanofiber preparation technique by electrospinning, *Sen'i Gakkaishi*, 64(1), 24-28, 2008.
38. Yarin A.L. and Zussman E., Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers, *Polymer*, 45(9), 2977-2980, 2004.
39. Dosunmu O.O., Chase G.G., Kataphinan W., and Reneker D.H., Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface, *Nanotechnology*, 17(4), 1123, 2006.
40. Jirsak O., Sysel, P., Sanetnik, F., Hruza, J. and Chaloupek, J., Polyamic acid nanofibers produced by needleless electrospinning, *J. Nanomater.*, 2010, 49, 2010.
41. Wang X., Niu H., Wang X. and Lin T., Needleless electrospinning of uniform nanofibers using spiral coil spinnerets, *J. Nanomater.*, 2012, 3, 2012.
42. Zhou F.L., Gong R.H. and Porat I., Polymeric nanofibers via flat spinneret electrospinning, *Polym. Eng. Sci.*, 49(12), 2475-2481, 2009.
43. Varabhas J.S., Chase G.G., and Reneker D.H., Electrospun nanofibers from a porous hollow tube, *Polymer*, 49(19), 4226-4229, 2008.
44. Kumar A., Wei M., Barry C., Chen J., and Mead, J., Controlling fiber repulsion in multijet electrospinning for higher throughput, *Macromol. Mater. Eng.*, 295(8), 701-708, 2010.
45. Dabirian F., Hosseini Ravandi S.A., and Pishevar A.R., Investigation of parameters affecting PAN nanofiber production using electrical and centrifugal forces as a novel method, *Curr. Nanosci.*, 6(5), 545-552, 2010.
46. Valipouri A., Ravandi S.H., and Pishevar A.R., A novel method for manufacturing nanofibers, *Fiber. Polym.*, 14(6), 941-949, 2013.
47. Padron S., Fuentes A., Caruntu D., and Lozano K., Experimental study of nanofiber production through forcespinning, *J. Appl. Phys.*, 113(2), 024318, 2013.
48. Bellofiore A., Experimental and numerical study of liquid jets injected in high-density air crossflow, Doctoral dissertation, Università degli Studi di Napoli Federico II, 2007.
49. Valipouri A., Ravandi S.A.H., Pishevar A. and Părău E.I., Experimental and numerical study on isolated and non-isolated jet behavior through centrifuge spinning system, *Int. J. Multiphas. Flow.*, 69, 93-101, 2015.
50. Hao X., Lu X., Li Z., Zhao Y., Shang T., Yang Q., Wang C. and Li L., Effects of the electrospray ionization parameters on the formation and morphology of colloidal microspheres of polyacrylonitrile, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102(3), 2889-2893, 2006.
51. Gomez-Estaca J., Balaguer M.P., Gavara R., and Hernandez-Munoz, P., Formation of zein nanoparticles by electrohydrodynamic atomization: Effect of the main processing variables and suitability for encapsulating the food coloring and active ingredient curcumin, *Food. Hydrocolloid.*, 28(1), 82-91, 2012.
52. Mehregan Nikoo A., Kadkhodae R., Ghorani B., Razaq H., and Tucker, N., Controlling the morphology and material characteristics of electrospray generated calcium alginate microhydrogels, *J. Microencapsul.*, 33(7), 605-612, 2016.
53. Partridge L., Wong D.C.Y., Simmons M.J.H., Părău E.I., and Decent, S.P., Experimental and theoretical description of the break-up of curved liquid jets in the prilling process, *Chem. Eng. Res.* 83(11), 1267-1275, 2005.

Fabricating the Polymeric Micro-Platelets via Electro-Centrifuge Spinning System

Afsaneh Valipour*, Sepideh Fadaei, Razieh Farhadi, Mehran Afrashei, Seyyed Abdolkarim Hosseini Ravandi

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

Abstract

In many applications, there is a need to coat substrates by a polymer thin film. There are some limitations associated with production of polymer micro-particles such as low enclosure efficiency or difficulty in separating particles from the aqueous phase. In this study, attempts have been made to produce micro platelet particles and create a thin film by electro-centrifuge spinning for the first time. Electro-centrifuge spinning is a cost-effective method with high production rate. The effect of parameters such as polymer concentration, voltage, centrifugal force has been investigated on the shape and size of the micro-platelet particles of Polycaprolactone (PCL). Two different concentrations of PCL (i.e., 3 and 5 wt% in dichloromethane) were used for fabrication of micro platelets. The PCL particles were produced at voltages of 15, 18 and 21 kV and rotational speeds of 1740 and 3190 rpm. The results showed that the diameter of the micro platelets was lower at higher PCL solution concentration, under the constant voltage and rotational speed. Under constant polymer concentration and the rotational speed, increasing the voltage leads to a decrease in the diameter of the micro platelets. In addition, the diameter of the micro platelets increases with increasing the rotational speed. By decreasing the solution concentration, the size homogeneity of the micro-plates improved.

Keywords

microplatelet particles,
thin film,
coating,
electrocentrifuge spinning,
poly (ϵ -caprolactone)

(*) Address Correspondence to A. valipouri, Email: valipouri@cc.iut.ac.ir