



# الکتروریسی الیاف ژله یون

مترجم: عباس حاجی پور

## چکیده

مواد ژله یون، تطبیق پذیری شیمیایی و رسانایی یک مایع یونی (IL) با تطبیق پذیری مورفولوژی یک پلیمر زیستی (ژلاتین) را مخلوط می کنند. این مواد خواص بسیار جالبی از قبیل رسانایی بالا تا  $10^{-4}$  S cm $^{-1}$  و پایداری حرارتی بالا تا ۱۸۰ درجه سانتیگراد نشان می دهند و به صورت موفق برای طراحی پنجره های الکترو کروم مورد استفاده قرار می گیرند. در این پژوهش، ما نحوه تهیه الیاف ژله یون از طریق الکتروریسی به منظور بدست آوردن مواد با رسانایی بالاتر را معرفی می کنیم. ما مایع یونی ۱- (۲- هیدروکسی اتیل) -۳- متیل - ترا فلئورو ایمیدازولیم (C<sub>2</sub>OHmim) BF<sub>4</sub>) استفاده کردیم که رسانایی یونی (بیشتر از  $10^{-3}$  S cm $^{-1}$ ) و قابلیت الکترو شیمیایی بالای مناسب نشان می دهد. مورفولوژی الیاف بدست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی گردید. ما دریافتیم که به طور متوسط تاثیر IL بر روی قطر الیاف در غلظت های پایین تر و بالاتر IL متفاوت می باشد و این تاثیر با رسانایی اولیه و ویسکوزیته محلول الکتروریسی ژله یون مرتبط بود. علاوه بر این ما دریافتیم که رسانایی الیاف ژله یون مشابه رسانایی فیلم های غلیظ ژله یون می باشد. بر طبق دانسته های ما، این اولین گزارش درباره اختلاط یک IL به الیاف ژلاتینی با استفاده از الکتروریسی می باشد. این بررسی فرصت های جدیدی برای کاربرد الیاف ژلاتین در دستگاه های پزشکی و الکترو شیمیایی فراهم می کند.

## مقدمه

ژلاتین یک عامل ژله ای است که بسیار در دسترس و ارزان قیمت می باشد و به خوبی نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. این ماده از طریق تغییر ماهیت حرارتی کلاژن و سپس آماده سازی با اسید یا قلیا تهیه می گردد. خواص ویسکوالاستیکی ژلاتین امکان استفاده در محدوده وسیعی از کاربردها از قبیل الکترولیت های قابل حل در آب و بر پایه ژلاتین را فراهم می کند. مایع های یونی (مایع های یونی در دمای اتاق، ILs) نمک های مخلوط شده یک کاتیون آلی و یک آنیون آلی یا غیر آلی با نقطه ذوب دمای اتاق یا نزدیک به دمای اتاق می باشند.

مایعات یونی (IL) به عنوان یک محلول بسیار محتمل برای الکترولیت های دستگاه های الکترو شیمیایی مختلف اشاره شده است. این احتمال از این حقیقت که این ترکیبات رسانایی بالا ( $10^{-4}$  تا  $10^{-2}$  S cm $^{-1}$ )، قابلیت الکترو شیمیایی (۴.۷-۵.۷ V) و پایداری حرارتی بالا (بیشتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد) از خود نشان می دهند، نشأت می گیرد و بخصوص که بیشتر IL ها غیر فرار و غیر قابل اشتعال هستند، که مهمترین شرایط برای دستگاه های الکترو شیمیایی می باشند.

بعلاوه، خواص IL (به طور مثال قطبیت و رسانایی یونی) می توانند از طریق

تغییرات در کاتیون و آنیون تبدیل شوند که منجر به نامگذاری «حلال های طراح» شد.

معرفی IL ها در پلیمرهای ژلاتینی می تواند کاربرد ژلاتین برای زمینه های مختلف تحقیق را گسترش دهد. ما اخیرا درباره ماده ژله یون که یک ماده بدست آمده از اتصال عرضی ژلاتین و یک IL است گزارش داده ایم. ژله یون یک ماده رسانای پلیمری است که تطبیق پذیری شیمیایی یک IL را با تطبیق پذیری مورفولوژی یک زیست پلیمر را مخلوط می کند. مواد زیستی رسانا می توانند سطوح الکترو فعال منحصر بفردی از طریق تحریک شیمیایی و الکتروشیمیایی فراهم کنند که برای کاربردهای مختلف کشت سلول و بافت از قبیل تعمیر و بازسازی حسگرهای زیستی، تجهیزات یا بافت پزشکی مفید می باشد.

گزارشات مختلفی در مقالات درباره استفاده از پلیمرهای طبیعی که با موفقیت در الیاف از طریق الکتروریسی تهیه گردیده اند، از قبیل ژلاتین وجود دارد. الکتروریسی تکنیکی ساده است که از میدان های الکتریکی برای تولید الیاف میکرو و نانو از یک محلول یا مذاب پلیمری استفاده می کند. تطبیق پذیری بالای فرآیند الکتروریسی همراه با قابلیت تنظیم خواص IL، قبلا به عنوان یک راه حل مناسب برای بدست آوردن الیاف با خواص بهبود یافته نشان داده



شده است که اخیراً توسط ملی<sup>۱</sup> و همکارانش بررسی شده است.

## بخش تجربی

### مواد

۱- (۲- هیدروکسی اتیل)-۳- متیل ایمیدوزولیم BF<sub>4</sub> [C<sub>2</sub>OMIM] توسط Sol- chemar تهیه گردید و ژلاتین (وزن مولکولی بین ۵۰-۴۰ kDa) از (Cultimed) Panreac بود.

### تهیه ماده ژله یون

محلول‌های ژلاتینی محلول با غلظت (W/W) ۴۰٪ ژلاتین برای تهیه الیاف ژلاتین استفاده شدند. برای تولید الیاف ژله یون، ژلاتین در (W/W) ۴۰٪ در حالی که آب کم می‌شد و با BF<sub>4</sub> [C<sub>2</sub>OMIM] برای بدست آوردن محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ از IL جایگزین می‌شد، نگهداری شد. تمام محلول‌ها تحت همزن مغناطیسی در ۴۰ °C تهیه شدند. مقدار آب IL و مواد ژله یون توسط تیتراسیون کارل- فیشر مورد ارزیابی قرار گرفتند.

### الکتروریسی

محلول‌ها در داخل سرنگ ۱ میلی لیتر با اندازه سوزن ۲۳ ریخته شدند و سپس به منظور کنترل نرخ تزریق محلول پلیمر بر روی پمپ تزریق سرنگ (KSD ۱۰۰) قرار داده شد. حلقه هدایت به قطر ۱۵ cm، هم مرکز با نوک سوزن در مرکز آن نگه داشته شد و بوسیله برق به آن متصل شد. سوزن و حلقه بطور مستقیم به خروجی مثبت منبع ولتاژ (Glassman EL 30 kV) متصل شدند. پس از استفاده از پتانسیل الکتریکی بین نوک فلزی سرنگ و جمع کننده هدف چرخشی، محلول بطور مداوم در نرخ جریان ثابت mL h<sup>-1</sup> به نوک سرنگ تغذیه شد و بوسیله میدان الکتریکی بوجود آمده به سمت هدف جمع کننده چرخشی شتاب داده شد. شرایطهای بهینه شده عملیات برای تداوم کشش الیاف ژله یون برای فاصله تقریباً ۲۰ سانتی متری نازل و جمع کننده در ولتاژ ۱۸ kV بودند.

### AFM و SEM

D3100 با کنترل کننده Nanoscope IIIa از Digital Instruments (DI) برای اندازه‌گیری‌های AFM مورد استفاده قرار گرفت، که اندازه‌گیری‌ها در حالت ضربه‌ای تحت شرایط محیطی با استفاده از پروب تجاری حالت ضربه‌ای سیلیکون چابی (از DI) و پوششگر ۹۰ μm × ۹۰ μm انجام شد. همچنین الیاف با استفاده از SEM مدل SEM DS962 از Zeiss مورد بررسی قرار گرفتند.

### ویسکوزیته

ویسکوزیته‌های برشی محلول‌ها در ۴۰ °C در محدوده برشی s<sup>-1</sup> ۱۰<sup>۳</sup>-۱ با استفاده از رئومتر چرخشی Bahlín (Gemini HRnano) مجهز به مخروط ۴۰ mm و لوازم صفحه‌ای ارزیابی گردید. قبل از اندازه‌گیری رفتار برشی، پیش برش به منظور اطمینان از حالت پایدار برای نمونه‌ها انجام شد.

### قابلیت رسانایی

رسانایی الکتریکی الیاف به صورت تکی و فیلم یکنواخت با استفاده از مشخصه‌های جریان ولتاژ (I-V) ارزیابی گردید. بنابراین الکترودهای آلومینیوم تیخیر شده حرارتی در یک پیکربندی متحد به شکل یک شکاف ۰/۱ cm<sup>2</sup>

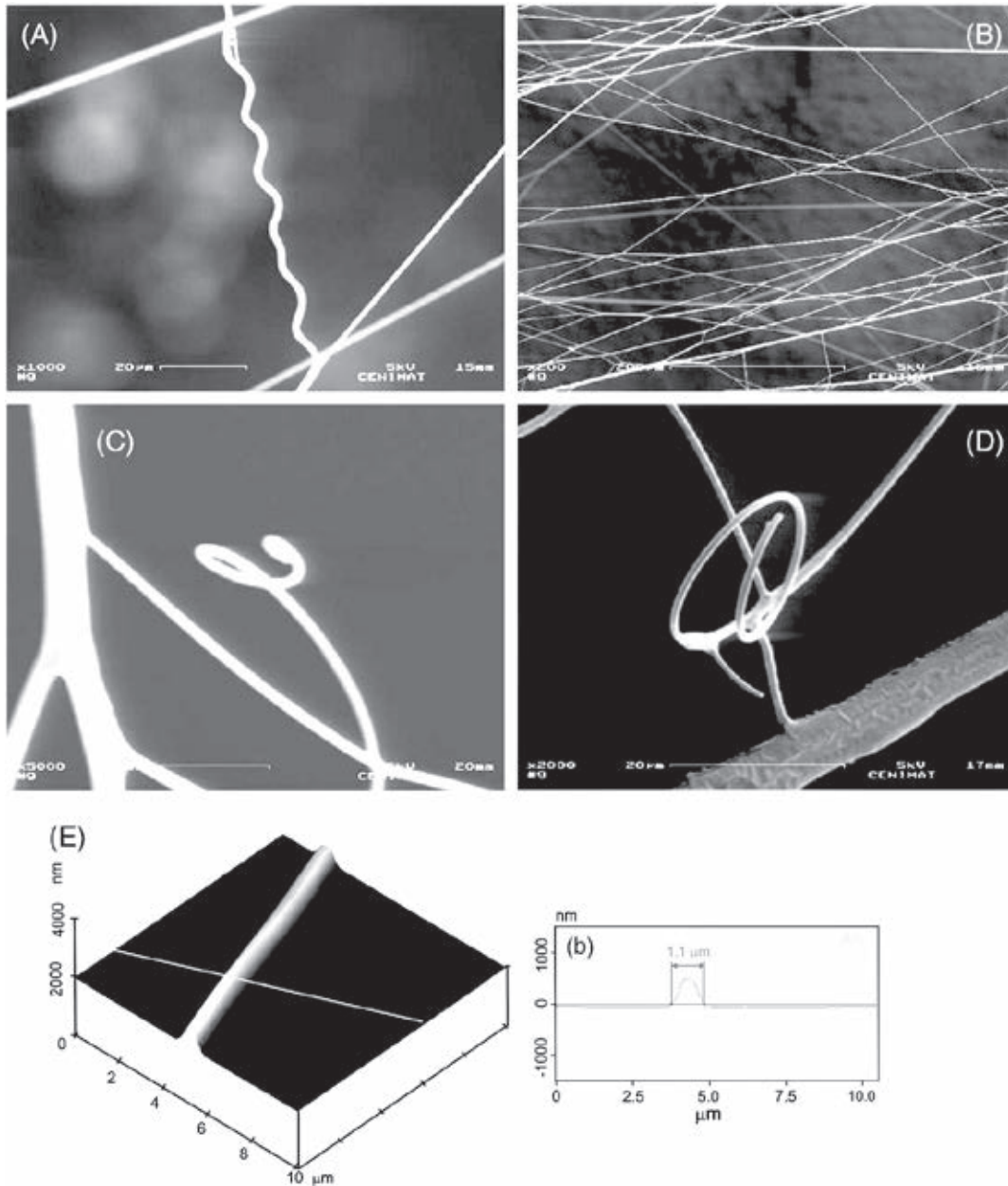
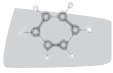
x ۰/۴- ته نشین شدند. ارزیابی‌های I-V با الکترومتر Keithley 6517A در دمای اتاق و شرایط جوی انجام شد. برای محلول‌های ژله یون، دو جداکننده سیلیکا با ضخامت ۰/۰۵ mm مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها بین دو الکتروود طلا اندود (به قطر ۱۰ mm) در یک خازن صفحه‌ای موازی BDS ۱۱۰ قرار داده شد، و در تماس با جریان گاز گرم شده که از نیتروژن مایع در Dewar بخار می‌شد، قرار داشت. کنترل دما با استفاده از -QuatroCryosys tem و در حدود 0.5K ± انجام شد (تمام مدول‌ها بوسیله Novocontrol فراهم شد). اندازه‌گیری‌ها با استفاده از یک آنالیزور Alpha-N از شرکت Novocon-trol GmbH که محدوده فرکانس 10<sup>-1</sup> Hz تا 1MHz را می‌پوشاند، انجام شد.

## نتایج و بحث

در این بررسی ما نحوه تهیه الیاف رسانای ژله یون از طریق الکتروریسی را گزارش می‌دهیم. بدین منظور از ۱- (۲- هیدروکسی اتیل)-۳- متیل- تترا فلئورو بورات ایمیدازولیم (BF<sub>4</sub> [C<sub>2</sub>OHmim]) استفاده شد. این IL، رسانایی یونی (S cm<sup>-1</sup> 4 × 10<sup>-3</sup> - 2 × 10<sup>-3</sup>) و پایداری الکترو شیمیایی بالا (پنجره‌های الکترو شیمیایی بالاتر از ۶/۰ V) از خود نشان می‌دهند، که ویژگی‌های مهمی به منظور استفاده در این کار می‌باشند.

مورفولوژی الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. نتایج بدست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است. صرف نظر از غلظت IL، میکروگراف‌های SEM یک اثر پیچش در هنگام کشش الیاف، نشان می‌دهد. شکل ۱ A ATENÇÃO نمونه‌ای از پروفایل پیچیده شده‌ای که معمولاً در پیچک گیاهان بالارونده یا در سیم تلفن ماریچج دیده می‌شود را با هر دو شکل ماریچج سمت راست و چپ جدا شده توسط انحراف را نشان می‌دهند. پروفایل‌های مشابه برای الیاف الکتروریسی شده بر پایه سلولز مشاهده شد [۱۴]. ما قادر به ارزیابی اثر پیچش با استفاده از AFM نیستیم. معمولاً الیاف را بر روی هدف چرخنده جمع می‌کنیم، اما محدودیت‌های اعمال شده توسط AFM که مانع از آنالیز الیاف معلق می‌شود، ما را مجبور به استفاده از اهداف ثابت یعنی لام‌های شیشه‌ای می‌کند. با این حال، الیاف ژله یون جمع‌آوری شده بر روی چنین اهدافی، اثر پیچش خود را از دست داده‌اند. ما معتقدیم که این عامل به این دلیل است که الیاف در زمانیکه در تماس با سطح شیشه هستند، کاملاً خشک نیستند و یک تغییر شکل چشم‌گیری در ظاهر آنها تحمیل می‌گردد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، یک نوع توزیع قطر گسترده [۱۵] برای فرآیند الکتروریسی الیاف ژله یون مشاهده شد. این شکل نشان می‌دهد که تفاوت آماری مشهودی بین الیاف ژله یون و ژلاتین مشاهده نمی‌گردد. با این حال، به طور متوسط تأثیر IL بر روی قطر الیاف برای غلظت‌های بالاتر و پایین‌تر IL متفاوت است. بخوبی ثابت شده است که هدایت محلول یکی از مهمترین عوامل است که قطر الیاف را کنترل می‌کند [۱۶، ۱۷]. نویسندگان مختلف نشان دادند که قطر الیاف زمانیکه که هدایت محلول افزایش می‌یابد، کاهش می‌یابد [۱۶]. این منطق این مفهوم را می‌رساند که با افزایش غلظت IL، با توجه به اینکه رسانایی محلول با افزایش غلظت IL بیشتر می‌شود، قطر الیاف ژله یون کاهش می‌یابد (جدول ۱). با این حال، تنها برای غلظت‌های IL تا ۲۰٪-۱۰ مشاهده شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، الیاف ژله یون با ۳۰٪ از IL که

1- Meli

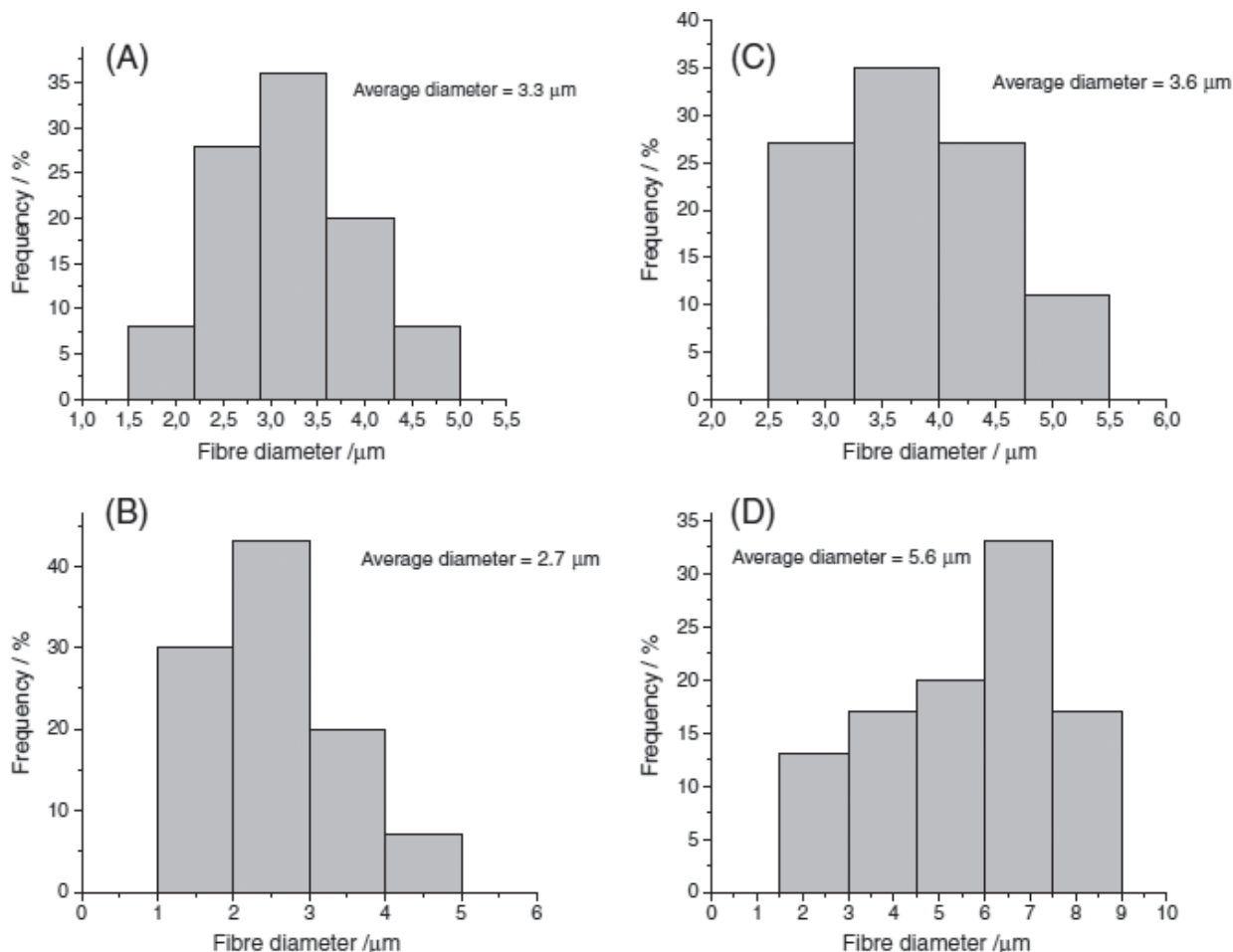


شکل ۱. تصاویر SEM الیاف زله یونی (A-D) و تصویر AFM الیاف تک (A),(B) و (E) و (C) و (D) با ۲۰% IL.

برای غلظت ژلاتین استفاده شده، افزایش در غلظت IL باید منجر به یک جاذبه قوی‌تر بین ژلاتین و IL شود و در نتیجه تجمع بیشتر، منجر به آمیختگی الیاف منحصر بفرد در هنگامی که آنها سوزن را ترک می‌کنند، می‌شود. این امر منجر به کاهش سطح و در نتیجه کاهش نرخ تبخیر آب می‌شود که می‌تواند افزایش قطر متوسط الیاف با مقادیر بیشتر IL را توضیح دهد (شکل ۲). اینکه مقدار رطوبت الیاف الکتروپرسی شده ژله یون با مقدار IL افزایش می‌یابد (جدول ۱)، نظریه بالا را تقویت می‌کند. توجه داشته باشید که تاثیر غلظت IL بر روی الیاف الکتروپرسی شده پلیمری یک موضوع واضح و روشن نیست. به طور مثال، هیدین و همکارانش گزارش کردند که افزایش در غلظت [HMIM] Cl (از ۳ تا ۲۰٪) باعث کاهش چشمگیر قطر الیاف اسید پلی لاکتیک می‌شود، اما هیچ تاثیری بر روی قطر الیاف

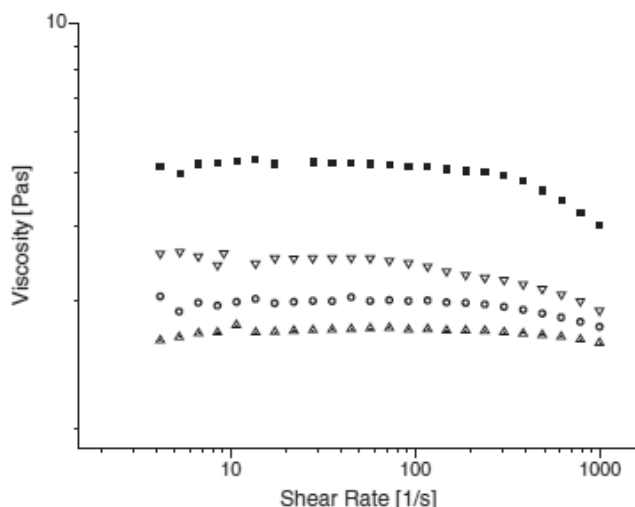
به طور متوسط ۱/۷ برابر بزرگتر از الیاف ژلاتین هستند، تاثیر معکوس نشان می‌دهند. برای بررسی و توضیح این مسئله، ما کشش سطحی و ویسکوزیته (شکل ۳) محلول ژله یون را اندازه‌گیری کردیم. کشش سطحی بدون در نظر گرفتن غلظت IL نسبتاً ثابت باقی می‌ماند. با این حال، ویسکوزیته محلول روندی مشابه با قطر الیاف نشان داد، یعنی ویسکوزیته محلول در ابتدا با افزایش غلظت IL کاهش یافت اما در غلظت‌های بیشتر از ۲۰% از IL افزایش یافت (شکل ۳). نویسندگان مختلف تاثیرات مشابه برای محلول‌های ژلاتین / نمک گزارش کرده‌اند [۱۷].

از طرف دیگر، ژلاتین و IL هم به صورت مثبت و هم به صورت منفی باردار شدند و ما اخیراً نشان دادیم که ساختار ژلاتین توسط حضور IL‌های مختلف بشدت تاثیر می‌پذیرد که نشان دهنده تعامل قوی بین آنها می‌باشد [۵].



شکل ۲. توزیع قطری زلاتین و الیاف زله یون. (A) زلاتین (۰٪ IL)؛ (B) زله یون (۱۰٪ IL)؛ (C) زله یون (۲۰٪ IL) و (D) زله یون (۳۰٪ IL). تصاویر SEM استفاده شده برای تخمین توزیع الیاف بر روی مواد تکمیلی می‌باشند.

بیشتری از مخلوط‌های کاتیون/آنیون برای تهیه مواد رسانا و سطح بالا داشته باشیم که کاربردهای مفید بسیار زیادی در تجهیزات الکتروشیمیایی و پزشکی یافته است.



شکل ۳. منحنی جریان محلول‌های زلاتین و زله یون. (■) زلاتین (۰٪ IL)؛ (○) زله یون (۱۰٪ IL)؛ (△) زله یون (۲۰٪ IL) و (▼) زله یون (۳۰٪ IL).

پلی ونیلی الکل ندارد. رسانایی الیاف زله یون مشابه رسانایی فیلم غلیظ زله یون (تقریباً  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) می‌باشند [۵]. از آنجایی که رسانایی مواد زله یون توسط IL تعیین می‌گردد، این نتیجه انتظار می‌رفت. این کاهش در رسانایی مربوط به تحرک یونی بالاتر در مایع در مقایسه با زله می‌باشد. با این وجود، این مقادیر رسانایی برای الکترولیت‌های جامد/زل/پلیمر قابل قبول می‌باشد [۲۰].

#### ۴- نتیجه گیری

این اولین گزارش درباره تهیه الیاف زله یون از طریق الکتروریسی می‌باشد. زله یون یک ماده متنوع است و بیشتر این تطبیق-پذیری مربوط به IL می‌باشد. اینکه ILها حلال‌های طراح هستند اجازه می‌دهد تا انتخاب‌های

جدول ۱. هدایت و کشش سطحی محلول‌های زله یون و مقدار آب الیاف الکتروریسی شده زله یون به عنوان تابعی از مقدار IL.

Sample	Conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )	Surface tension ( $\text{mN m}^{-1}$ )	Water content ( $\text{mg g}^{-1}$ )
0% of IL	$6.2\text{E}-4$	$55.3 \pm 3.1$	7.2
10% of IL	$3.5\text{E}-3$	$53.3 \pm 3.7$	25.2
20% of IL	$3.5\text{E}-3$	$56.2 \pm 1.3$	101.1
30% of IL	$7.0\text{E}-3$	$51.4 \pm 1.7$	104.4