

## الخصائص البنيوية والميكانيكية لألياف النانو ومركبات النانو المغزولة كهربائياً

### Structure and Mechanical Properties of Electrospun Nanofibers and Nanocomposites

*Eunice Phay Shing Tan and Chwee Teck Lim*

#### المحتويات CONTENTS

٣٤٠	INTRODUCTION (٨, ١) مقدمة
	MECHANICAL TESTING OF SINGLE FIBER (٨, ٢) الاختبار الميكانيكي لألياف نانو مغزولة كهربائياً مفردة
٣٤١	ELECTROSPUN NANOFIBERS
	EFFECT OF FIBER PROCESSING ON MECHANICAL PROPERTIES (٨, ٣) تأثير معالجة الألياف على البنية والخصائص الميكانيكية
٣٤٤	STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES
٣٤٥	Electrospinning Parameters (٨, ٣, ١) بارامترات الغزل الكهربائي
٣٤٥	Fiber Take-Up Velocity (٨, ٣, ١, ١) سرعة سحب الألياف
٣٤٧	Polymer Concentration (٨, ٣, ١, ٢) تركيز البوليمر
٣٤٨	Other Processing Parameters (٨, ٣, ١, ٣) بارامترات المعالجة الأخرى
٣٤٨	Solution Conductivity (٨, ٣, ١, ٣, ١) موصلية المحلول
٣٤٩	Electric Field Strength (٨, ٣, ١, ٣, ٢) قوة الحقل الكهربائي
٣٤٩	Post-Electrospinning Treatments (٨, ٣, ٢) المعالجات ما بعد الغزل الكهربائي
٣٤٩	Cross-Linking (٨, ٣, ٢, ١) الربط المتشابك

٣٥٠	..... Chemical Treatment المعالجة الكيميائية (٨,٣,٢,٢)
٣٥٢	..... Temperature درجة الحرارة (٨,٣,٢,٣)
٣٥٣	..... Composite Nanofibers ألياف النانو المركبة (٨,٣,٣)
٣٥٤	..... Filler-Reinforced Composites المركبات المعززة بالحشوات (٨,٣,٣,١)
٣٥٤	..... Fiber-Reinforced Nanofibers ألياف النانو المعززة بالألياف (٨,٣,٣,١,١)
٣٥٦	..... Particulate-Reinforced Nanofibers ألياف النانو المعززة بالجسيمات (٨,٣,٣,١,٢)
٣٥٧	..... Polymer Mixture Composites مركبات خلطات البوليمرات (٨,٣,٣,٢)
٣٥٨	..... Randomly Blended Nanofibers ألياف النانو المخلوطة بشكل عشوائي (٨,٣,٣,٢,١)
٣٥٩	..... Coaxial Nanofibers ألياف النانو المتمحورة (٨,٣,٣,٢,٢)
٣٦٠	..... FIBER DEFORMATION AND FAILURE MECHANISMS آليات تشوه وفشل الألياف (٨,٤)
٣٦١	..... Single-Phase Nanofibers ألياف النانو أحادية الطور (٨,٤,١)
٣٦٢	..... Composite Nanofibers ألياف النانو المركبة (٨,٤,٢)
٣٦٥	..... SUMMARY AND FUTURE OUTLOOK الخلاصة والآفاق المستقبلية (٨,٥)
٣٦٦	..... REFERENCES المراجع

## ٨,١) مقدمة INTRODUCTION

على الرغم من أن تقنية الغزل الكهربائي قد نشأت في ثلاثينيات القرن العشرين (Formhals 1934)، إلا أن التطور السريع لهذه التقنية لإنتاج ألياف مستمرة في مستوى النانو لم يحدث إلا في العقد الماضي. ويرجع هذا إلى التطور في مختلف المجالات التي تتطلب التحكم بإنتاج ألياف النانو مثل هندسة الأنسجة وخلايا الوقود (fuel cells) وأوساط الترشيح (filter media) والكيمياء والحساسات الحيوية (biosensors)، ... إلخ. (Huang et al. 2003; Chronakis 2005; Subbiah et al. 2006; Zhang et al. 2005; Pham et al. 2006). ويمكن أن يعزى الطلب على ألياف النانو المغزولة كهربائياً إلى سهولة وفعالية وتكلفة الإنتاج الضخم، بالإضافة إلى ارتفاع نسبة المساحة السطحية إلى الحجم (high surface area - to - volume ratio) والخواص الميكانيكية الممتازة التي هي متضمنة في ألياف النانو المغزولة كهربائياً. ومن أجل زيادة تعزيز الخصائص الفريدة لألياف النانو فقد تم إنتاج ألياف نانو مركبة من خلال إضافة مواد تقوية أو تعزيز (reinforcement materials) أو الجمع بين اثنين أو أكثر من البوليمرات.

إن فهم الخواص الميكانيكية وآليات تشوه (deformation mechanisms) ألياف النانو المغزولة كهربائياً (electrospun nanofibers) هو أمر أساسي لفهم أكبر لمساهمات ألياف النانو تلك بالخصائص الميكانيكية والخصائص ذات الصلة بالأداء

لمركبات ألياف النانو. وعلى الرغم من أن معظم الاختبارات الميكانيكية قد أجريت على الطبقات المستوية لألياف النانو (nanofiber mats)، إلا أن تقنيات اختبار ألياف نانو وحيدة قد تم تطويرها فقط في السنوات الأخيرة. وسيعرض ملخص عن تقنيات الاختبار الميكانيكية في الفقرة التالية.

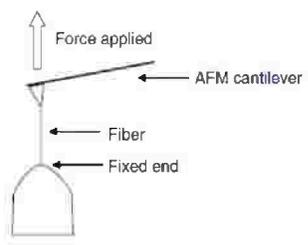
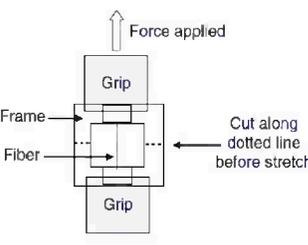
وبشكل عام تملك ألياف النانو المغزولة كهربائياً خصائص ميكانيكية متفوقة مثل معامل مرونة (elastic modulus) أعلى ومثانة (strength) أعلى بالمقارنة مع المواد الكتلية (bulk materials) ويرجع ذلك بشكل أساسي إلى التوجيه الجزيئي (molecular orientation) العالي لجزيئات البوليمرات. وينتج هذا التوجيه الجزيئي من خلال تمدد (stretching) نفاث البوليمر (polymer jet) أثناء الغزل الكهربائي (Reneker and Chun 1996). تعتمد الخصائص الميكانيكية لألياف النانو المغزولة كهربائياً بشكل كبير على الشكل وهذا بدوره يعتمد على بارامترات معالجة الغزل الكهربائي (electrospinning processing parameters) وطريقة تعزيز ألياف النانو (nanofiber reinforcement). وبالتالي فإن الهدف من هذا الفصل هو استكشاف كيف تؤثر معالجة وإضافة مادة أخرى للبوليمرات النقية على البنية والخصائص الميكانيكية لألياف النانو المغزولة كهربائياً. وعلى الرغم من أن الألياف المغزولة كهربائياً قد تم صنعها من مواد أخرى مثل السيراميك (Chronakis 2005)، إلا أن هذا الفصل يركز على ألياف النانو البوليمرية (polymer nanofibers).

## (٨،٢) الاختبار الميكانيكي لألياف نانو مغزولة كهربائياً مفردة MECHANICAL TESTING OF SINGLE ELECTROSPUN NANOFIBERS

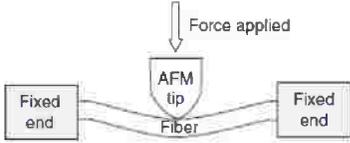
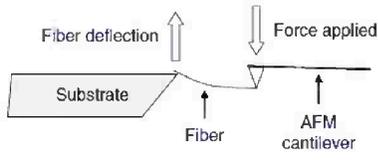
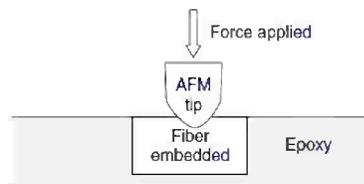
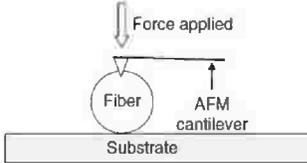
نظراً للتحديات المرتبطة بعزل ومعالجة ألياف النانو المفردة (single nanofibers)؛ فإن غالبية الاختبارات الميكانيكية يتم إنجازها على الطبقات المستوية لألياف النانو المغزولة كهربائياً المترصفة (aligned) وغير المترصفة (nonaligned). إن الاختبار الأكثر شيوعاً هو اختبار الشد أحادي المحور (uniaxial tensile test) لطبقات ألياف النانو المستوية (Huang et al. 2001; Lee et al. 2003b; Pedicini and Farris 2003; Bolgen et al. 2005; Huang et al. 2005; Bhattarai et al. 2006; Chen et al. 2006; Choi et al. 2006; Junkasem et al. 2006; Li et al. 2006; Sombatmankhong et al. 2006; Sun et al. 2006; Zhang et al. 2006; Zussman et al. 2006; Chuangchote et al. 2007; Han et al. 2007; Hwang et al. 2007; McCullen et al. 2007). تتضمن الخصائص الميكانيكية المكتسبة معامل يونغ (Young's modulus) ومثانة الشد (tensile strength) وانفعال الشد (tensile strain) عند القطع. كما تم أيضاً إنجاز التحليل الميكانيكي الديناميكي (dynamic mechanical analysis) (Jose et al. 2007) للحصول على معامل التخزين (storage modulus) لطبقة ألياف النانو المستوية. ومن أجل تقييم تأثيرات تغيير بارامترات أو محددات عملية الغزل الكهربائي أو إضافة مواد الحشوات (filler materials)، فإن الاختبار الميكانيكي لطبقة ألياف النانو المستوية يعتبر كافياً. ومع ذلك، فإن سلوك تشوه الشكل (deformation behavior) الملاحظ يتضمن التفاعل بين الألياف (interfiber interaction). وبالتالي لا يزال هناك حاجة لتحديد خصائص ألياف النانو المفردة.

مع تطور مجهر القوة الذرية (atomic force microscopy - AFM) والأنظمة الكهربائية الميكانيكية المايكروية (micro - electro - mechanical systems - MEMS) وأنظمة الاختبار الميكانيكي (mechanical testing systems) التجارية القادرة على إجراء قياسات أحمال في مجال النانو نيوتن (nano - Newton load measurements)، فإنه من الممكن الآن القيام بتحديد الخصائص الميكانيكية (mechanical characterization) لألياف النانو المفردة المغزولة كهربائياً. يعرض الجدول رقم (٨.١) ملخصاً لتقنيات تحديد الخصائص الميكانيكية لألياف النانو المفردة المغزولة كهربائياً. ويمكن للقراء المهتمين الرجوع إلى أعمالنا السابقة (Tan and Lim 2006b) من أجل مناقشة تفصيلية لأنواع عديدة من تقنيات تحديد الخصائص الميكانيكية.

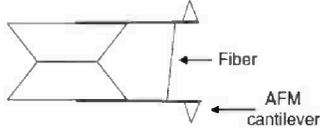
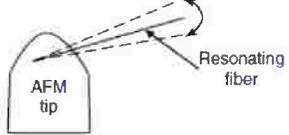
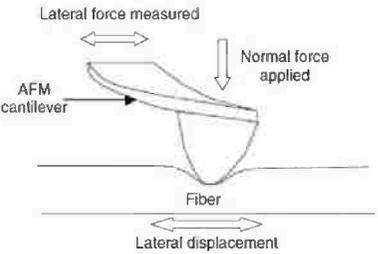
الجدول رقم (٨.١). تحديد الخصائص الميكانيكية لألياف النانو المفردة المغزولة كهربائياً.

طريقة الاختبار	الأدوات والتقنيات	المواد	المراجع
اختبار الشد (Tensile test)	(أ) عتلة مجهر القوة الذرية (AFM cantilever) 	أكسيد البولي إيثيلين (Polyethylene oxide - PEO) نايلون ٦، ٦ (Nylon 6, 6)	(Warner et al. 1999; Tan et al. 2005) (Zussman et al. 2006)  (Zussman et al. 2005)
	(ب) جهاز فحص الشد النانوي التجاري (Commercial nano tensile tester) 	بولي كابتولاكتون (Polycaprolactone) بولي (إل-حمض اللاكتيك) Poly (L-lactic acid) - PLLA مركب نايلون-٦ / مونت موريللونيت (MMT) (مكون من جسيمات) Nylon-6 / montmorillonite (MMT) composite (particulate)	(Tan et al. 2005)  (Inai et al. 2005; Tan and Lim 2006a)  (Ramakrishna et al. 2006)
	(ت) أجهزة الـ (MEMS)	بولي - فورفوريل الكحول المتحلل بالحرارة (Pyrolyzed poly - furfuryl alcohol)	(Samuel et al. 2007)

تابع الجدول رقم (٨, ١).

المراجع	المواد	الأدوات والتقنيات	طريقة الاختبار
(Shin et al. 2006b) (Li et al. 2006) (Bellan et al. 2005) (Xu et al. 2006) (Tan and Lim 2006a) (Shin et al. 2006a)	بوليمرات فعالة كهربائياً (Electroactive polymers) مركب نايلون-٦ / (MMT) (مكون من جسيمات) <sup>(*)</sup> Nylon-6 / MMT composite (particulate) PEO (Piezoelectric) كهرضغطي PLLA مركب بولي (فينيل الكحول) / فيريتين (مكون من جسيمات) <sup>(*)</sup> Poly (vinyl alcohol) / ferritin composite (particulate)	(أ) اختبار الانحناء ثلاثي النقاط باستخدام مجهر القوة الذرية (Three - point bend test using AFM) 	اختبار الانحناء (Bend test)
(Gu et al. 2005)	PAN	(ب) الانحراف العمودي للنهاية الحرة للليف، مع نهاية ثابتة مرتبطة بطرف مجهر القوة الذرية Vertical deflection of free - end of fiber, ) (with fixed end attached to AFM tip) 	
(Wang et al. 2004)	مركب حرير / PEO (خليط) <sup>(*)</sup> (Silk / PEO composite (blend))	(أ) تتليم بلاستيكي - مرن لمقطع عرضي ليف باستخدام مجهر القوة الذرية Elastic - plastic indentation of fiber cross ) (section using AFM) 	تتليم نانووي (Nanoindentation)
(Mack et al. 2005) (Mathew et al. 2005)	مركب PAN / غرافيت (مكون من جسيمات) PAN / graphite composite (particulate) مركب بولي (بوتيلين تيريفثالات) / أنابيب الكربون النانوية (ألياف) <sup>(*)</sup> Poly(butylene terephthalate) / carbon nanotube (CNT) composite (fiber)	(ب) تتليم مرن باستخدام مجهر القوة الذرية (Elastic indentation using AFM) 	

تابع الجدول رقم (٨, ١).

المراجع	المواد	الأدوات والتقنيات	طريقة الاختبار
(Yuya et al. 2007)	PAN	(أ) نظام ألياف النانو - العتلة المايكروية الرنان Resonating microcantilever - ) (nanofiber system 	رنين ميكانيكي (Mechanical ) (resonance)
(Zussman et al. 2005)	PAN الملتحلل بالحرارة (Pyrolyzed PAN)	(ب) رنين ميكانيكي مع نهاية واحدة لليف حر Mechanical resonance with one end ) (of fiber free 	
(Ji et al. 2006)	مركب بوليستيرين / MMT (مكون من جسيمات) <sup>(١)</sup> Polystyrene / MMT composite (particulate)	مجهر تعديل قوة القص (Shear modulation force microscopy) 	تقنيات أخرى (Others)

<sup>(١)</sup> يدل على نوع المركب، أي مُعزز بالجسيمات أو مُعزز بالألياف أو مزيج بوليمري ذو طورين متميزين.

### (٨, ٣) تأثير معالجة الألياف على البنية والخصائص الميكانيكية EFFECT OF FIBER PROCESSING ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES

لقد تم استخدام أنواع عديدة من إستراتيجيات المعالجة لتعزيز الخصائص الكيميائية والكهربائية والميكانيكية لألياف النانو المغزولة كهربائياً لتناسب مع التطبيقات المقصودة. وتشمل هذه الإستراتيجيات تحسين بارامترات أو محددات الغزل الكهربائي (optimization of electrospinning parameters) وتطبيق المعالجة ما بعد الغزل الكهربائي (post - electrospinning treatment) وإنتاج ألياف النانو المركبة (production of composite nanofibers). وسيتم في هذه الفقرة استكشاف تأثير هذه الإستراتيجيات على البنية والخصائص الميكانيكية لألياف النانو المغزولة كهربائياً.

**(٨,٣,١) بارامترات الغزل الكهربائي Electrospinning Parameters**

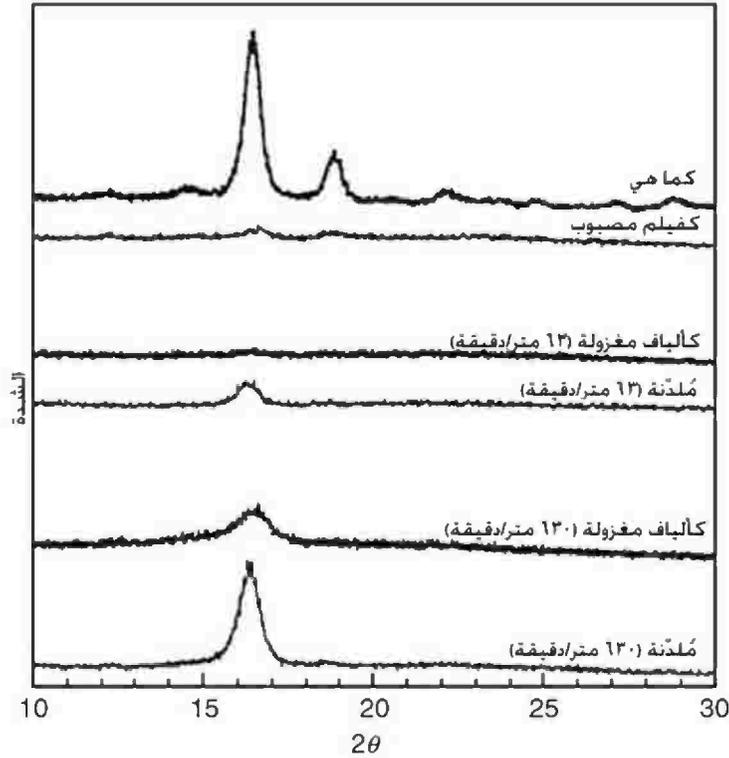
تم تصنيف بارامترات الغزل الكهربائي من قبل Doshi و Reneker (١٩٩٥) إلى ثلاث مجموعات، وهي خصائص المحلول (solution properties)، والمتغيرات الخاضعة للتحكم (controlled variables)، وبارامترات البيئة المحيطة (ambient parameters). تشمل خصائص المحلول اللزوجة (viscosity) والموصلية (conductivity) والتوتر السطحي (surface tension) والوزن الجزيئي للبوليمر (polymer molecular weight) وعزم القطب المزدوج (dipole moment) وثابت العزل الكهربائي (dielectric constant). وتشمل المتغيرات الخاضعة للتحكم معدل التدفق (flow rate) وقوة الحقل الكهربائي (electric field strength) والمسافة بين طرف المحقنة والمجمع (distance between tip and collector) وتركيب المجمع (collector composition) والشكل الهندسي (geometry). وتشمل بارامترات البيئة المحيطة درجة الحرارة والرطوبة وسرعة الهواء (air velocity) (Pham et al. 2006). ويمكن ملاحظة أن هناك مجموعة متنوعة من البارامترات التي يمكن التحكم بها. وقد قدم Pham وآخرون استعراضاً عن تأثير بارامترات العملية على شكل الألياف (Pham et al. 2006) لمعظم الدراسات التي تختبر تأثيرات بارامترات عملية المعالجة على قطر الألياف وتجانس الألياف. وتؤثر بارامترات عملية المعالجة على الشكل والخصائص الميكانيكية لألياف النانو بدرجات متفاوتة ولكن لن يتم استعراض كل علاقات بارامترات عملية المعالجة - الشكل - الخصائص الميكانيكية تلك. وسيتم عرض البارامترات المختبرة بشكلٍ شائع في هذه الفقرة.

بشكلٍ عام، فإن أي عملية تؤدي إلى إنتاج ألياف متجانسة ذات أقطار صغيرة ستنتج ألياف صلبة وقوية مع ليونة أو قابلية سحب (ductility) منخفضة. إن الألياف المتجانسة ذات الأقطار الأكبر هي أقل صلابة وقوة ولكنها قابلة للسحب أكثر. ويمكن تفسير تأثير الحجم هذا من خلال محاذاة السلسلة الجزيئية الناجمة عن القص (shear - induced molecular chain alignment) أثناء الغزل الكهربائي. وقد قامت قوى القص (shear forces) الكبيرة المقترنة بالتصلب (solidification) السريع لنفث البوليمر بتمديد سلاسل البوليمر على طول محور الألياف ومنعت السلاسل الجزيئية من الاسترخاء والعودة إلى هيئتها التوازنية (equilibrium conformations) (Jaeger et al. 1996). بما أن الألياف ذات الأقطار الصغيرة قد لاقت إجهاداً أعلى من تلك ذات الأقطار الأكبر، فإن درجة توجيه السلسلة الجزيئية (molecular chain orientation) في الألياف ذات الأقطار الصغيرة هي أعلى من الألياف ذات الأقطار الأكبر. وبالتالي؛ تميل الألياف الدقيقة إلى أن تكون ذات صلابة (stiffness) ومتانة أعلى من الألياف ذات الأقطار الأكبر.

**(٨,٣,١,١) سرعة سحب الألياف Fiber Take-Up Velocity**

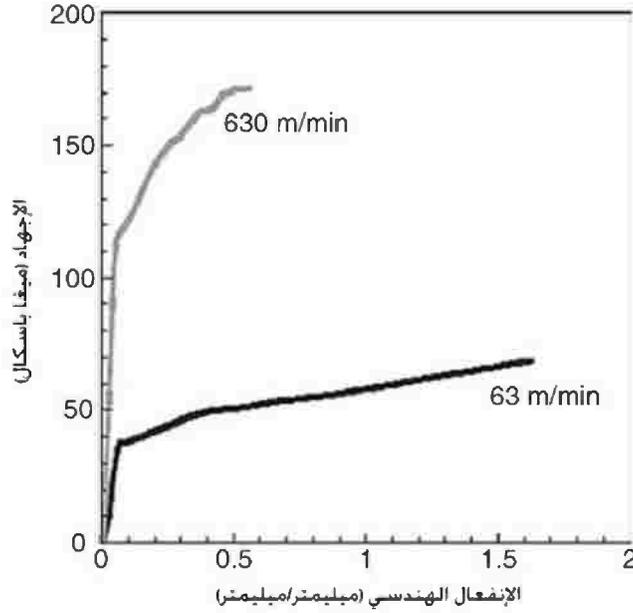
إن بارامتر المعالجة الأكثر شيوعاً الذي تمت دراسته فيما يتعلق بالبنية والخصائص الميكانيكية لألياف النانو المغزولة كهربائياً هو معدل جمع الألياف (rate of fiber collection) (Inai et al. 2005; Thomas et al. 2006; Zussman et al. 2006; Jose et al. 2007). تقوم عملية جمع ألياف النانو المغزولة كما هي من دون معالجة إضافية على أسطوانة دوارة (rotating drum) أو عجلة دوارة (rotating wheel) بمحاذاة ألياف النانو في اتجاه الدوران. وتمدد طريقة الجمع هذه أيضاً نفث الغزل الكهربائي

بشكلٍ إضافي؛ مما يؤدي إلى إنتاج ألياف بأقطار أصغر ودرجة توجيه جزيئي أعلى عند المقارنة مع ألياف النانو المغزولة التي لم تخضع لمعالجة إضافية. يكون هذا التأثير أكثر وضوحاً عندما يتم زيادة معدل الجمع أو سرعة السحب (take - up velocity). ويمكن ملاحظة هذا من نتائج انعراج الأشعة السينية (x-ray diffraction) لألياف النانو التي تم جمعها عند سرعتي سحب مختلفتين في الشكل رقم (٨، ١).



الشكل رقم (٨، ١). تأثير سرعة السحب (take - up velocity): مخطط انعراج الأشعة السينية (X-ray diffraction (XRD) diagram) لألياف الـ (PLLA) المغزولة كهربائياً عند سرعة سحب ٦٣ و ٦٣٠ متر / دقيقة. (من Inai, R., Kotaki, M., and (Ramakrishna, S., *Nanotechnology*, 16, 208, 2005).

لقد أظهرت ألياف النانو المغزولة كهربائياً عند سرعة سحب ٦٣٠ متر / دقيقة ذروة واسعة (broad peak) عند  $2\theta$  بحدود ١٧ درجة، في حين لم تُظهر ألياف النانو المغزولة كهربائياً عند ٦٣ مترًا / دقيقة أي ذروة. وأشارت النتائج إلى أن زيادة سرعة السحب قد أنتجت بنية جزيئية (molecular structure) مرتبة بشكلٍ عالٍ. وقد تم تأكيد هذه الميزة عن طريق تصليب (annealing) الألياف. ونتيجة لارتفاع درجة التمدد والتوجيه الجزيئي، تمتلك الألياف التي تنتج من سرعات السحب الأعلى معامل Young أعلى ومتانة شد أعلى ولكن انفعالاً أقل عند القطع (Inai et al. 2005; Thomas et al. 2006; Zussman et al. 2006). كما هو مبين في الشكل رقم (٨، ٢).

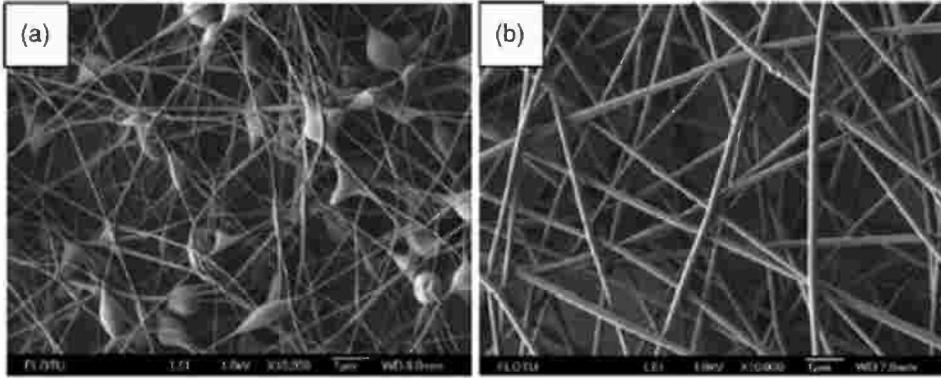


الشكل رقم (٨، ٢). منحنيات إجهاد - انفعال الشد (tensile stress - strain curves) لألياف (PLLA) النانوية المفردة المغزولة كهربائياً عند سرعات سحب ٦٣ و ٦٣٠ متر / دقيقة. (من (Inai, R., Kotaki, M., and Ramakrishna, S., *Nanotechnology*, 16, 208, 2005).

وفي دراسة قام بها Jose وآخرون (Jose et al. 2007)، وُجد بأن سرعات السحب الأعلى تُنتج تحولات طورية (phase transformations) لبلورات النايلون-٦ (nylon-6 crystals) من الطور متبدل الاستقرار (metastable phase)  $\gamma$  إلى الطور  $\alpha$  والمعروف بأن له خصائص ميكانيكية أفضل.

#### (٨، ٣، ١، ٢) تركيز البوليمر Polymer Concentration

لقد وُجد أن لزوجة المحلول، والتي يتم التحكم بها عن طريق ضبط تركيز البوليمر، هي واحدة من العوامل التي لديها التأثير الأكبر على حجم وشكل الألياف. عند تراكيز منخفضة للبوليمر تتشكل عيوب (defects) في الشكل تكون على شكل خرزات كروية (spherical - shaped beads) أو على شكل خرزات مغزلية (spindle - shaped beads) على طول الألياف. ويرجع هذا إلى تراكم سلسلة غير كافٍ لتشكيل ألياف متجانسة (uniform fibers) في المحاليل المخففة (dilute solutions) (Pham et al. 2006). تملك الألياف المشكلة عند تراكيز منخفضة أقطاراً أصغر. وعند زيادة تركيز البوليمر يقل تشكيل الخرزات وتصبح الألياف أكثر تجانساً ويزاد قطر الألياف. وعندما يكون المحلول مُركّزاً جداً أو لزجاً (viscous) تجف القطيرة (droplet) عند رأس المحقنة قبل أن يتمكن النفاث من البدء. يُظهر الشكل رقم (٨، ٣) ألبينات الصوديوم / أكسيد البولي إيثيلين (sodium alginate / PEO) المغزولة كهربائياً عند تركيزين مختلفين للبوليمر (Lu et al. 2006). فعند تركيز أقل للبوليمر شوهدت الخرزات بينما عند تركيز أعلى للبوليمر شوهدت ألياف نانو ملساء (smooth nanofibers).



الشكل رقم (٣،٨). شكل الألياف المغرولة كهربائياً (morphology of electrospun fibers) عند تراكيز محلول مختلفة: (a) ١٪ و (b) ٣٪. (من (Lu, J.-W., Zhu, Y.-L., Guo, Z.-X., Hu, P., and Yu, J., *Polymer*, 47, 8026, 2006))

وقد أشارت كل الدراسات المتضمنة إنشاء رابط بين تركيز البوليمر والشكل والخصائص الميكانيكية بأن لألياف النانو خصائص ميكانيكية رديئة عند تواجد الخرزات في ألياف النانو (Huang et al. 2004; Bolgen et al. 2005; Lu et al. 2006). فتمتلك ألياف النانو مع الخرزات معامل Young ومثانة شد واستطالة (elongation) أقل عند القطع. ويعود هذا إلى تراكيز الإجهاد (stress concentrations) الناجمة عن الخرزات عندما تتمدد ألياف النانو. ومع ذلك فمن المثير للاهتمام ملاحظة أنه في حال أمكن إنتاج ألياف نانو متجانسة عند تركيز معين للبوليمر فإن الزيادة في التركيز ستؤدي إلى انخفاض في المعامل والمثانة (Huang et al. 2004). ويمكن أن يرجع ذلك إلى حقيقة أن الألياف الناتجة عند تراكيز أقل للبوليمر تملك أقطاراً أصغر؛ وبالتالي يمكن لتأثيرات الحجم أن تلعب دوراً مهماً (Tan et al. 2005a,b; Chew et al. 2006; Ramakrishna et al. 2006). وسبب آخر محتمل هو الطبيعة الأقل لزوجة للمحاليل المخففة التي من شأنها أن توحى بأن سلاسل البوليمر تبدي تحركاً أكثر لتتحد في اتجاه محور الليف (fiber axis) أثناء الغزل الكهربائي. وبالتالي؛ يمكن أن يكون هناك توجيه جزيئي أعلى لسلاسل البوليمر على طول محور الليف في الألياف الأصغر الناتجة بواسطة المحاليل المخففة أكثر.

#### (٨،٣،١،٣) بارامترات المعالجة الأخرى Other Processing Parameters

##### (٨،٣،١،٣،١) موصلية المحلول Solution Conductivity

في بعض الحالات يملك المذيب الذي يكون البوليمر فيه قادراً على الانحلال موصلية منخفضة؛ وبالتالي يمكن إنتاج ألياف فقط بحجم مايكروني عن طريق الغزل الكهربائي. وعادةً يُضاف مذيب ثانٍ ذو ثابت عزل كهربائي (dielectric constant) أعلى لزيادة موصلية المحلول؛ مما يسمح بالتالي بإنتاج ألياف بحجم نانوي (Lee et al. 2003a). وقد درس Bolgen وآخرون (٢٠٠٥) تأثيرات تغيير النسبة المئوية لمذيب ذي ثابت عزل كهربائي عالٍ. وقد أدت زيادة النسبة المئوية لهذا المذيب إلى انخفاض كبير في قطر الألياف. ورغم أنه من المتوقع أن الألياف الأصغر الناتجة تعني بأن معامل Young والمثانة يجب أن يزدادان في حين يجب أن تنقص الاستطالة عند القطع، إلا أن نتائج Bolgen والآخرين قد أظهرت أن جميع الخصائص الميكانيكية أعلاه قد انخفضت عندما انخفض قطر الألياف. وقد يعود ذلك إلى سبب وجود الخرزات في الألياف الدقيقة.

**Electric Field Strength** (٨,٣,١,٣,٢) قوة الحقل الكهربائي

يمكن أن يؤدي تطبيق جهد كهربائي أعلى إلى إنتاج حقل كهربائي أقوى وإلى تسريع الشحنات في نفاث الغزل الكهربائي (electrospinning jet). وهذا يؤدي إلى زيادة في استطالة الألياف وبالتالي تشكيل ألياف دقيقة (Deitzel et al. 2001). وفي دراسة قام بها Gu وآخرون (٢٠٠٥)، وُجد بأن تطبيق جهد كهربائي أعلى يؤدي إلى توجيه جزئي أعلى داخل ألياف النانو. وقد أدى ذلك إلى قياس معامل Young أعلى من أجل الياف النانو المفردة.

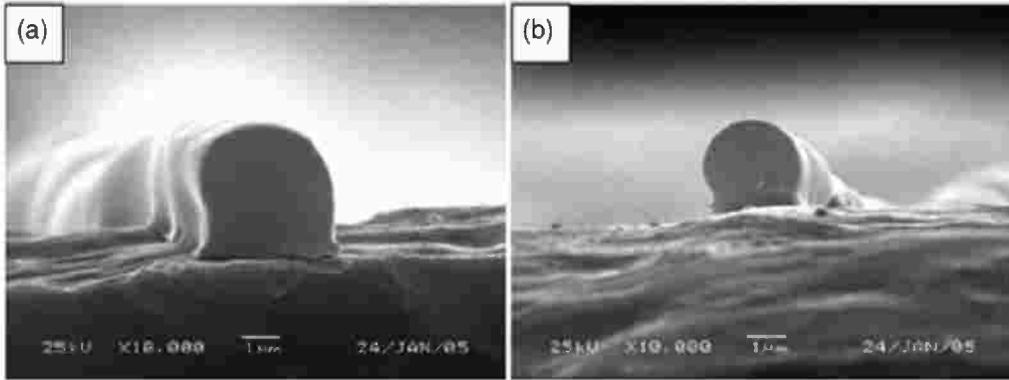
**Post-Electrospinning Treatments** (٨,٣,٢) المعالجات ما بعد الغزل الكهربائي

يمكن أن تطبق معالجات فيزيائية أو كيميائية على ألياف النانو المغزولة كما هي، والتي لم تخضع لمعالجة إضافية من أجل تحسين الصلابة أو المتانة أو قابلية السحب (الليونة) للمنتج النهائي. وقد يكون ذلك مهماً في التطبيقات الطبية الحيوية، كما هو في الحالات التي يتوجب فيها على ألياف النانو أن تتحلل ببطء أكثر في بيئة رطبة عند درجة حرارة الجسم.

**Cross-Linking** (٨,٣,٢,١) الربط المتشابك

يشترك الربط المتشابك (cross - linking) بتشكيل روابط تساهمية (covalent bonds) بين سلاسل البوليمر، ويتم تطبيقه في كثير من الأحيان لتحسين الأداء الميكانيكي الحراري (thermomechanical performance) لطبقات ألياف النانو المستوية الناتجة (Zhang et al. 2006). ويتضمن الربط المتشابك باستخدام وسائل فيزيائية مثل التشعيع فوق البنفسجي (UV irradiation) إضافة عامل ربط متشابك (cross - linking agent) إلى محلول البوليمر وتشعيع المنتج المغزول كهربائياً مباشرة بعد الغزل (Choi et al. 2006). وقد درس Choi وآخرون تأثيرات زيادة كثافة عامل الربط المتشابك، ووجدوا بأن معامل Young والمتانة تزداد مع الزيادة في كثافة عامل الربط المتشابك (Choi et al. 2006). وقد أدت زيادة كثافة عامل الربط المتشابك أيضاً إلى إنتاج ألياف ذات شكل أفضل عند الاحتفاظ بدرجة حرارة الغرفة لبوليمر ذي درجة حرارة تحول زجاجي (glass transition temperature) منخفضة جداً كما هو موضح في الشكل (٨,٤). وقد أنشأ الربط المتشابك روابط تساهمية داخل الألياف (intrafiber) وكذلك بين الألياف (interfiber)؛ وبالتالي يمكن تفسير تحسن أداء الشد في هذه الدراسة عن طريق العدد المتزايد من نقاط الاتصال المرتبطة (bonded junction points) بشكلٍ دائم بين الألياف بواسطة التصلب المشترك (co - curing) بين الألياف المتراكبة، وكذلك عن طريق الصلابة المتزايدة للألياف نفسها بواسطة الربط المتشابك لجزئيات البوليمر داخل الليف.

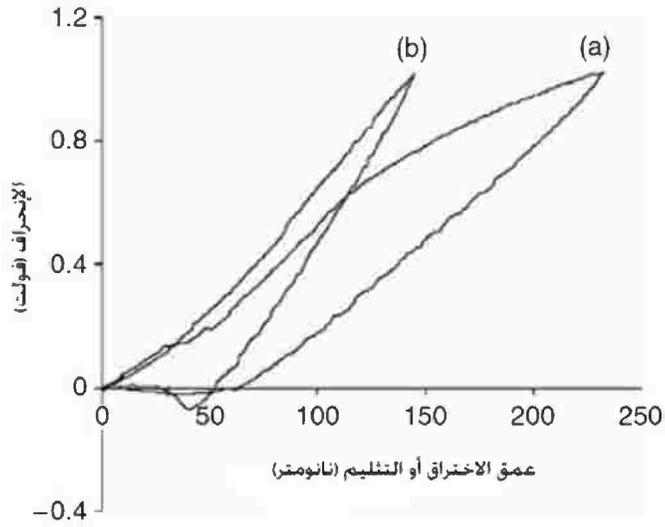
ويتضمن الربط المتشابك باستخدام الوسائل الكيميائية تعريض الطبقات المستوية لألياف النانو إلى عامل ربط متشابك عن طريق الغمر (immersion) في محلول الربط المتشابك أو عن طريق التعريض (exposure) لبخار عامل الربط المتشابك في بيئة مغلقة (Zhang et al. 2006). وقد ذُكر بأن الربط المتشابك باستخدام الوسائل الكيميائية هو أكثر كفاءة من الوسائل الفيزيائية (Zhang et al. 2006). وفي دراسة قام بها Zhang وآخرون (٢٠٠٦)، عزز الربط المتشابك لألياف الجيلاتين النانوية معامل Young ومتانة الشد إلى ما يقرب من عشر مرات. وكما ذُكر في مثال الربط المتشابك السابق، يرجع هذا التحسن الهائل في الخصائص الميكانيكية إلى تشكيل روابط تساهمية داخل وبين الألياف. ومن المثير للاهتمام أن تمدد طبقة ألياف النانو لم يقل بواسطة عملية الربط المتشابك على الرغم من أن الصلابة والمتانة قد ازدادت.



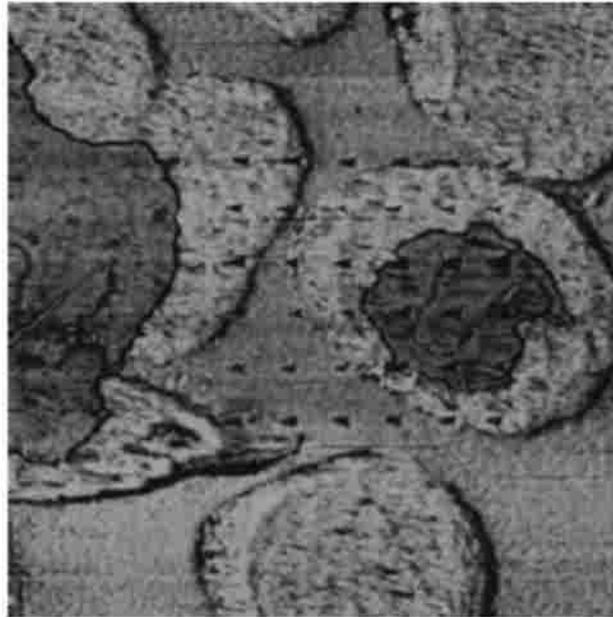
الشكل رقم (٨،٤). صور مقطعية عرضية (cross - sectional images) بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لألياف البولي بوتادايين المغزولة كهربائياً (electrospun crosslinked polybutadiene fibers) والمرتبطة بشكل متشابك مع نسب مئوية مختلفة لعامل الربط المتشابك (crosslinker): (a) ٠,٥ ٪ وزن و (b) ٣ ٪ وزن. (نقلًا عن Hong, J.-P., Seo, Y.S., Choi, S.-S., Chung, S.M., and Nah, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 2333, 2006).

#### (٨،٣،٢،٢) المعالجة الكيميائية Chemical Treatment

تتضمن المعالجة الكيميائية غمر ألياف النانو في مادة كيميائية مما يؤدي إلى تغيير في بنية ألياف النانو. يعتبر غمر الحرير المغزول كهربائياً (electrospun silk) في الميثانول (methanol) معالجة كيميائية شائعة (Wang et al. 2004; Chen et al. 2006). غالباً ما تكون ألياف الحرير المغزولة كما هي (as - spun silk fibers) (التي لم تخضع إلى أي معالجة إضافية) لابلورية (amorphous) (عديمة الشكل)، حيث لا يوجد هناك ما يكفي من الوقت للترتيب الجزيئي والتبلور (crystallization). ومن أجل تعزيز صلابة ومتانة ألياف الحرير النانوية، يتم غمر الألياف المغزولة كما هي، والتي لم تخضع لأي معالجة إضافية في الميثانول للحث على التحول الجزيئي (molecular transformation) من لفائف عشوائية (random coil) إلى بلورات بيتا الصفيفية ( $\beta$ -sheet crystals). وقد أظهرت اختبارات الشد لطبقات مستوية من ألياف الحرير النانوية المعالجة بالميثانول أن هذه المعالجة أدت إلى زيادة المتانة وقابلية السحب (الليونة). ولم يكن الانخفاض الملحوظ في معامل Young حاسماً كما كان سلوك الشد معتمداً على تجمعات الألياف أكثر من الخاصية البنوية (structural character) لجزيئات الألياف (Chen et al. 2006). وقد أظهرت دراسة التليم النانوي (nanoindentation) لليف نانوي مفرد بأن هذه المعالجة قد زادت بالفعل من معامل Young (Wang et al. 2004) كما هو موضح في الشكل رقم (٨،٥) من خلال ميل الانحدار (steeper slope) لمنحني إزالة التحميل (unloading curve) للليف معالج بالميثانول (methanol - treated fiber). ومن المثير للاهتمام أن نلاحظ بأن المعالجة بالميثانول قد أحدثت تحولاً طورياً من سطح الليف النانوي حتى اللب. ويُظهر الشكل رقم (٨،٦) صورة طورية باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM phase image) للمقطع العرضي للليف نانوي من الحرير تم معالجته بالميثانول مع مجموعة من الثلمات أو الفجوات (indentations). في التصوير الطوري باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM)، تبدو المناطق الأكثر ليونة أغمق وتبدو المناطق الأكثر صلابة أكثر سطوعاً. ويظهر اللب أغمق من القشرة. وبالتالي؛ فإن هذا يدل على أن اللب والذي هو أكثر ليونة مركب من جزيئات غير متبلورة في حين تتكون القشرة والتي هي أكثر قساوة من بلورات بيتا الصفيفية.



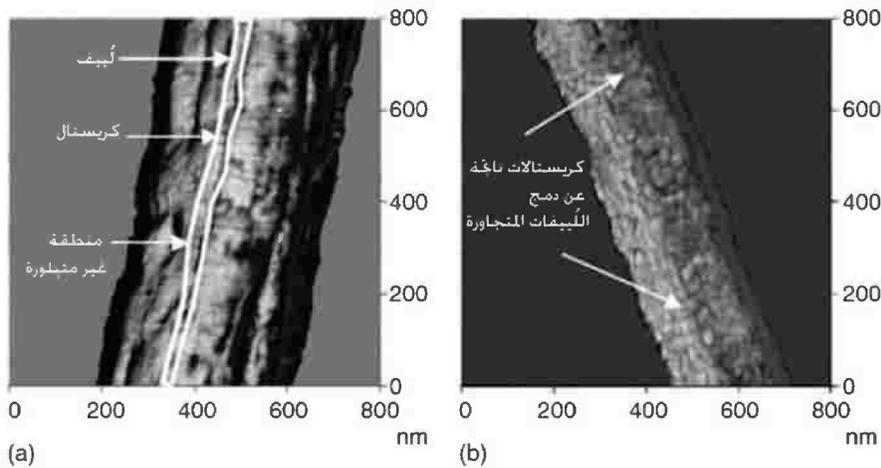
الشكل رقم (٨،٥). منحنيات تمثيلية للتحميل وإزالة التحميل للألياف (loading and unloading curves): (a) ليف مغزول كما هو لم يخضع لمعالجة إضافية (as - spun fiber)، و (b) ليف تم معالجته بالميثانول (methanol - treated fiber). (نقلًا عن Wang, M., Jin, H.-J., Kaplan, D.L., and Rutledge, G.C., *Macromolecules*, 37, 6856, 2004).



الشكل رقم (٨،٦). صورة طورية (phase image)  $(2 \times 2 \mu\text{m})$  باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) للمقطع العرضي للليف تم معالجته بالميثانول (cross section of methanol-treated fiber). (من Wang, M., Jin, H.-J., Kaplan, D.L., and Rutledge, G.C., *Macromolecules*, 37, 6856, 2004).

## Temperature (٨,٣,٢,٣) درجة الحرارة

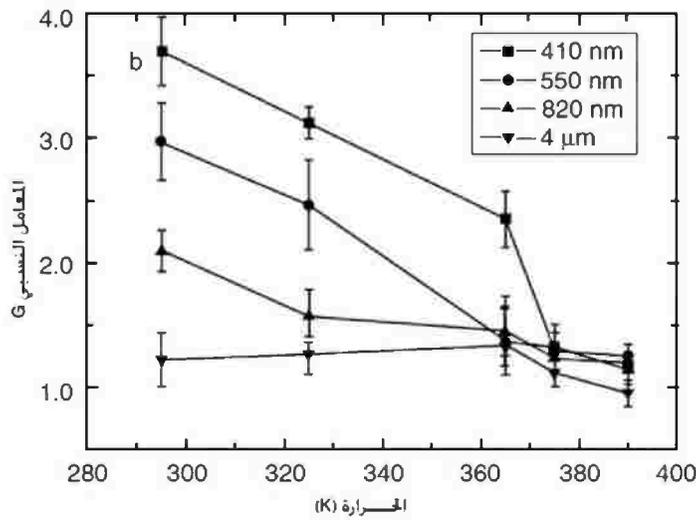
لقد تم تطبيق المعالجة الحرارية (heat treatment) للبوليمرات عن طريق التصليب لزيادة تبلور البوليمرات غير المتبلورة (لابلوريّة) أو البوليمرات شبه المتبلورة (semicrystalline polymers). تعمل هذه العملية على زيادة صلابة وقوة البوليمر. وفي دراسة قام بها Tan و Lim (2006a)، وُجد بأن تصليب ألياف النانو المغزولة كهربائياً فوق درجة حرارة التحول الزجاجي يُنقص قطر الألياف بنسبة ١٠٪ ويزيد معامل Young بنسبة ١٥٠٪. وقد حدث هذا التغيير في المعامل عن طريق التغيير في شكل ألياف النانو كما هو موضح في الشكل رقم (٨,٧). فيحفز التصليب نمو البلورات واندماج البلورات من الليفيات المتجاورة، والتي تعمل على تقوية الروابط بين الليفيات داخل ليف النانو. وقد أدى هذا إلى المزيد من المقاومة للتشوه (تغيير الشكل)، كما ظهر من خلال المعامل الأعلى.



الشكل رقم (٨,٧). صورة طورية لألياف الـ (PLLA) النانوية المغزولة كهربائياً. (a) ليف نانو مغزول، كما هو لم يخضع لمعالجة إضافية (as spun nanofiber) و (b) ليف نانو مُتصلب (annealed nanofiber). (تمت إعادة إنتاجها من Tan, E.P.S. and Lim, (C.T., *Nanotechnology*, 17, 2649, 2006a).

على الرغم من أن تأثير تغيير درجة الحرارة ليس معالجة ما بعد الغزل الكهربائي، إلا أنه موضح هنا أنه عندما يتم استخدام بعض المنتجات النهائية المغزولة كهربائياً في تطبيقات عند درجات حرارة مرتفعة فإنه من المفيد معرفة تأثيرات زيادة درجة الحرارة على البنية والخصائص الميكانيكية. لقد تم استخدام الفحص المجهرى لقوة القص المعدلة (shear modulation force microscopy - SMFM) لدراسة آثار زيادة درجة الحرارة على البوليمرات المغزولة كهربائياً (electrospun polystyrene - PS) (Ji et al. 2006). ويظهر الشكل رقم (٨,٨) التغيير في معامل السطح النسبي (surface relative modulus) كتابع (كدالة) لدرجة الحرارة عند أقطار ألياف مختلفة. فعندما ازدادت درجة الحرارة انخفض المعامل النسبي. وعلى ما يبدو فإن معدل الانخفاض هو أعلى بالنسبة للألياف الأصغر. فعندما تقترب درجة الحرارة من ٣٣٧ كالفن (337 K)، والتي هي درجة حرارة

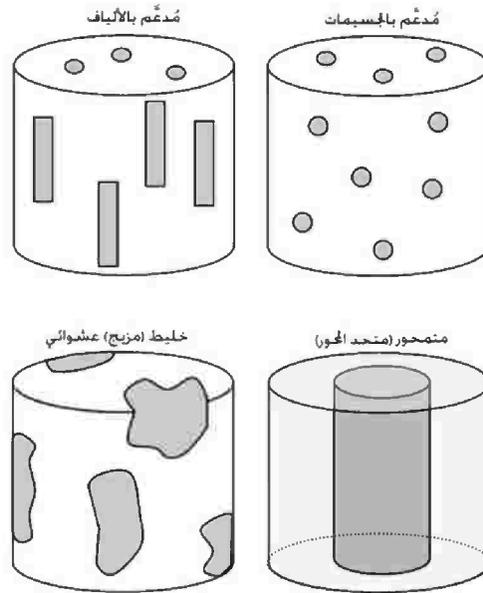
التحول الزجاجي، يقترن معامل كل الألياف من 1، والذي يتطابق مع القيمة الكتلية لفيلم رقيق (bulk thin - film value). من هذه الملاحظات، يمكن استنتاج أنه عندما تزداد درجة الحرارة فوق درجة حرارة التحول الزجاجي فإن السلاسل الجزيئية الموجهة ستسترخي إلى حالتها التوازنية (equilibrium state)، بغض النظر عن قطر الليف. وعندما تمتلك الألياف الأصغر درجة أعلى من التوجيه الجزيئي (الفقرة ٨.٣.١)، فإن تأثير استرخاء السلسلة الجزيئية (molecular chain relaxation) عند ارتفاع درجة الحرارة سوف يكون أكثر وضوحاً، كما هو واضح من الشكل رقم (٨.٨). ولهذه الدراسة تأثيرات على الألياف المغزولة كهربائياً حيث تكون درجة الحرارة التي عندها يتم إنجاز العمل قريبة من درجة حرارة التحول الزجاجي.



الشكل رقم (٨.٨). المعامل النسبي (relative modulus) لألياف البوليسترين المغزولة كهربائياً (electrospun polystyrene fibers) كوظيفة لدرجة الحرارة عند أقطار مختلفة للألياف. (نقلاً عن Ji, Y., Li, B., Ge, S., Sokolov, J.C., and Rafailovich, M.S., (Langmuir, 22, 1321, 2006).

### (٨,٣,٣) ألياف النانو المركبة Composite Nanofibers

ألياف النانو المركبة (composite nanofibers) هي ألياف تتكون من اثنين أو أكثر من المكونات المختلفة داخل كل ليف. تشمل أنواع المركبات المغزولة كهربائياً الألياف المعززة بالألياف أو بالجسيمات (fiber- or particulate - reinforced fibers) وخليئات البوليمرات (polymer mixtures) في شكل خليئات عشوائية (random blends) أو ألياف نانوية متمحورة (coaxial nanofibers) كما هو موضح في الشكل رقم (٨.٩).



الشكل رقم (٨,٩). أنواع ألياف النانو المركبة المغزولة كهربائياً (electrospun composite nanofibers).

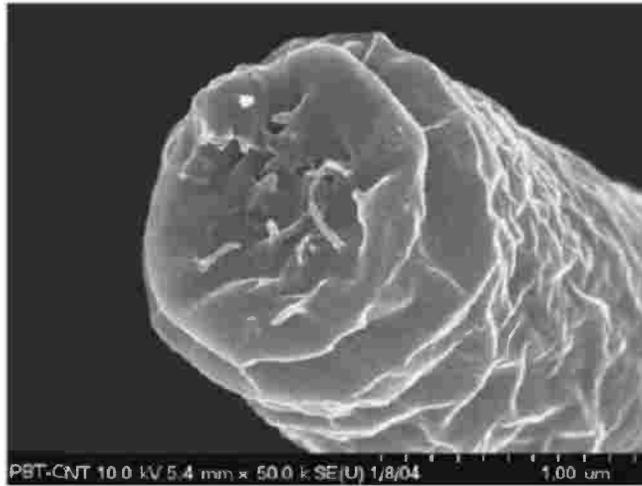
#### (٨,٣,٣,١) المركبات المعززة بالحشوات Filler-Reinforced Composites

يتم إضافة مواد الحشوات مثل الجسيمات النانوية (nanoparticles) أو الصفائح النانوية (nanoplatelets) أو أنابيب الكربون النانوية (carbon nanotubes - CNTs) أو ألياف النانو (nanofibers) إلى محلول البوليمر لتحسين الخصائص الميكانيكية لألياف النانو بطريقة مماثلة للمركبات الكتلية (bulk composites).

#### (٨,٣,٣,١,١) ألياف النانو المعززة بالألياف Fiber-Reinforced Nanofibers

تعزيزات الألياف (fiber reinforcements) هي مواد تعزيز (reinforcement materials) أحادية البعد وتظهر عادةً في شكل ألياف قصيرة. أنابيب الكربون النانوية (CNTs) هي الشكل الأكثر شيوعاً لتعزيز الألياف من أجل ألياف النانو البوليميرية المغزولة كهربائياً. ولا تقتصر ميزات إضافة أنابيب الكربون النانوية (CNTs) إلى مصفوفة البوليمر على التحسينات الميكانيكية فقط بل تشمل أيضاً إمكانية إنشاء منتجات موصلة كهربائياً في مستوى النانو (Chronakis 2005). وبشكل عام، تؤدي إضافة ١ % من أنابيب الكربون النانوية (CNTs) إلى ألياف النانو إلى زيادة من ٣ إلى ٤ مرات في معامل Young (Ayutsede et al. 2006; Jose et al. 2007; McCullen et al. 2007). وقد ظهر أيضاً بأن نسباً مئوية أعلى من أنابيب الكربون النانوية (CNTs) تصل إلى حد ٥ % وزناً تزيد من المعامل (modulus) لألياف النانو الناتجة (Mathew et al. 2005). ويرجع تعزيز الصلابة هذا إلى المحاذاة التفضيلية (preferential alignment) لأنابيب الكربون النانوية (CNTs) على طول محور الألياف. كما وجد أيضاً أن أنابيب الكربون النانوية (CNTs) تزيد من تبلور (crystallinity) مصفوفة البوليمر عن طريق

التصرف كعوامل تنوية (nucleating agents) لجزيئات البوليمر (Ayutsede et al. 2006)، والتي تساهم في تصليب ألياف النانو. يُظهر الشكل رقم (٨،١٠) المقطع العرضي (cross section) لأنابيب الكربون النانوية (CNTs) منطمة داخل ليف نانوي. وعلى أي حال، عادةً ما تتأثر المتانة والاستطالة عند القطع بشكلٍ عكسي عن طريق إضافة أنابيب الكربون النانوية (CNTs). ويكون هذا صحيحاً خصوصاً عندما لا تكون أنابيب الكربون النانوية (CNTs) مبعثرة بشكلٍ متجانس داخل مصفوفة البوليمر، فتكون غير متراصة بشكلٍ تام على طول محور الليف وتشكل تكتلات (agglomerates). ويمكن أن يؤدي الربط البيني (interfacial bonding) الضعيف بين أنابيب الكربون النانوية (CNTs) ومصفوفة البوليمر أيضاً إلى نقل حمل (load transfer) غير فعال وبالتالي متانة أقل. ويمكن أن تكون تكتلات الأنابيب النانوية بمثابة عيوب حرجة (critical flaws) تُنقص من الانفعال والمتانة النهائية للألياف (Ayutsede et al. 2006).

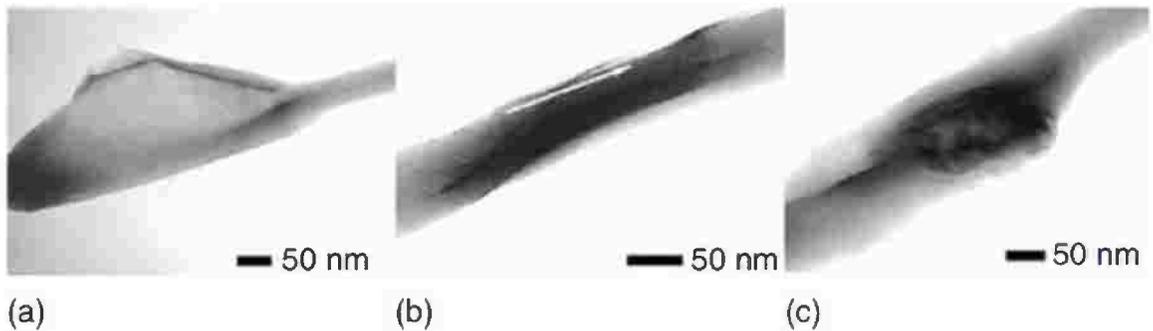


الشكل رقم (٨،١٠). صورة مقطعية - عرضية بالجهر الإلكتروني الماسح (SEM cross - sectional image) لليف نانوي تُظهر أنابيب كربون نانوية مُنطمة (embedded CNTs). (تمت إعادة طباعتها من Mathew, G., Hong, J.P., Rhee, J.M., Lee, H.S., and Nah, C., *Polymer Testing*, 24, 712, 2005).

إن شعيرات ألفا-كيتين ( $\alpha$ -chitin) هي تعزيزات ليفية من مصادر بيولوجية، وقد تم استخدامها لتعزيز ألياف الـ (PVA) النانوية (Junkasem et al. 2006). وخلافاً لألياف النانو المركبة المعززة بأنابيب الكربون النانوية (CNTs)، فقد ازدادت متانة الشد لألياف الـ (PVA) النانوية المعززة بالألفا-كيتين باستخدام نسبة مئوية صغيرة من مادة التعزيز. ويعود هذا إلى التفاعل بين الـ (PVA) وشعيرات الكيتين عبر الربط الهيدروجيني (hydrogen bonding). وعلى أي حال فقد أدى مثل هذا التفاعل إلى أن تصبح مركبات النانو أكثر صلابة مع ازدياد محتوى الشعيرات؛ مما أدى إلى انخفاض ملحوظ في الاستطالة عند القطع. وبمجرد أن يحدث تكديس (aggregation) للكيتين، تنخفض متانة مركب ألياف النانو. وقد وُجد بأن معامل Young يزداد (من ٤ إلى ٨ مرات) مع إضافة الكيتين حتى يبدأ تشكل التكدسات.

**Particulate-Reinforced Nanofibers المعززة بالجزئيات (٨,٣,٣,١,٢)**

سنصنف في هذا الفصل الصفيحات النانوية / الرقائق النانوية (nanoflakes) والجزئيات النانوية كتعزيزات جسيمانية (particulate reinforcements) بكونها ثنائية أو ثلاثية الأبعاد، على التوالي. إن النوع الأكثر شيوعاً لألياف النانو المغزولة كهربائياً والمعززة بالجزئيات هو ألياف النانو المعززة بالعضار (clay) أو المونتموريلونيت (montmorillonite - MMT) (Ji et al. 2006; Li et al. 2006; Ramakrishna et al. 2006). تعتمد فعالية التعزيز بال (MMT) على مدى تقشر طبقات ال (MMT) بشكل جيد داخل الألياف النانوية المركبة (nanocomposite fibers). وقد أشار Li وآخرون (٢٠٠٦) بأن إضافة ال (MMT) قد زاد من المعامل لألياف النانو، في حين أشار Ramakrishna وآخرون إلى انخفاض في المعامل (Ramakrishna et al. 2006). وأشار Ji وآخرون (٢٠٠٦) إلى أعلى معامل عند جزء وزني معين من ال (MMT). لقد اعتمد المعامل على ما إذا كانت صفيحات ال (MMT) موجهة على طول محور الألياف أو على شكل التكتلات أو على توزيعها بالتساوي (التقشر الجيد (well exfoliated)) ضمن الليف النانوي. يوضح الشكل رقم (٨,١١) توزيعات مختلفة لل (MMT) ضمن الليف النانوي عند تراكيز مختلفة لل (MMT). عند تركيز ٤ ٪ وزناً من ال (MMT) وكما هو موضح في الشكل رقم (٨,١١) (b)، تمثل الخطوط الداكنة بسماكة حوالي ١ نانومتر طبقات ال (MMT)، والتي كانت متراصة على طول محور الليف كما هو موضح بواسطة السهم. وقد أدت نسب مئوية أخرى من وزن ال (MMT) إلى توزيع غير متجانس (inhomogeneous distribution) لل (MMT). تؤدي صفيحات ال (MMT) ذات التقشر الجيد والموجهة على طول اتجاه الليف إلى زيادة في تبلور مصفوفة البوليمر (matrix polymer) (النايلون-٦) وكذلك إلى زيادة في حجم البلورة (crystallite) (Li et al. 2006). ويرجع هذا إلى أن صفيحات ال (MMT) ذات التقشر الجيد تعمل بمثابة عوامل تنوية لتسهيل تبلور النايلون-٦. وقد تمت في هذه الدراسة أيضاً مراقبة تأثيرات تركيز وحجم البوليمر.



الشكل رقم (٨,١١). صور بالمجهر الإلكتروني الانتقالي (transmission electron microscope - TEM) لتوزيع العضار (clay distribution) داخل ألياف البوليسترين المغزولة كهربائياً (electrospun polystyrene fibers) عند نسب مئوية مختلفة لوزن العضار: (a) ١ ٪ وزناً، (b) ٤ ٪ وزناً، و (c) ٨ ٪ وزناً. (نقلًا عن Ji, Y., Li, B., Ge, S., Sokolov, J.C., and Rafailovich, (M.S., *Langmuir*, 22, 1321, 2006).

تشمل التعزيزات الأخرى المشابهة للصفائح الغرافيت النانوية (graphite nanoplatelets) (Mack et al. 2005). وقد وُجد بأن معامل Young يزداد مع محتوى الغرافيت. ويمكن أن توفر النسبة الجانبية (aspect ratio) العالية (نسبة العرض إلى الارتفاع) للصفائح النانوية وسائل فعالة لنقل وتعزيز الإجهاد في مركبات ألياف النانو. وقد تم استخدام جسيمات نانوية مستديرة في شكل كربون أسود (Hwang et al. 2007) وفيريتين (ferritin) (Shin et al. 2006a) كمواضع تعزيز في ألياف النانو البوليمرية (polymeric nanofibers). وقد تبين أن إضافة الجسيمات النانوية يزيد المعامل والمتانة ولكن يقلل الليونة (Hwang et al. 2007). يمكن لآلية التصليب (stiffening mechanism) بإضافة جسيمات نانوية أن تكون عائدة إلى الروابط المشكّلة بين الجسيمات والمصفوفة. فعلى سبيل المثال، في دراسة أجراها Shin وآخرون (2006a)، احتوى جسيم الفيريتين النانوي قشرة من البروتين (protein shell) تتكون من سلسلة ذات ٢٤ ببتيداً مع مجموعتين وظيفيتين قطبيتين. هاتان المجموعتان قادرتان على تشكيل ارتباطات هيدروجينية بين الفيريتين ومصفوفة الـ (PVA). ويسمح هذا بنقل فعال للإجهاد من المصفوفة إلى مادة التعزيز الأصلب، والذي يُحسن بدوره من الخصائص الميكانيكية الإجمالية. بخلاف التعزيزات بالصفائح النانوية، لم تكن هناك أي إشارة لأي تغييرات في بنية مادة المصفوفة ناجمة عن التعزيزات بالجسيمات النانوية.

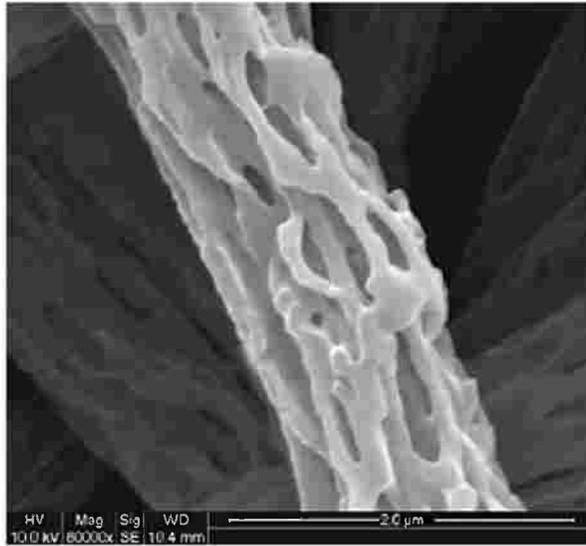
وبالتالي؛ فإنه من أجل التعزيز لتحسين الخصائص الميكانيكية للليف النانوي بشكلٍ فعال، يجب على الأقل تحقيق اثنين من المتطلبات النبوية الأساسية وهي: التبعثر المتجانس (uniform dispersion) لمادة التعزيز لتجنب تموضع تركيز الإجهاد؛ والربط البيني الجيد بينها وبين مصفوفة البوليمر لتحقيق نقل حمل فعال عبر السطح الفاصل بين المصفوفة ومادة التعزيز (reinforcement - matrix interface) (Kim et al. 2006). وستتم مناقشة آليات التقوية (strengthening mechanisms) لمادة التعزيز ضمن مصفوفة البوليمر أثناء تشوه أو تغيير شكل الليف بالتفصيل في الفقرة (٨،٤).

#### (٨،٣،٣،٢) مركبات خلأط البوليمرات Polymer Mixture Composites

هناك بضعة أسباب لإضافة بوليمر آخر إلى مصفوفة البوليمر. ففي تطبيقات هندسة الأنسجة، يمكن لأنواع مختلفة من الكولاجين أن تُغزل من اثنين من محاليل البوليمرات لإنشاء حاملات خلايا وأنسجة تحاكي على نحو أفضل النسب في الجسم الحي (Matthews et al. 2003). وتمكن إضافة بوليمر آخر للتحكم في معدل التحلل (degradation rate) الذي يوفر ما يكفي من الدعم البنيوي بينما يتيح في الوقت نفسه مساحة كافية لنشوب أو نمو الأنسجة (tissue ingrowth) (Kidoaki et al. 2005). ففي حالة توصيل الدواء الخاضع للتحكم، قد تكون هناك حاجة ل يتم إطلاق أو تحرير بعض العوامل الطبية الحيوية (biomedical agents) في مرحلة لاحقة والألياف النانوية ذات البنية اللبية - القشرية (core - shell structure) ستكون مثالية لهذا التطبيق، وذلك باستخدام العامل كُلب والبوليمر القابل للتحلل الحيوي كقشرة (Huang et al. 2005).

**Randomly Blended Nanofibers** (٨,٣,٣,٢,١) ألياف النانو المخلوطة بشكل عشوائي

يمكن للطورين غير القابلين للمزج (immiscible phases) ضمن الألياف المركبة أن يظهرها عندما يتم تصفية أو ترشيح (leaching out) طور واحد من خلال استخدام مذيب يقوم بحل واحد فقط من المكونين. فعلى سبيل المثال، في خليط من الجيلاتين / البولي كابرولاكتون (PCL)، يتداخل الطوران مع بعضهما بعضاً، ويتواجدان مع بعضهما بشكل مشترك في نفس المكان مُشكّلاً طوراً حيوياً متواصلاً (bicontinuous phase). وتمكن رؤية ذلك في الشكل رقم (٨,١٢) بعد تصفية الجيلاتين القابل للذوبان في الماء بواسطة محلول ملحي مَدْرُوء بالفوسفات (phosphate buffered saline solution) (Zhang 2006). تعتمد الخصائص الميكانيكية الناتجة للألياف المخلوطة (blended fibers) بالمقارنة مع الألياف أحادية الطور (single - phase fibers) على كيفية تأثير الطور الإضافي على شكل الطور الأساسي ونوعية السطح البيني بين الطورين.



الشكل رقم (٨,١٢). صورة عالية الدقة بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لألياف النانو المخلوطة بشكل عشوائي من الجيلاتين / البولي كابرولاكتون (PCL) بعد تصفية مركب الجيلاتين (leaching of gelatin component). (من Zhang, Y.Z., *Electrospinning of composite nanofibers for tissue scaffolding applications*. Department of Mechanical Engineering, Singapore, National University of Singapore: 150).

على سبيل المثال، لألياف النانو من الجيلاتين / البولي كابرولاكتون (PCL) بنسبة ١:١ متانة أقل من أي من العناصر الرئيسية ومعامل Young بين معامل الجيلاتين ومعامل البولي كابرولاكتون (PCL) واستطالة عند القطع أعلى من أي من العناصر الرئيسية. لم يقدم مزج البولي كابرولاكتون (PCL) مع الجيلاتين أي تعزيز للمتانة. هذه الظاهرة هي على الأرجح بسبب عدم قابلية المزج (immiscibility) والفصل الطوري المايكروي (microphase separation)، والذي سيؤدي إلى انزلاق (slippage) أسهل للسلاسل تحت التحميل بسبب التشابكات (entanglements) الأقل والتفاعلات الفيزيائية الضعيفة فيما بين سلاسل البوليمرات المختلطة أو الممزوجة (mixed polymers) (Zhang 2006).

وفي دراسة قام بها Chew وآخرون، أدت إضافة أنواع مختلفة من الأدوية أو البروتينات إلى البولي كابرولاكتون (PCL) - كو - فوسفات إيثيلين الإيثيل (PCLEEP) (ethyl ethylene phosphate) إلى تغيرات مختلفة في الخصائص الميكانيكية (Chew et al. 2006). فقد أدت إضافة حمض الريتينويك (retinoic acid - RA) إلى إنتاج ألياف نانوية ذات قطر أصغر وبلورات نانوية من حمض الريتينويك (RA) عملت كعوامل تقوية (reinforcing agents) من خلال تقييد حركة سلاسل البوليمر عندما يستطيل الليف تحت تأثير قوة الشد. ونتيجة لذلك فقد تم تعزيز معامل Young والمتانة مع إضافة حمض الريتينويك (RA). وفي المقابل أدت إضافة ألبومين المصل البقري (bovine serum albumin - BSA) إلى إنتاج ألياف ذات قطر أكبر وفصل طوري بين ألبومي المصل البقري (BSA) والبولي كابرولاكتون (PCL) - كو - فوسفات إيثيلين الإيثيل (PCLEEP)؛ مما أدى إلى تقييد في حركة سلسلة البوليمر والاستطالة عند السطح البيني لهذين الطورين أثناء التشوه أو تغيير الشكل الناتج عن الشد. ونتيجة لذلك فقد تم تخفيض كل من معامل Young والمتانة مع إضافة ألبومين المصل البقري (BSA).

تؤثر نسبة البوليمرات أيضاً على الخصائص الميكانيكية الناتجة. ويُظهر الجدول رقم (٨،٢) تأثير تغيير نسبة أجزئيات الصوديوم / (PEO) على الشكل والخصائص الميكانيكية (Lu et al. 2006). ويمكن ملاحظة أنه يمكن الحصول على متانة الشد الأعلى عندما تكون النسبة ١:١، وهو ما يتزامن مع إنتاج ألياف ملساء بأصغر قطر. وقد يكون اتجاه الاختلاف الملاحظ للاستطالة عند القطع راجعاً إلى طبيعة الـ (PEO) الأكثر هيمنة عند زيادة نسبته.

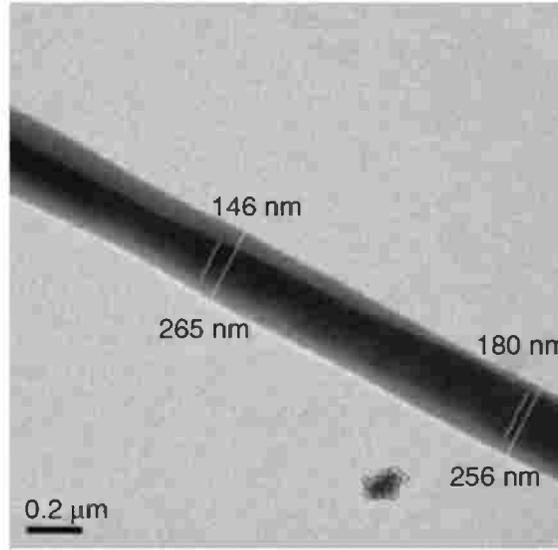
الجدول رقم (٨،٢). الخصائص الميكانيكية وشكل الطبقات المستوية من أجزئيات الصوديوم / (PEO) المغزولة كهربائياً مع نسب مختلفة من أجزئيات الصوديوم / (PEO).

الإدخال	نسبة أجزئيات الصوديوم / PEO	متانة الشد (MPa)	الاستطالة إلى القطع (%)	الشكل
١	١:٣	٠,٩	٨,٥	١١٤ نانومتر، حرزات تشبه المغزل
٢	١:٢	١,٩	٦,٢	١٧١ نانومتر، حرزات تشبه المغزل
٣	١:١	٤,٥	٣,٤	٢٢٨ نانومتر، ألياف ملساء
٤	٢:١	٤,٠	٣,٣	٢٦٦ نانومتر، ألياف ملساء
٥	١:٠	١,٢	٢,٩	٣٠٨ نانومتر، ألياف ملساء

المصدر: من Lu, J.-W., Zhu, Y.-L., Guo, Z.-X., Hu, P., and Yu, J., *Polymer*, 47, 8026, 2006.

### (٨،٣،٣،٢،٢) ألياف النانو المتمحورة Coaxial Nanofibers

يتم إنتاج ألياف النانو المتمحورة باستخدام جهاز غزل كهربائي تقليدي، ولكن بالاستبدال بالأنبوب الشعري (capillary) الواحد أنبوبين شعريين بشكلٍ متحد المركز ومتصلين بخزانين منفصلين لمحلولي بوليمر (Sun et al. 2006). يُظهر الشكل رقم (٨،١٣) صورة بالمجهر الإلكتروني الانتقالي (TEM) لليف نانو متمحور مغزول كهربائياً باستخدام البولي كابرولاكتون (PCL) باعتباره القشرة والجيلاتين باعتباره اللب (Huang et al. 2005).



الشكل رقم (٨، ١٣). صورة بالمجهر الإلكتروني الانتقالي (TEM) لليف نانو متمحور (coaxial nanofiber) باستخدام البولي كابريولاكتون (PCL) كقشرة (shell) والجيلاتين كلب (core). (نقلًا عن Huang, Z.-M., Zhang, Y.Z., and Ramakrishna, S., J. *Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 43, 2852, 2005).

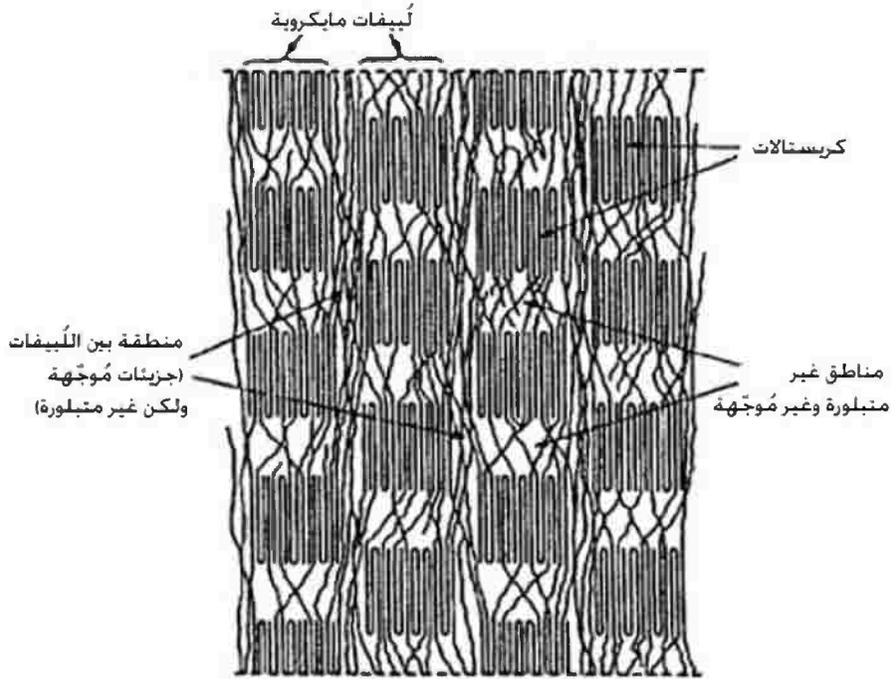
إن تأثيرات إضافة بوليمر ثانٍ في شكل ألياف متمحورة على الخصائص الميكانيكية للألياف المتمحورة هي مشابهة للألياف المخلوطة (blended fibers) بشكلٍ عشوائي. ففي حين أظهرت بعض دراسات الألياف المتمحورة خصائص ميكانيكية رديئة (Sun et al. 2006; Han et al. 2007)، فقد لاحظت دراسات أخرى تحسُّناً في الخصائص الميكانيكية (Huang et al. 2005). ويمكن أن يُعزى انخفاض معامل الشد والمتانة الملاحظ في بعض الدراسات إلى التفاعلات الفيزيائية الضعيفة فيما بين سلاسل البوليمرات المختلطة والشكل الناقص غير التام (imperfect morphology) (Sun et al. 2006). وقد لوحظ ارتفاع معامل الشد والمتانة عندما تكون الألياف الناتجة أرفع وبدون خرزات (Huang et al. 2005).

#### (٨، ٤) آليات تشوه وفشل الألياف FIBER DEFORMATION AND FAILURE MECHANISMS

إن انعراج الأشعة السينية (X-ray diffraction) هو الجهاز الأكثر شيوعاً المستخدم لدراسة بنية ألياف النانو البوليمرية في المستوى البلوري (crystallite level). وقد تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمراقبة شكل السطح في حين تم استخدام المجهر الإلكتروني الانتقالي (TEM) لمراقبة البنية الداخلية (internal structure) للجزيئات الأكبر داخل ليف النانو، كما في حالة المواد المركبة. ومع ذلك، فلا يوجد سوى عدد قليل من الدراسات التي تذكر آليات تشوه وفشل ألياف النانو المغزولة كهربائياً نظراً للصعوبة في تصوير التغييرات في الشكل أثناء التشوه. وسيتم في هذه الفقرة عرض النظريات عن كيفية تشوه ألياف النانو أحادية الطور (single - phase nanofibers) وألياف النانو المركبة (composite nanofibers).

## (٨، ٤، ١) ألياف النانو أحادية الطور Single-Phase Nanofibers

هناك حاجة لفهم شكل ألياف النانو المفردة من أجل فهم عملية تشوه وفشل الألياف النانوية المفردة. ويُظهر الشكل رقم (٨، ٧) شكل الليف النانوي المصنوع من (PLLA) المغزول كما هو (as - spun) (لم يخضع لمعالجة إضافية)، ويُظهر الشكل رقم (٨، ١٤) الرسم التخطيطي (schematic diagram) المقابل للشكل الليفي (fibrillar morphology) (Cicero and Dorgan 2001). على الرغم من أن المقصود من الرسم التخطيطي كان من أجل إذابة ألياف الـ (PLLA) المغزولة، إلا أنه لا يزال ينطبق على بعض ألياف النانو المغزولة كهربائياً؛ لأن كلتا العمليتين تتضمن بعضاً من شكل الرسم المطبق على ألياف النانو البوليمرية. ويتطابق الرسم التخطيطي أيضاً وبشكل وثيق مع الشكل الملاحظ من الصورة الطورية لمجهر القوة الذرية (AFM phase image). وقد تمت ملاحظة الشكل الليفي لألياف النانو المغزولة كهربائياً من قبل Zussman وآخرين في دراستهم لأنماط فشل ألياف النانو (Zussman et al. 2003). ومع ذلك، ونظراً لسرعة عملية الغزل الكهربائي، فيمكن لبعض البوليمرات أن لا تملك ما يكفي من الوقت للتبلور؛ وبالتالي يكون لها شكل مختلف عن ذلك المقترح في الشكل رقم (٨، ١٤). وقد وُجد بأن لألياف الـ (PAN) النانوية المنتجة من قبل Ye وزملائه في العمل شكلاً غير متبلور (amorphous morphology) (Ye et al. 2004).



الشكل رقم (٨، ١٤). رسم تخطيطي للشكل الليفي مع الخط العمودي الذي يمثل محور الليف. (من Cicero J.A. and Dorgan, J.R., *J.*

بناءً على الشكل الليفي، فإن المناطق ذات المقاومة الأقل للتشوه هي عند المناطق بين الليفيات (interfibrillar areas). فأتثناء التشوه الخطي المرن (linear elastic deformation)، سيتم تقويم أي جزيئات رخوة (slack molecules). وأثناء التشوه اللدن (plastic deformation)، سيتشوه ليف النانو أو يتغير شكله عن طريق القص (shearing) بين الليفيات، حيث تمتلك المناطق بين الليفيات المقاومة الأقل للتشوه (Tan and Lim 2006a). تُظهر صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لألياف الـ (PEO) النانوية القريبة من الفشل عدة ليفيات تربط الطرفين المحطمين (Zussman et al. 2003)؛ مما يدل على أن الفشل بين الليفيات قد حدث أثناء التشوهات الكبيرة. وهذا ما يبدو مشابهاً للتشقق (crazing) الملاحظ في كثيرٍ من الأحيان في تكسير البوليمرات (cracking of polymers). وقد تم أيضاً ملاحظة التشقق في ألياف الـ (PAN) النانوية (Ye et al. 2004). ويرتبط تشكيل التشقق بتشابكات سلسلة البوليمر (polymer chain entanglements). فإذا كانت كثافة التشابكات عالية فيظهر البوليمر هشاً. وعند كثافة تشابك منخفضة يمكن لسلاسل البوليمر أن تتمدد فيما بين التشابكات بسهولة تحت تأثير قوى الشد (tensile forces)؛ مما يؤدي إلى تشكيل ليفيات داخلية المنشأ (intrinsic fibrils)؛ وبالتالي إلى حدوث التشقق. وتشير ظاهرة التشقق الملاحظة في الدراسة التي أجراها Ye وآخرون (٢٠٠٤) إلى أن ألياف البوليمر الناتجة عن طريق الغزل الكهربائي تحتوي على تشابكات ذات كثافة توزيع (distribution density) منخفضة.

إلى جانب التشوه بين الليفيات (interfibrillar deformation)، فقد لوحظ حدوث اختناق (necking) (Inai et al. 2005; Zussman et al. 2006) أو اختناقات متعددة (multiple necking) (Zussman et al. 2003). في مكان فشل الليف؛ مما يشير إلى شكل من أشكال الكسر اللين (ductile fracture). وينطبق هذا بشكلٍ خاص على الألياف ذات البنى الأقل توجيهاً على طول محور الليف. وقد أشار Inai وآخرون إلى ظهور الكسر المشابه للاختناق (neck-like fracture) عند نقطة القطع للألياف المغزولة كهربائياً التي تم جمعها عند سرعة أقل على عجلة دوارة، والذي كان غائباً من ألياف النانو التي تم جمعها عند سرعة تجميع أعلى (Inai et al. 2005). إن ظواهر الاختناقات المتعددة التي تمت ملاحظتها في ألياف النانو هي فريدة لألياف النانو البوليمرية (polymeric nanofibers)، حيث لم تتم ملاحظتها في عينات البوليمر العيانية أو الكبيرة (macroscopic polymer specimens). وقد يكون ذلك عائداً إلى حقيقة أن ألياف النانو تمتلك نسباً جانبية (نسبة الطول إلى القطر length to diameter ratio) أعلى بكثير من تلك الخاصة بعينات البوليمر العيانية؛ والتي يمكنها استيعاب العديد من أطوال موجات الاضطراب (perturbation wavelengths)، الأمر الذي يؤدي إلى حدوث اختناقات متعددة (Zussman et al. 2003).

#### (٨, ٤, ٢) ألياف النانو المركبة Composite Nanofibers

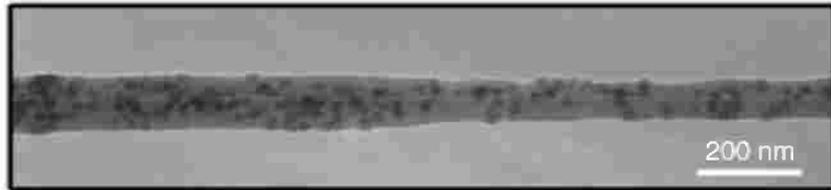
حتى الآن، تقتصر جميع دراسات التشوه المتاحة على ألياف النانو المركبة المعززة بالحشوات (filler-reinforced composite nanofibers). وقد اقترح Ye وآخرون (2004) و Kim وآخرون (2005a, 2005b, 2006) نماذج لآليات التشوه من أجل أنواع مختلفة من أنظمة التعزيز (reinforcement systems). وقد اقترح Lee وآخرون (2003b) عملية تشوه ميكانيكية (mechanical deformation process) عامة من ثلاث مراحل. وتتضمن العملية:

المرحلة الأولى: تركيز الإجهاد (stress concentration) بسبب وجود الحشوات أو المسام النانوية التي لها خصائص مرنة مختلفة عن المصفوفة.

المرحلة الثانية: إنتاج القص المحرض (induced shear) للمصفوفة (بدلاً من التشقق) بسبب الحجز المكاني (spatial confinement) للمصفوفة عن طريق الحشوات أو المسام.

المرحلة الثالثة: حدوث الاختناق عندما يصل الانفعال إلى قيمة معينة حرجة بسبب تداخل حقول الإجهاد (stress fields) المحرض عن طريق متركزات الإجهاد (stress concentrators). وينتشر الاختناق على طول الليف إلى أن يحدث الفشل.

ويُظهر الشكل رقم (٨،١٥) تشوه ليف نانو مركب من بولي (ميتاكريلات الميثيل) (PMMA) / ثاني أكسيد السيليكون (SiO<sub>2</sub>). ويُظهر الشكل رقم (٨،١٦) الرسوم التخطيطية للمراحل الثلاثة لتشوه مركب الـ (PMMA / SiO<sub>2</sub>) والبولي كربونات (polycarbonate) مع أنابيب الكربون النانوية (CNTs) والمسافات النانوية (nanopores) على السطح. ومن ناحية أخرى، اقترح Ye وآخرون (٢٠٠٤) اعتبار أن التشقق هو النمط الرئيسي للتشوه، وأن استخدام مادة التعزيز الـ (CNTs) يعيق امتداد التشقق ويقلل من تركيز الإجهاد ويبدد الطاقة عن طريق سحب أنابيب الكربون النانوية (CNTs). ولم يُعثر على أي بوليمر يرتبط بأنابيب الكربون النانوية (CNTs) أحادية الجدار (SWNT)؛ مما يشير إلى أن الربط البيئي بين أنابيب الكربون النانوية (CNTs) والمصفوفة لم يكن قوياً بما فيه الكفاية للحفاظ على البوليمر مرتباً عندما يتم سحب أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار (SWNTs).

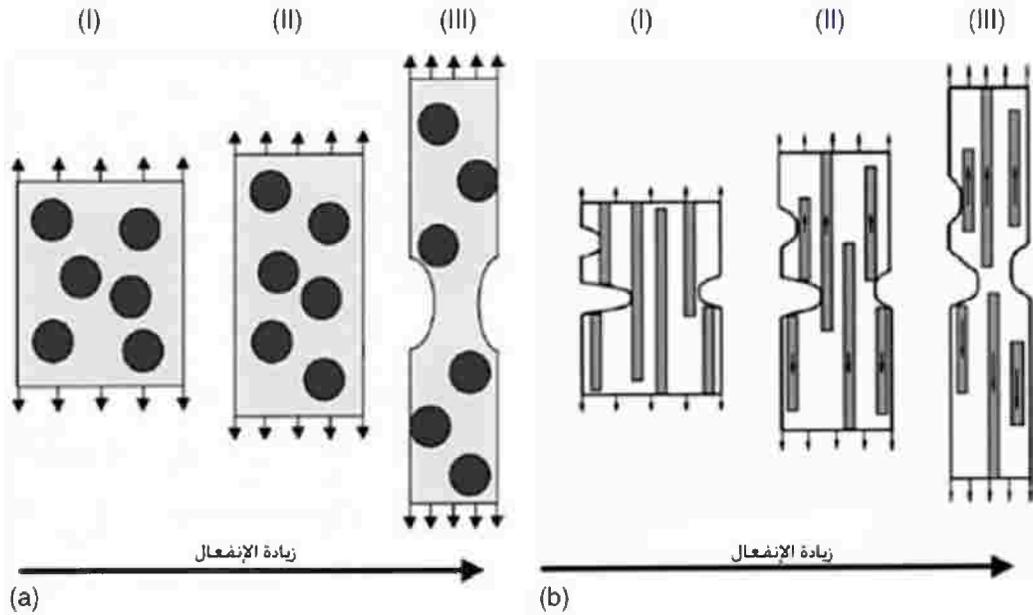


(a)



(b)

الشكل رقم (٨،١٥). صور المجهر الإلكتروني الانتقالي (TEM) لسلسلة من عمليات التشوه الميكانيكي (mechanical deformation processes): (a) قبل تشوه المركب النانوي (PMMA / SiO<sub>2</sub>) المغزول كهربائياً، و (b) حالة مشوهة (deformed state) لما فوق الانفعال الحرج (critical strain) تحت حمل شد أحادي المحور (uniaxial tensile load). (نقلاً عن Kim,



الشكل رقم (١٦، ٨). عرض تخطيطي لعمليات التشوه الميكانيكي (mechanical deformation processes) لألياف النانو المركبة المغرولة كهربائياً (electrospun composite nanofibers) تحت حمل شد أحادي المحور (uniaxial tensile load): (a) (PMMA) مع ١٠٪ وزناً من (SiO<sub>2</sub>)، و (b) بولي كابرولاكتون (PCL) مع ٤٪ وزناً من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (multiwalled CNTs). (أعيد إنتاجها من Kim, G.M., Lach, R., Michler, G.H., Pötschke, P., and Albrecht, K., *Nanotechnology*, 17, 963, 2006).

ويمكن أن يكون الاختلاف في آلية التشوه المقترحة راجعاً إلى الاختلاف في الجزء الحجمي (volume fraction) لمواد الحشوات المستخدمة. وقد استخدم Ye وآخرون ١٪ وزن من أنابيب الكربون النانوية (CNTs) بينما استخدم Kim وآخرون ٤٪ وزناً من أنابيب الكربون النانوية (CNTs). فعندما يتم زيادة الجزء الحجمي لمادة الحشو، يتم تقليل المسافة بين الحشوات (على افتراض أن التبعر متجانس)؛ وبالتالي يتم تقليل المساحة المتاحة التي يمكن أن تشكل تشققات الأربطة (ligaments). وقد وُجد أنه من خلال تقليل سماكة الرباط (ligament thickness) لأقل من قيمة حرجة، فإنه يمكن إزالة الإجهادات الهيدروستاتيكية المفرطة (excessive critical hydrostatic stresses) على نحو فعال، والذي يتطابق مع الانتقال الموضعي للانفعال السطحي إلى الإجهاد السطحي (plane - strain - to - plane-stress) في المصفوفة (Margolina and Wu 1988).

وعندما يحدث هذا، يتم كبح تشكيل التشقق بشكل كامل؛ لأن كثافة الطاقة السطحية (surface energy density) لتشكيل فراغ تتجاوز كثافة طاقة الانفعال الحجمية (volume strain energy density) في المادة أثناء تشوه العينة. وهكذا فقد لوحظ في دراسات Kim وآخرين إنتاج للقص فقط. ويمكن أن يكون هناك سبب آخر للاختلاف الملاحظ عائد إلى الطرق المختلفة المستخدمة للتح على إحداث التشوهات التي يمكن ملاحظتها في ألياف النانو. وقد قام Kim وآخرون بالحث لإحداث تشوه موضعي (in situ deformation) في ألياف النانو المفردة في المجهر الإلكتروني الانتقالي (TEM) عن طريق

الإجهادات الحرارية الناجمة عن الحزم الإلكترونية (electron beam - induced thermal stresses) بينما لقط Ye وآخرون ببساطة كمية صغيرة من ألياف الخيوط المغزولة كهربائياً باستخدام ملاقط صغيرة (tweezers) ووضعها على شبكات من النحاس (copper grids) من أجل مراقبتها بالمجهر الإلكتروني الانتقالي (TEM). وقد أدت الطريقة السابقة على الأرجح إلى إنتاج معدل انفعال أبطأ وبالإضافة إلى ذلك فقد ازدادت درجة حرارة العينة أثناء التشوه. ومن شأن هذين العاملين أن يزيدا من تحرك سلاسل البوليمر؛ وبالتالي التشجيع على إنتاج القص أثناء التشوه.

عندما لا يشكل الحشو تكتلات كما في الحالات المعروضة هنا؛ يمكن أن يتم في الواقع تحسين متانة ألياف النانو حيث يتطلب الأمر المزيد من الطاقة لتشكيل الفراغ (void formation)، إما عن طريق تداخل أنابيب الكربون النانوية (CNTs) مع التشقق وإما عن طريق كبح تشكيل التشقق.

#### (٨،٥) الخلاصة والآفاق المستقبلية SUMMARY AND FUTURE OUTLOOK

بسبب التقدم التكنولوجي السريع في أجهزة وأنظمة التصوير واستشعار الحمل النيوتوني النانوي (nano - Newton load sensing) في العقد الماضي، فقد تم استكشاف البنية والخصائص الميكانيكية وآليات التشوه لألياف النانو المغزولة كهربائياً المفردة بمزيدٍ من التفصيل. وقد وُجد بأن استخدام بارامترات الغزل الكهربائي التي تولّد ألياف نانو متجانسة ذات أقطار صغيرة تؤدي إلى منتج ذي صلابة ومتانة عالية، ولكن ذي ليونة منخفضة، في حين أن أي عملية تؤدي إلى تشكيل الخرزات في ألياف النانو المغزولة كهربائياً ستؤثر بشكلٍ سلبي على الخصائص الميكانيكية. إن المعالجات ما بعد الغزل الكهربائي، والتي تؤدي إلى تقييد الحركة بين سلاسل البوليمر مثل الربط المتشابك والتصليب وتغيير الطور البلوري ستؤدي إلى إنتاج ألياف نانو أصلب. وقد تم إنتاج ألياف نانو مركبة في شكل ألياف نانو معززة بالحشوات ومركبات خلائط البوليمر. تعتمد فعالية التعزيز على نوعية الربط البيني بين مادة التعزيز والمصفوفة وعلى تجانس تبثر مادة الحشو وعلى درجة المحاذاة فيما يتعلق بمحور الليف (قابل للتطبيق من أجل مواد الحشو أحادية وثنائية الأبعاد). تؤدي مركبات خلائط البوليمر فقط إلى تعزيزات الصلابة والمتانة عندما تكون الألياف الناتجة لمساء ولها أقطار صغيرة. وبشكلٍ عام، فإن هناك فصلاً طورياً في مثل هذه المركبات ويكون الترابط بين البوليمرين ضعيفاً؛ وبالتالي فإن الصلابة تتأثر بشكلٍ سلبي. وغالباً ما تفشل ألياف النانو أحادية الطور من خلال الفشل بين الليفات أو التشقق، مع اختناقات غالباً ما تظهر على طول الليف وفي موقع الفشل. فمن خلال إضافة مواد التعزيز إلى ألياف البوليمر النانوية يمكن زيادة الصلابة والمتانة حيث تتداخل الحشوات مع تشكيل الفراغ وتزداد الطاقة اللازمة لضم الفراغات. وتغير التعزيزات أيضاً نمط الفشل من التشقق إلى إنتاج القص.

وعلى الرغم من أنه قد تم اكتساب المزيد من التبصر في السنوات الأخيرة عن كيفية ارتباط البنية بالخصائص الميكانيكية لألياف النانو المفردة، إلا أنه ينبغي القيام بالمزيد من البحث في مجال التصوير الموضعي (in situ imaging) لتشوه ليف نانوي مفرد وارتباط التشوه الملاحظ بخصائص الإجهاد - الانفعال (stress - strain characteristics) لألياف النانو. وبالتالي ومن أجل جعل ذلك ممكناً؛ فيجب أن يتم تطوير طريقة لتصوير وقياس سلوك التشوه المرتبط بالحمل (load - deformation behavior) لألياف النانو المفردة في نفس الوقت.

## المراجع REFERENCES

- Ayutsede, J., M. Gandhi, S. Sukigara, et al. 2006. Carbon nanotube reinforced Bombyx mori silk nanofibers by the electrospinning process. *Biomacromolecules* 7: 208–214.
- Bellan, L.M., J. Kameoka, and H.G. Craighead. 2005. Measurement of the Young's moduli of individual polyethylene oxide and glass nanofibres. *Nanotechnology* 16: 1095–1099.
- Bhattacharai, N., Z. Li, D. Edmondson, and M. Zhang. 2006. Alginate-based nanofibrous scaffolds: Structural, mechanical, and biological properties. *Advanced Materials* 18: 1463–1467.
- Bolgen, N., Y.Z. Menceloglu, K. Acatay, I. Vargel, and E. Piskin. 2005. In vitro and in vivo degradation of non-woven materials made of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibers prepared by electrospinning under different conditions. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition* 16: 1537–1555.
- Chen, C., C. Cao, X. Ma, Y. Tang, and H. Zhu. 2006. Preparation of non-woven mats from all-aqueous silk fibroin solution with electrospinning method. *Polymer* 47: 6322–6327.
- Chew, S.Y., T.C. Hufnagel, C.T. Lim, and K.W. Leong. 2006. Mechanical properties of single electrospun drug-encapsulated nanofibres. *Nanotechnology* 17: 3880–3891.
- Choi, S.-S., J.-P. Hong, Y.S. Seo, S.M. Chung, and C. Nah. 2006. Fabrication and characterization of electrospun polybutadiene fibers crosslinked by UV irradiation. *Journal of Applied Polymer Science* 101: 2333–2337.
- Chronakis, I.S. 2005. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review. *Journal of Materials Processing Technology* 167: 283–293.
- Chuangchote, S., A. Sirivat, and P. Supaphol. 2007. Mechanical and electro-rheological properties of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibre mats filled with carbon black nanoparticles. *Nanotechnology* 18:145705.
- Cicero, J.A. and J.R. Dorgan. 2001. Physical properties and fiber morphology of poly(lactic acid) obtained from continuous two-step melt spinning. *Journal of Polymers and the Environment* 9: 1–10.
- Deitzel, J.M., J. Kleinmeyer, D. Harris, and N.C.B. Tan. 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* 42: 261–272.
- Doshi, J. and D.H. Reneker. 1995. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics* 35: 151–160.
- Formhals, A. 1934. Process and apparatus for preparing artificial threads. [1,975,504]. US Patent.
- Gu, S.-Y., Q.-L. Wu, J. Ren, and G.J. Vansco. 2005. Mechanical properties of a single electrospun fiber and its structures. *Macromolecular Rapid Communications* 26: 716–720.
- Han, X., Z.M. Huang, C. He, and L. Liu. 2007. Preparation and characterization of core-shell structured nanofibers by coaxial electrospinning. *High Performance Polymers* 19: 147–159.
- Huang, L., K. Nagapudi, R.P. Apkarian, and E.L. Chaikof. 2001. Engineered collagen-PEO nanofibers and fabrics. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition* 12: 979–993.
- Huang, Z.-M., Y.Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna. 2003. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* 63:2223–2253.
- Huang, Z.-M., Y.Z. Zhang, and S. Ramakrishna. 2005. Double-layered composite nanofibers and their mechanical performance. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 43: 2852–2861.
- Huang, Z.-M., Y.Z. Zhang, S. Ramakrishna, and C.T. Lim. 2004. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers. *Polymer* 45: 5361–5368.
- Hwang, J., J. Muth, and T. Ghosh. 2007. Electrical and mechanical properties of carbon-black-filled, electrospun nanocomposite fiber webs. *Journal of Applied Polymer Science* 104: 2410–2417.
- Inai, R., M. Kotaki, and S. Ramakrishna. 2005. Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres. *Nanotechnology* 16: 208–213.

- Jaeger, R., H. Schonherr, and G.J. Vancso. 1996. Chain packing in electro-spun poly(ethylene oxide) visualized by atomic force microscopy. *Macromolecules* 29: 7634–7636.
- Ji, Y., B. Li, S. Ge, J.C. Sokolov, and M.H. Rafailovich. 2006. Structure and nanomechanical characterization of electrospun PS/Clay nanocomposite fibers. *Langmuir* 22: 1321–1328.
- Jose, M.V., B.W. Steinert, V. Thomas, et al. 2007. Morphology and mechanical properties of Nylon 6/MWNT nanofibers. *Polymer* 48: 1096–1104.
- Junkasem, J., R. Rujiravanit, and P. Supaphol. 2006. Fabrication of a-chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite nanofibres by electrospinning. *Nanotechnology* 17: 4519–4528.
- Kidoaki, S., I.K. Kwon, and T. Matsuda. 2005. Mesoscopic spatial designs of nano- and microfiber meshes for tissue-engineering matrix and scaffold based on newly devised multilayering and mixing electrospinning techniques. *Biomaterials* 26: 37–46.
- Kim, G.-M., R. Lach, G.H. Michler, and Y.-W. Chang. 2005a. The mechanical deformation process of electrospun polymer nanocomposite fibers. *Macromolecular Rapid Communications* 26: 728–733.
- Kim, G.-M., G.H. Michler, and P. Pötschke. 2005b. Deformation processes of ultrahigh porous multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composite fibers prepared by electrospinning. *Polymer* 46: 7346–7351.
- Kim, G.M., R. Lach, G.H. Michler, P. Pötschke, and K. Albrecht. 2006. Relationships between phase morphology and deformation mechanisms in polymer nanocomposite nanofibres prepared by an electrospinning process. *Nanotechnology* 17: 963–972.
- Lee, K.H., H.Y. Kim, M.S. Khil, Y.M. Ra, and D.R. Lee. 2003a. Characterization of nano-structured poly( $\epsilon$ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer* 44: 1287–1294.
- Lee, K.H., H.Y. Kim, Y.J. Ryu, K.W. Kim, and S.W. Choi. 2003b. Mechanical behavior of electrospun fiber mats of poly(vinyl chloride)/polyurethane polyblends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 41: 1256–1262.
- Li, L., L.M. Bellan, H.G. Craighead, and M.W. Frey. 2006. Formation and properties of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite composite nanofibers. *Polymer* 47: 6208–6217.
- Lu, J.-W., Y.-L. Zhu, Z.-X. Guo, P. Hu, and J. Yu. 2006. Electrospinning of sodium alginate with poly(ethylene oxide). *Polymer* 47: 8026–8031.
- Mack, J.J., L.M. Viculis, A. Ali, et al. 2005. Graphite nanoplatelet reinforcement of electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Advanced Materials* 17: 77–80.
- Margolina, A. and S. Wu. 1988. Percolation model for brittle-tough transition in nylon/rubber blends. *Polymer* 29: 2170–2173.
- Mathew, G., J.P. Hong, J.M. Rhee, H.S. Lee, and C. Nah. 2005. Preparation and characterization of properties of electrospun poly(butylene terephthalate) nanofibers filled with carbon nanotubes. *Polymer Testing* 24: 712–717.
- Matthews, J.A., G.E. Wnek, D.G. Simpson, and G.L. Bowlin. 2003. Electrospinning of collagen nanofibers. *Biomacromolecules* 3: 232–238.
- McCullen, S.D., D.R. Stevens, W.A. Roberts, S.S. Ojha, L.I. Clarke, and R.E. Gorga. 2007. Morphological, electrical, and mechanical characterization of electrospun nanofiber mats containing multiwalled carbon nanotubes. *Macromolecules* 40: 997–1003.
- Pedicini, A. and R.J. Farris. 2003. Mechanical behavior of electrospun polyurethane. *Polymer* 44: 6857–6862.
- Pham, Q.P., U. Sharma, and A.G. Mikos. 2006. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. *Tissue Engineering* 12: 1197–1211.
- Ramakrishna, S., T.C. Lim, R. Inai, and K. Fujihara. 2006. Modified Halpin–Tsai equation for clay-reinforced polymer nanofiber. *Mechanics of Advanced Materials and Structures* 13: 77–81.
- Reneker, D.H. and I. Chun. 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* 7: 216–223.

- Samuel, B.A., M.A. Haque, B. Yi, R. Rajagopalan, and H.C. Foley. 2007. Mechanical testing of pyrolysed poly-furfuryl alcohol nanofibres. *Nanotechnology* 18: 115704.
- Shin, M.K., S.I. Kim, S.J. Kim, S.-K. Kim, and H. Lee. 2006a. Reinforcement of polymeric nanofibers by ferritin nanoparticles. *Applied Physics Letters* 88: 193901.
- Shin, M.K., S.I. Kim, S.J. Kim, S.-K. Kim, H. Lee, and G.M. Spinks. 2006b. Size-dependent elastic modulus of single electroactive polymer nanofibers. *Applied Physics Letters* 89: 231929.
- Sombatmankhong, K., O. Suwanton, S. Waleetorncheepsawat, and P. Supaphol. 2006. Electrospun fiber mats of poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), and their blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 44: 2923–2933.
- Subbiah, T., G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Parameswaran, and S.S. Ramkumar. 2005. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science* 96: 557–569.
- Sun, B., B. Duan, and X. Yuan. 2006. Preparation of core/shell PVP/PLA ultrafine fibers by coaxial electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* 102: 39–45.
- Tan, E.P.S., C.N. Goh, C.H. Sow, and C.T. Lim. 2005a. Tensile test of a single nanofiber using an atomic force microscope tip. *Applied Physics Letters* 86: 073115.
- Tan, E.P.S., S.Y. Ng, and C.T. Lim. 2005b. Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber. *Biomaterials* 26: 1453–1456.
- Tan, E.P.S. and C.T. Lim. 2006a. Effects of annealing on the structural and mechanical properties of electrospun polymeric nanofibres. *Nanotechnology* 17: 2649–2654.
- Tan, E.P.S. and C.T. Lim. 2006b. Mechanical characterization of nanofibers—A review. *Composites Science & Technology* 66: 1099–1108.
- Thomas, V., M.V. Jose, S. Chowdhury, J.F. Sullivan, D.R. Dean, and Y.K. Vohra. 2006. Mechano-morphological studies of aligned nanofibrous scaffolds of polycaprolactone fabricated by electrospinning. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition* 17: 969–984.
- Wang, M., H.-J. Jin, D.L. Kaplan, and G.C. Rutledge. 2004. Mechanical properties of electrospun silk fibers. *Macromolecules* 37: 6856–6864.
- Warner, S.B., A. Buer, S.C. Ugbole, G.C. Rutledge, and M.Y. Shin. 1999. A fundamental investigation of the formation and properties of electrospun fibers. Annual Report (M98-D01). USA, National Textile Center: 1–10.
- Xu, S., Y. Shi, and S.-G. Kim. 2006. Fabrication and mechanical property of nano piezoelectric fibres. *Nanotechnology* 17: 4497–4501.
- Ye, H., H. Lam, N. Titchenal, Y. Gogotsi, and F. Ko. 2004. Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes-polymer nanofibers. *Applied Physics Letters* 85: 1775–1777.
- Yuya, P.A., Y. Wen, J.A. Turner, Y.A. Dzenis, and Z. Li. 2007. Determination of Young's modulus of individual electrospun nanofibers by microcantilever vibration method. *Applied Physics Letters* 90: 111909.
- Zhang, Y.Z. 2006. Electrospinning of composite nanofibers for tissue scaffolding applications. Department of Mechanical Engineering. Singapore, National University of Singapore: 150.
- Zhang, Y.Z., C.T. Lim, S. Ramakrishna, and Z.M. Huang. 2005. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 16: 933–946.
- Zhang, Y.Z., J. Venugopal, Z.M. Huang, C.T. Lim, and S. Ramakrishna. 2006. Crosslinking of the electrospun gelatin nanofibers. *Polymer* 47: 2911–2917.
- Zussman, E., M. Burman, A.L. Yarin, R. Khalfin, and Y. Cohen. 2006. Tensile deformation of electrospun nylon-6,6 nanofibers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 44: 1482–1489.
- Zussman, E., X. Chen, W. Ding, et al. 2005. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon* 43: 2175–2185.
- Zussman, E., D. Rittel, and A.L. Yarin. 2003. Failure modes of electrospun nanofibers. *Applied Physics Letters* 82: 3958–3960