

Polymerization
Quarterly, 2022
Volume 12, Number 1
Pages 36-52
ISSN: 2252-0449

A Review on Fabrication of Janus Nanofibers through Side-by-Side Electrospinning Method

Fatemeh Ahadi, Mahdi Nouri*, and Mostafa Jamshidi Avanaki
Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan,
Postal Code 4199613776, Rasht, Iran

Received: 17 April 2021, Accepted: 8 August 2021

Abstract

Electrospinning is an easy and efficient method for preparing nanofibers on laboratory and industrial scales. In recent years, various studies have been done with special attention to specific structures, increasing the application and eliminating the shortcomings of previous methods. Janus structure is one of the new and widely used structures that due to the limitations and challenges in achieving this structure, such as nozzle design, phase separation of two polymer solutions during electrospinning, flow rate control, optimal voltage and other parameters, the published reports in this field, are limited. Side-by-side electrospinning is one of the common ways to achieve this special structure. In this method, with appropriate nozzle design, two polymer solutions can be electrospun simultaneously. In addition, the nozzle design and the related parameters such as needle diameter, angle, and distance between the nozzles are of special importance. Also, parameters related to the rheological behavior of the polymer, especially viscosity, are crucial in achieving this particular structure. In this paper, the methods of preparation of Janus nanofibers by side-by-side electrospinning method, new structures based on these nanofibers, including the study of structure and production methods through side-by-side electrospinning, are briefly reviewed.

Key Words

side-by-side electrospinning,
Janus nanofiber,
nozzle design,
Janus structure,
polymer solution

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mnouri69@guilan.ac.ir

مروری بر تهیه نانوالیاف دوخاصیتی با روش الکتروریسی همبر

فاطمه احدی، مهدی نوری*، مصطفی جمشیدی اوانکی

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی، کد پستی ۴۱۹۹۶۱۳۷۷۶

دریافت: ۱۴۰۰/۱/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۱۷

الکتروریسی، از روش‌های آسان و کارآمد برای تهیه نانوالیاف در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی است. طی سال‌های اخیر، مطالعات انجام‌شده بیانگر توجه ویژه به ساختارهای خاص، افزایش کاربرد و رفع نقص‌های روش‌های پیشین است. ساختار دوخاصیتی، از ساختارهای نوین و پرکاربرد است که گزارش‌های منتشرشده درباره آن، به دلیل محدودیت و چالش‌های موجود در دستیابی به ساختار دوخاصیتی، از قبیل طراحی افشانک، جدایش فاز دو محلول پلیمری در حین الکتروریسی، واپایش سرعت جریان، در نظر گرفتن ولتاژ بهینه و سایر پارامترها، محدود است. الکتروریسی همبر یکی از راه‌های معمول برای دستیابی بدین ساختار خاص است که می‌توان به کمک آن و طراحی افشانک مناسب، دو محلول پلیمری را به‌طور هم‌زمان الکتروریسی کرد. در این روش، تهیه افشانک و طراحی پارامترهای وابسته به آن مانند قطر سوزن، زاویه و فاصله بین دو افشانک، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همچنین، پارامترهای مربوط به رفتار رئولوژیکی پلیمر، به‌ویژه گراندروی، از نکات حیاتی در دستیابی بدین ساختار خاص است. در این مقاله، ضمن مرور روش‌های تهیه نانوالیاف دوخاصیتی به روش الکتروریسی همبر، ساختارهای نوین بر مبنای نانوالیاف دوخاصیتی شامل بررسی ساختار و روش‌های تولید از طریق الکتروریسی همبر نیز به‌طور اجمالی بررسی شده است.

بسیار

فصلنامه علمی

سال دوازدهم، شماره ۱

صفحه ۵۲-۳۶، ۱۴۰۱

ISSN: 2252-0449

چکیده



فاطمه احدی



مهدی نوری



مصطفی جمشیدی اوانکی

واژگان کلیدی

الکتروریسی همبر،
نانوالیاف دوخاصیتی،
طراحی افشانک،
ساختار دوخاصیتی،
طراحی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

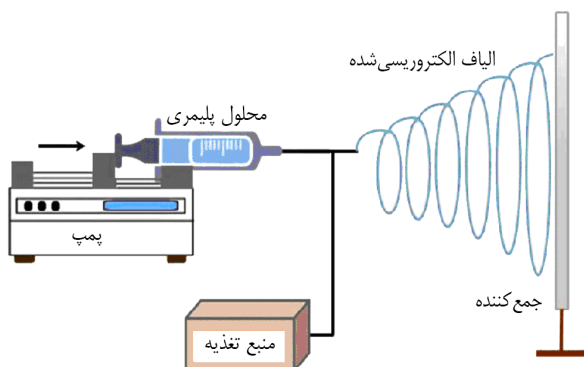
mnouri69@guilan.ac.ir

مقدمه

نانوالیاف که گاهی به عنوان الیاف بسیار ظریف یا فراظریف نیز شناخته می‌شوند، دارای تنوع قطر از چند نانومتر تا چند میکرومتر هستند. به دنبال پیشرفت و توسعه نانوالیاف، روش‌های متعددی برای تهیه آن‌ها از قبیل کشش، تولید از قالب، خودآرایی، جدایش فاز و الکترورسی معرفی شده است [۱]. در سال ۱۶۰۰، Gilbert مفهوم الکترورسی را بررسی و تشکیل قطره آب مخروطی شکل در میدان الکتریکی را مشاهده کرد [۲]. اما در نهایت، در سال ۱۹۳۴ Formhals فرایند الکترورسی الیاف پلیمری را به ثبت رساند [۳]. الکترورسی نوعی فناوری برای به دست آوردن نانوالیاف پلیمری است که به ایجاد یک شبکه سه بعدی به هم پیوسته منجر می‌شود [۴]. نانوالیاف با وجود قطر بسیار کم، نسبت سطح به حجم و تخلخل زیاد نشان می‌دهند [۵]. همچنین، تطبیق پذیری یکی از مهم‌ترین مزایای فرایند الکترورسی است که با تغییر در پیکربندی و پارامترهای مختلف آن می‌توان به ساختارهای مختلف دست یافت. روی هم رفته، این ویژگی‌ها سبب ایجاد کاربردهایی در بسیاری از زمینه‌های مختلف مانند مواد کارا، منسوجات هوشمند، زیست حسگرها، داربست برای مهندسی بافت و سامانه‌های انتقال دارو شده‌اند [۶،۷]. دستگاه الکترورسی معمولی شامل منبع تغذیه، افشانک و جمع کننده است. به منظور به دست آوردن محصول‌هایی با ویژگی‌های متمایز، مانند نانوالیاف متخلخل، توخالی و هسته-پوسته تنظیمات الکترورسی ابتکاری ایجاد شده است. افزون بر این، بسیاری از مطالعات سامانمند به پیشرفت دانش درباره پارامترهای حاکم بر روند الکترورسی منجر شده است. با وجود این، به دلیل تعداد زیادی از پارامترهای اثرگذار بر روند کار و وابستگی متقابل آن‌ها، بهینه‌سازی سامانه الکترورسی هنوز کار دشواری است [۸].

اصول الکترورسی و عوامل مؤثر بر آن

در فرایند الکترورسی، رشته تشکیل شده از سیال پلیمری (نانوالیاف) در اثر نیروهای الکتریکی و به واسطه برقراری جریان شتاب دار محلول یا مذاب پلیمری، به سمت جمع کننده هدایت شده و باعث تولید رشته بسیار نازکی از پلیمر به نام نانولیف می‌شود. بیشتر پلیمرها پیش از الکترورسی در حلال مناسب حل می‌شوند تا سیال مناسبی برای ایجاد رشته تشکیل شود. از سوی دیگر، برای برخی از پلیمرها به دلیل سمی بودن حلال یا لزوم واپایش شرایط محیطی، لازم است تا فرایند ریسندگی در محفظه‌های دارای سامانه تهویه انجام شود. مطابق شکل ۱ در فرایند الکترورسی، محلول پلیمری که به وسیله کشش سطحی آن در انتهای افشانک نگه



شکل ۱- طرحواره‌ای از فرایند الکترورسی تک افشانکی [۹].

داشته می‌شود، در یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرد. به دلیل این میدان، بار الکتریکی روی سطح مایع القا می‌شود. هنگامی که میدان الکتریکی اعمال شده به مقدار بحرانی می‌رسد، نیروهای الکتریکی دافعه بر نیروهای کشش سطحی غلبه می‌کنند. در نهایت، قطره پلیمری از نوک افشانک خارج می‌شود و در اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی اعمال شده تحت کشش قرار می‌گیرد. سیال پلیمری در ابتدای افشانک دارای بار الکتریکی است که باعث می‌شود در جهت میدان الکتریکی کشیده شود و قطر آن کاهش یابد. سپس، الیاف روی یک صفحه یا غلتک چرخان، به شکل لایه‌ای از الیاف جمع آوری می‌شوند. عوامل متعددی بر فرایند الکترورسی مؤثر هستند [۸،۱۰] که به چند دسته تقسیم می‌شوند [۱،۲]:

- عوامل وابسته به مواد یا محلول ریسندگی: که شامل نوع و وزن مولکولی پلیمر استفاده شده، غلظت پلیمر، فشار بخار و فراریت حلال، رفتار رئولوژیکی محلول، کشش سطحی، گرانروی، زمان استراحت پلیمر و رسانندگی محلول پلیمری هستند.
- عوامل وابسته به متغیرهای فرایند الکترورسی: ولتاژ، سرعت تغذیه، فاصله افشانک تا جمع کننده، قطر روزنه افشانک و هندسه جمع کننده از این عوامل به شمار می‌روند.
- عوامل وابسته به محیط عملیات: که مانند رطوبت، دما، الکتریسیته ساکن و نوع محیط است.

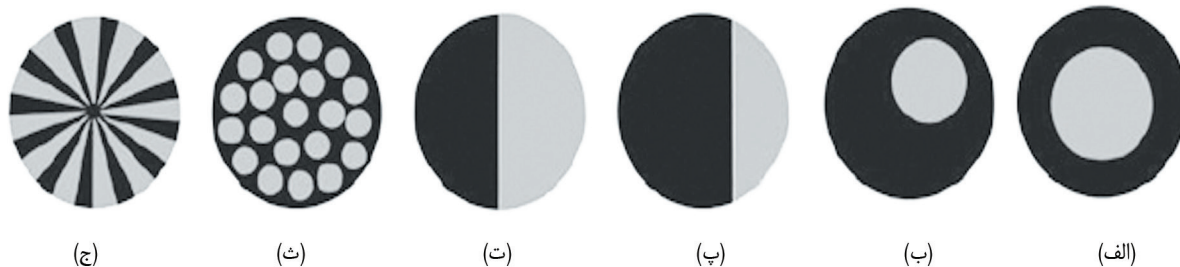
تولید نانوالیاف با ساختارهای خاص

طی سال‌های اخیر، تنوع و گستردگی بسیاری در دستیابی به ساختارهای نوین و خاص در این نوع نانوالیاف مشاهده می‌شود. از انواع این پیشرفت‌ها، تهیه و طراحی افشانک‌هایی است که موجب تغییرات گسترده و ارزشمندی در دستیابی به ساختارهای متنوع در نانوالیاف شده‌اند [۱۳].

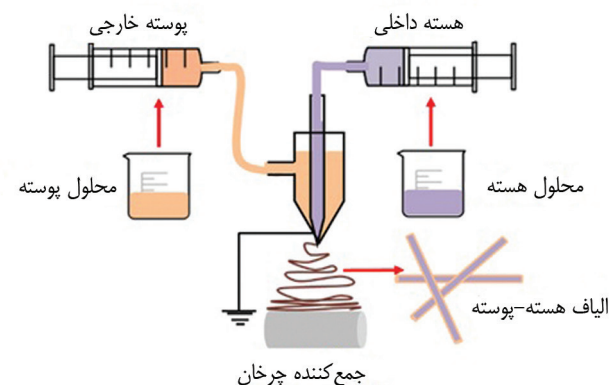
یکی از این ساختارها، نانوالیاف با ساختار پوسته-هسته است

همبر تهیه می‌شوند. معنی لغوی کلمه جانوس یا ژانوس خدای دروازه‌ها، درب‌ها، گذرگاه‌ها و مسیرهای ورودی و همین‌طور خدای آغازها و پایان‌هاست. از کهن‌ترین خدایان رومی، که دارای دو چهره یکی در روبه‌رو و دیگری متمایل به پشت سر است و به دلیل شبیه بودن ساختار نانوالیاف الکترووریسی شده با روش همبر، این نام به آن‌ها تعلق یافته است [۱۲]. از هدف‌های دستیابی به این نوع خاص از نانوالیاف، رفع نقص و مشکلات موجود در نانوالیاف معمولی است که با استفاده از روش متداول الکترووریسی تهیه می‌شوند. اغلب هدف از تهیه این نوع از نانوالیاف، قرارگیری و ترکیب دو نوع خاص از پلیمر در کنار هم و دستیابی به ویژگی‌های هر دو نوع پلیمر به‌طور هم‌زمان است. به‌عنوان مثال، پلی‌آنیلین که پلیمر رسانای الکتروسیسته بوده و پلی‌اتیلن اکسید که پلیمری با رفتار الکترووریسی مناسب است، سبب تولید نانوالیافی در محدوده قطر $20-40$ nm از طریق یک الکترووریسی پایدار می‌شود. همچنین می‌توان برای یک وجه نانوالیاف، پلیمری انتخاب کرد که دارای استحکام زیادی باشد و سبب بهبود خواص مکانیکی شود. برای وجه دیگر، به‌منظور کمک به بهبود یا افزایش آب‌دوستی، می‌توان از پلیمر آب‌دوست استفاده کرد. این نوع نانوالیاف دوخاصیتی می‌توانند در تولید لباس‌های محافظ مفید باشند [۱۸]. یکی دیگر از قابلیت‌های این ساختار، تهیه نانوالیاف دوحیط‌دوست دارای یک وجه آب‌دوست و وجه دیگر آب‌گریز بوده که در حالت کلی لایه‌شده، دارای هر دو ویژگی آب‌دوستی و آب‌گریزی است [۷، ۱۹]. وجود مثال‌های متعددی از این قبیل، اهمیت این نوع از نانوالیاف دوخاصیتی و شناخت فرایند شکل‌گیری آن را نشان می‌دهند. همان‌طور که ذکر شد، این الیاف دوجزئی به دلیل افزایش عملکرد طی چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته و نویدبخش بسیاری از کاربردهای نوین هستند [۲۰].

برای نانوالیاف دوجزئی، ساختارهای متفاوتی را می‌توان تصور کرد. در شکل ۳ برخی از این ساختارها نشان داده شده‌اند.



شکل ۳- طرحواره‌ای از مقطع عرضی ساختارهای متفاوت قابل تصور برای نانوالیاف دوجزئی: (الف) پوسته-هسته هم‌محور، (ب) پوسته-هسته غیرهم‌محور، (پ) همبر ۵۰:۵۰، (ت) همبر غیرمساوی، (ث) جزیره‌ها در دریا (islands-in-the-sea) و (ج) برش قطاعی (segmented-pie) [۲۰].



شکل ۲- نمایی از فرایند الکترووریسی هم‌محور و تشکیل الیاف هسته-پوسته [۱۵].

[۱۴]. مطابق شکل ۲، این ساختار با الکترووریسی محلول پلیمری با استفاده از یک رشته‌ساز متشکل از دو سوزن هم‌محور انجام می‌شود. در واقع، در روش الکترووریسی هم‌محور، رشته‌ساز شامل دو لوله موئین درونی و بیرونی هم‌محور است. یکی از جریان‌های واردشده به رشته‌ساز در لوله موئین درونی (جریان محلول هسته) و دیگری در فضای بین لوله موئین درونی و بیرونی (جریان محلول پوسته) جریان می‌یابد [۱۶]. از چالش‌های این روش، دستیابی به ضخامت پوسته یکنواخت در امتداد طول و توزیع هسته در ساختار تولیدشده است. به این ساختار، به‌ویژه در زمینه‌های نانوحسگرها، رهایش دارو، مهندسی بافت و منسوجات محافظ زیست‌شیمیایی نگاه ویژه‌ای شده است. نانوالیاف به دست آمده از افشانک پوسته-هسته دارای یک محور واحد هستند، بدین دلیل به آن روش الکترووریسی هم‌محور نیز گفته می‌شود [۱۷].

طی چند سال اخیر، توجه پژوهشگران به نوع جدیدی از نانوالیاف با گسترش وسیع در زمینه‌های متعدد علمی جلب شده است. این نوع از نانوالیاف دارای ساختار دوخاصیتی (Janus) یا جانوس هستند که به وسیله الکترووریسی با استفاده از دو رشته‌ساز

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ساختار نانوالیاف دوجزئی را می توان به دو گروه کلی نانوالیاف الکترورسی شده هم محور و غیرهم محور دسته بندی کرد. این ساختارها با چینش مناسب رشته سازه های استفاده شده در مجاورت هم و واپایش موقعیت آن ها نسبت به هم، قابل دستیابی هستند [۲۰]. محور اصلی این مقاله نانوالیاف غیرهم محور دوخاصیتی است.

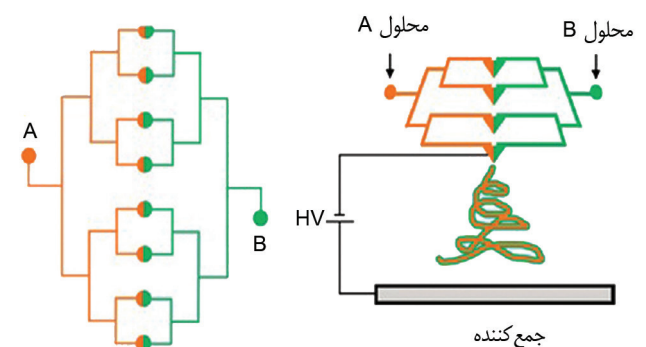
همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ساختار نانوالیاف دوجزئی را می توان به دو گروه کلی نانوالیاف الکترورسی شده هم محور و غیرهم محور دسته بندی کرد. این ساختارها با چینش مناسب رشته سازه های استفاده شده در مجاورت هم و واپایش موقعیت آن ها نسبت به هم، قابل دستیابی هستند [۲۰]. محور اصلی این مقاله نانوالیاف غیرهم محور دوخاصیتی است.

اصول تشکیل نانوالیاف دوخاصیتی با روش الکترورسی رشته سازه های همبَر

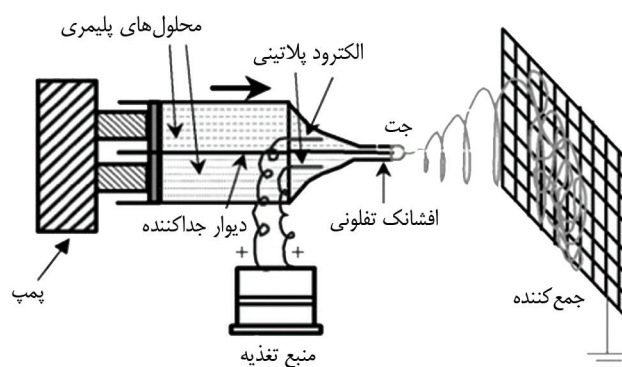
برای نخستین بار در سال ۲۰۰۳، Gupta و Wikes ساختار نانوالیاف دوخاصیتی الکترورسی شده با روش همبَر را گزارش کردند [۲۰]. آن ها در ابتدا برای دستیابی به شرایط بهینه، الکترورسی تک جزئی یا تک افشانکی، با درصدهای وزنی متفاوت برای سه پلیمر پلی وینیل کلرید (PVC)، پلی یورتان (PU) و پلی وینیلیدن فلئورید (PVF) را بررسی کردند. آن ها پس از دستیابی به پارامترهای اصلی الکترورسی هر یک از پلیمرها، اقدام به طراحی افشانک با ساختار همبَر کردند. انتهای آزاد سوزن های تفلونی به سرنگ ها وصل شده و در نهایت به یکدیگر متصل شدند. قطر داخلی سوزن تفلونی ۰/۷ mm انتخاب شد. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، این گروه از یک دیوار جداکننده به منظور عدم ایجاد تماس میان دو محلول پلیمری تا پیش از خروج از افشانک استفاده کردند. همچنین، یک بار ترکیب پلی وینیل کلرید-پلی یورتان (PVC/PU) و بار دیگر ترکیب پلی وینیل کلرید-پلی وینیلیدن فلئورید (PVC/PVF) را به کار بردند. حلال هر دو جزء N,N-دی متیل استامید انتخاب شد. در نهایت محلول هایی در محدوده غلظت ۲۰٪ wt تا ۲۵٪ wt وزنی تهیه و آزمایش شدند.

در این بررسی، ولتاژ مورد نیاز برای الکترورسی (۲۵٪)

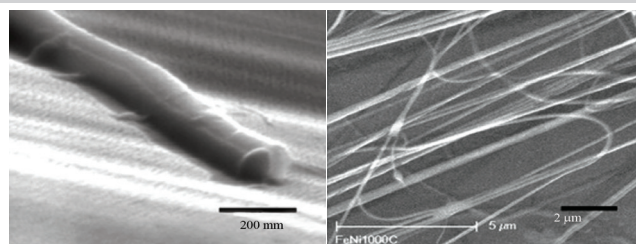
در سال ۲۰۰۹، Srivastava و همکاران [۲۱] از یک سامانه جریان میکروسیالی برای تهیه و آماده سازی ذرات دو محیط دوست، به وسیله پلیمر شدن قطره های دوخاصیتی استفاده کردند که در کانال میکروسیالی تشکیل می شوند. هدف از این پژوهش، دستیابی به نانوالیاف دوخاصیتی با یک جزء رسانا و جزء دیگر غیر رسانا بود. آن ها از یک دستگاه میکروسیالی بر پایه پلی دی متیل سیلوکسان دارای هندسه همبَر به جای افشانک های معمول الکترورسی استفاده کردند (شکل ۵). دستگاه تهیه شده در این مطالعه از دو بخش A و B ساخته شد. محلول A، حاوی پلی وینیل پیرولیدون و



شکل ۵- (الف) نمایی از تنظیمات الکترورسی دستگاه میکروسیالی و (ب) طرح هندسه کانال که نشانگر محل تغذیه محلول A (پلی وینیل پیرولیدون) و محلول B (پلی وینیل پیرولیدون+پیرول+FeCl₃) است [۲۱].



شکل ۴- نمایی از طراحی تنظیمات الکترورسی همبَر Gupta و Wikes [۲۰].



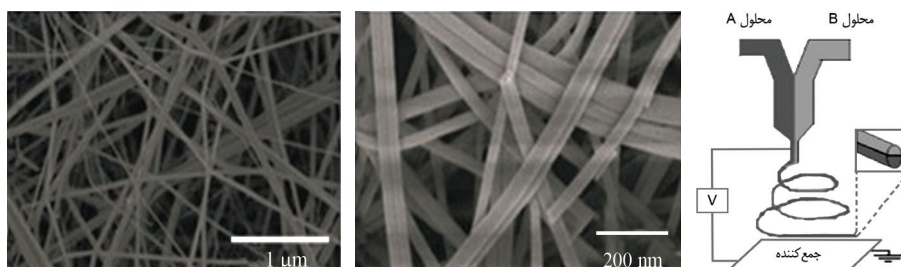
(الف) (ب)

شکل ۶- (الف) تصویر SEM از نانوالیاف دوخاصیتی پلی وینیل پیرولیدون+پیرول-پلی وینیل پیرولیدون: (الف) با بزرگ‌نمایی کمتر که نشانگر دوجزئی و ممتد بودن نانوالیاف است و (ب) با بزرگ‌نمایی زیاد که به طور واضح شکل شناسی همبر دو جزء را نشان می‌دهد [۲۱].

محلول B حاوی پلی وینیل پیرولیدون+پیرول $FeCl_3$ است. یک اکسنده مؤثر برای پلیمر شدن پیرول است و با اعمال یون‌های کربن به پیرول سبب رسانش الکتریکی می‌شود.

در این پژوهش [۲۱]، محلول‌های پلیمری فقط در محل خروج با هم ترکیب می‌شوند. همچنین این پژوهشگران بیان کردند، حلال‌های مشترک دو محلول پلیمری سبب ایجاد جت پایدار می‌شوند که می‌توان آن را به کشش سریع دو محلول در حین الکتروریسی نسبت داد. شکل ۶، تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی پوشی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، نانوالیاف دوخاصیتی که از هندسه کانال همبر سنتز شده‌اند، دارای تنوع قطر ۵۰۰-۱۵۰ nm هستند که توزیع اندازه بسیار زیاد آن‌ها را می‌توان به ناپایداری‌های الکتروریسی و نیز دافعه کولنی میان جت‌های همبر نسبت داد.

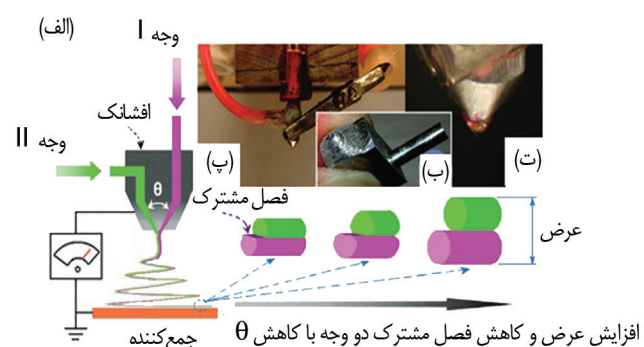
در پژوهش دیگری Zhang و همکاران [۲۲]، نانوالیاف مارپیچی دو پلیمر پلی اتیلن ترفتالات و پلی تری متیلن ترفتالات به روش الکتروریسی همبر را بررسی کردند. آن‌ها از یک دستگاه



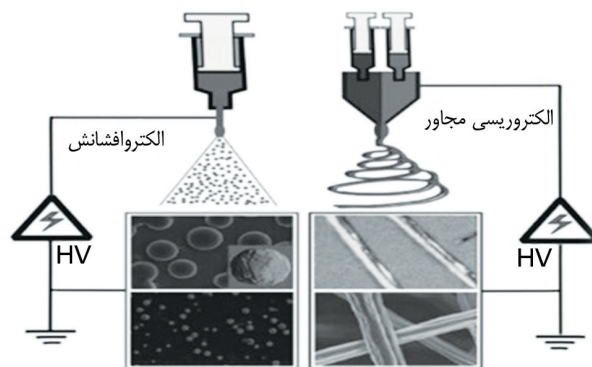
(الف) (ب) (پ)

شکل ۷- (الف) طرحی از تنظیم آزمایشی به کاررفته در الکتروریسی نانوالیاف دوجزئی با افشانک دوتایی همبر، هنگامی که در معرض پتانسیل الکتریکی قرار می‌گیرند. دو جت مایع به طور هم‌زمان، میدان الکتریکی تشکیل شده بین نوک محلول و جمع‌کننده را تجربه می‌کنند و (ب) و (پ) تصاویر SEM با دو بزرگ‌نمایی مختلف از نانوالیاف دوجزئی TiO_2/SnO_2 الکتروریسی شده که در دمای $500^\circ C$ خشک شده‌اند [۲۳].

اکسید در آب مقطر و پایداری جزء PEO113B201C21 بیان شد. یکی دیگر از عوامل اساسی در الکترووریسی همبتر، نحوه قرارگیری دو افشانک نسبت به یکدیگر است. در سال ۲۰۱۵، Chen و همکاران [۲۵] تهیه لیاف دوخاصیتی با فرایند الکترووریسی همبتر را بررسی کردند. هدف اصلی از این گزارش، تأثیر زاویه بین دو افشانک بر ایجاد لیاف دوخاصیتی با ساختار تنظیم پذیر بوده است. در این پژوهش، ابتدا دو محلول الکترووریسی که یکی از آن‌ها شامل پلی وینیل پیرولیدون (PVP) ۱۰٪ (وزنی/حجمی) به همراه رنگزای رودامین بی، با ساختار شیمیایی $(C_{28}H_{31}N_2O_3Cl)$ در مخلوطی از حلال‌های اتانول و دی‌متیل فرمامید با نسبت ۸:۲ تهیه شدند. محلول دوم، حاوی پلیمر Eudragit L100 نوعی کوپلیمر آنیونی برایه متاکریلیک اسید و متیل متاکریلات و نمک آمونیوم ۸-آنیلینو-۱-نفتالن سولفونیک اسید در مخلوطی از حلال‌های اتانول و N,N-دی‌متیل فرمامید با نسبت ۹:۱ بود. همچنین، از افشانک دست‌ساز با در نظر گرفتن ۴ زاویه متغیر و زاویه بین دو افشانک ۶۰، ۵۰، ۴۰ و ۷۰° استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، این گروه دریافتند، با افزایش زاویه از ۴۰° به ۷۰° فصل مشترک دو وجه به طور نامعمول افزایش می‌یابد. به بیان دیگر، زاویه بزرگ‌تر سبب ایجاد نفوذ بیشتر دو محلول در یکدیگر می‌شود که در تشکیل یک ساختار دووجهی در حالت امتزاج پذیری سیال‌ها یا محلول‌های پلیمری، اهمیت زیادی دارد. بنابراین، یکی دیگر از پارامترهای اثرگذار بر دستیابی به ساختار همبتر را می‌توان زاویه بین دو افشانک در نظر گرفت. با تغییر این زاویه، در درجه اول سطح یا حجم دو وجه و در درجه دوم، پهنای لیاف و در نهایت سطح تماس یا فصل مشترک آن‌ها متفاوت خواهد بود.



شکل ۹- (الف) طرحی از افشانک و فرایند الکترووریسی، (ب) تصویر افشانک با زاویه ۶۰°، (پ) اتصال افشانک با سیال‌ها و اعمال ولتاژ الکتریکی و (ت) تصویر رقمی از مخروط تیولور مرکب $(\theta = 60^\circ)$ [۲۵].



شکل ۸- طرحی از الکتروافشانش و الکترووریسی همبتر برای تهیه ذرات و نانوالیاف همبتر دوجزئی [۲۴].

برای فرایند الکتروافشانش آماده کردند. فاصله بین نوک افشانک تا جمع‌کننده ۱۵ cm و سرعت جریان ۰/۴ mL.h⁻¹ در نظر گرفته شد و نانوذرات روی یک فویل آلومینیمی با ابعاد ۵ cm×۵ cm جمع‌آوری شدند. آن‌ها توانستند با تغییر غلظت، ولتاژ و جرم مولی پلیمر، نانوذرات با شکل‌شناسی و توزیع اندازه ذرات را تهیه کنند. در ادامه پژوهش، همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، برای تهیه نانوالیاف از ذرات به دست آمده در فرایند الکتروافشانش، از روش الکترووریسی همبتر شامل دو پمپ برای واپایش جریان دو محلول الکترووریسی، استفاده کردند.

کوپلیمر مصرفی پلی (اتیلن اکسید)-b-پلی (n-بوتیل متاکریلات-co-۴-متیل-۷-متاکریلوایل) اکسی اتیلوکسی [کومارین) به وسیله پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم سنتز شده است. محلول اول از حل شدن پلی اتیلن اکسید در دی‌متیل فرمامید با غلظت ۵٪ wt و محلول دوم با انحلال کوپلیمر PEO113B201C21 (PEO₁₁₃-b-P(BMA₂₀₁-co-CMA₂₁)) در دی‌متیل فرمامید با غلظت ۱۳/۸٪ wt با ۴ سرعت جریان متفاوت PEO-PEO113B201C21 (۰/۴۵-، ۰/۵۰/۱-، ۰/۳۰/۱۵-، ۰/۳۰/۳ mL.h⁻¹) و در نهایت، نانوالیاف با اعمال ولتاژ ۱۴ kV تهیه شدند. هدف از این پژوهش و علت انتخاب الکترووریسی همبتر، تهیه لیاف از ذرات غیرقابل ریسندگی (PEO-b-P(BMA-co-CMA)) به کمک جزء دیگر قابل ریسندگی، پلی اتیلن اکسید، بود.

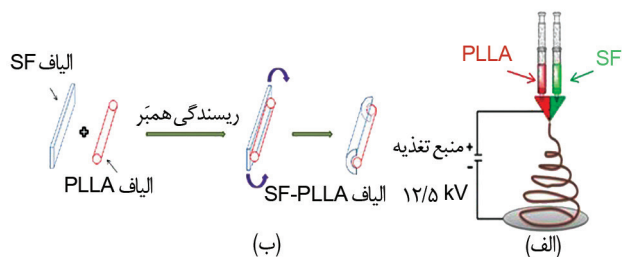
شکل ۸، طرحی از الکترووریسی همبتر این دو جزء را نشان می‌دهد که نشانگر قدرت ریسندگی کوپلیمر دسته‌ای با پلیمر کمکی پلی اتیلن اکسید است. در این پژوهش، پس از تهیه لیاف دوجزئی PEO113B201C21-PEO، نانوالیاف در آب مقطر به مدت ۴ و ۵۵ h غوطه‌ور شدند. نتایج حاصل، نشانگر کاهش قطر و تفاوت در اندازه لیاف بود. علت این کاهش قطر، حذف جزء پلی اتیلن

میانگین قطر نانوالیاف به دست آمده در زوایای ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰° به ترتیب $1/0 \pm 12/15$ ، $1/0 \pm 42/19$ ، $1/81 \pm 0/15$ و همکاران نوعی $0/0 \pm 87/13 \mu\text{m}$ گزارش شده است. Chen و همکاران نوعی ارتباط خطی میان پهنا یا عرض نانوالیاف دو خاصیتی (W) و زاویه بین دوافشانک (θ) مطابق معادله (۱) ارائه کردند:

$$w = 3.312 - 0.033\theta \quad (1)$$

با استفاده از نتایج این پژوهش می توان نتیجه گرفت، با افزایش زاویه بین دو افشانک اختلاط یا نفوذ دو سیال ریسندگی افزایش می یابد. همچنین نشان داده شده است، زاویه میان دو افشانک همبر اثر درخور توجهی بر تشکیل نانوالیاف دووجهی دارد و قابلیت تنظیم ساختار آن ها از نظر پهنا، فصل مشترک و حجم برای هر دو وجه وجود دارد.

امروزه از الیاف هیبریدی با ترکیب ابریشم و پلیمرهای سنتزی و طبیعی تجزیه پذیر و سازگار با محیط زیست از جمله کیتوسان، پلی اتیلن اکسید، استات سلولوز، پلی کاپرولاکتون، پلی دی اکسانون استفاده می شود. در سال ۲۰۱۶، Peng و همکاران [۲۶] از فیبروئین ابریشم و پلیمر سنتزی زیست تخریب پذیر پلی (L-لاکتید) برای دستیابی به زیست کامپوزیت های ۲ در ۱ استفاده کردند. همان طور که پیش تر اشاره شد، در ساختار مجاور، هر دو وجه آماده اصلاح سطح پس از الکتروریسی هستند. این گروه اشاره ویژه ای به استفاده بالقوه از این ساختارها به عنوان سازگارکننده و تقویت کننده الیاف در کامپوزیت های تجزیه پذیر کردند. در این پژوهش، ابتدا پلی (L-لاکتید) در ۳،۳،۳،۱،۱،۱-هگزا فلوروئورو-۲- پروپانول به همراه رنگزای رودامین بی و نمک سدیم فلورسین حل و آماده سازی شد. برای تهیه وجه دیگر، ابتدا با صمغ گیری ابریشم و شست و شو سرسین طبیعی الیاف از بین می رود. سپس، فیبروئین ابریشم استخراج و پس از انحلال آن در ۳،۳،۳،۱،۱،۱-

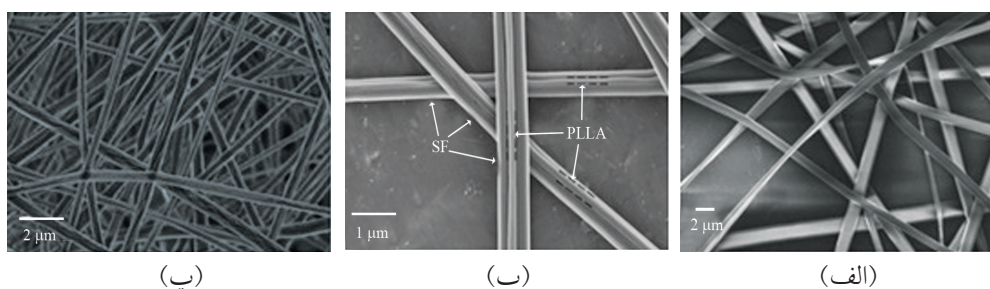


شکل ۱۰- (الف) طرحی برای الکتروریسی همبر و (ب) طرحواره ای از شکل شناسی پیچیده شدن نامتقارن به وسیله الکتروریسی همبر [۲۶].

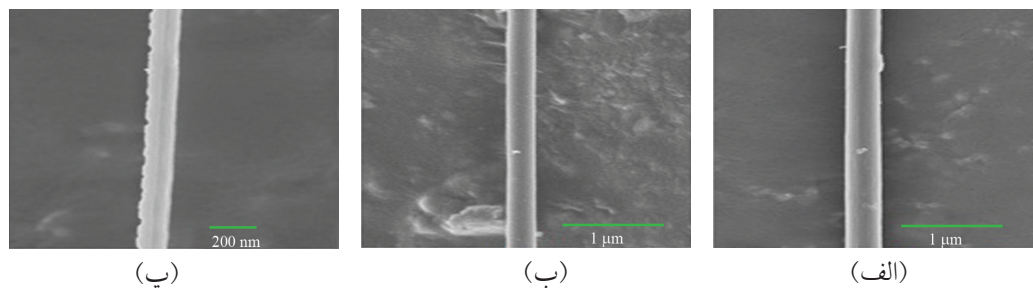
هگزا فلوروئورو-۲- پروپانول، محلول ریسندگی جزء دوم آماده می شود. برای تهیه نانوالیاف الکتروریسیده همبر فیبروئین ابریشم و پلی (L-لاکتید) (SF-s-PLLA) از افشانک های همبر جدا شده با فویل مسی، استفاده شد (شکل ۱۰). سرعت جریان دو محلول $0/33 \text{ mL.h}^{-1}$ ، فاصله بین افشانک تا جمع کننده ۱۵ cm و ولتاژ ۱۲ kV برای انجام فرایند الکتروریسی انتخاب شد. همچنین، از یک صفحه چرخان با سرعت ۱۸۰۰ rpm برای ایجاد آرایش یافتگی در نانوالیاف استفاده شد.

Peng و همکاران [۲۶]، با توجه به تصاویر SEM شکل ۱۱ دریافتند، الیاف پلی (L-لاکتید) با الیاف کمربندی شکل فیبروئین ابریشم پیچیده می شوند که در شکل ۱۱ ب نشان داده شده است. همچنین در این پژوهش، میانگین قطر الیاف $136 \pm 698 \mu\text{m}$ گزارش شد.

همچنین، نتایج حاصل از اندازه گیری خواص مکانیکی نشان داد، نانوالیاف فیبروئین ابریشم به اندازه نانوالیاف پلی (L-لاکتید) از خواص مکانیکی خوبی برخوردار نیستند، به طوری که مقدار متوسط کرنش در پارگی نانوالیاف فیبروئین ابریشم تنها ۴٪ است. این خواص مکانیکی ضعیف می تواند دلیلی برای محدود بودن مطالعه درباره کاربرد نانوالیاف فیبروئین ابریشم باشد. پس از اعمال



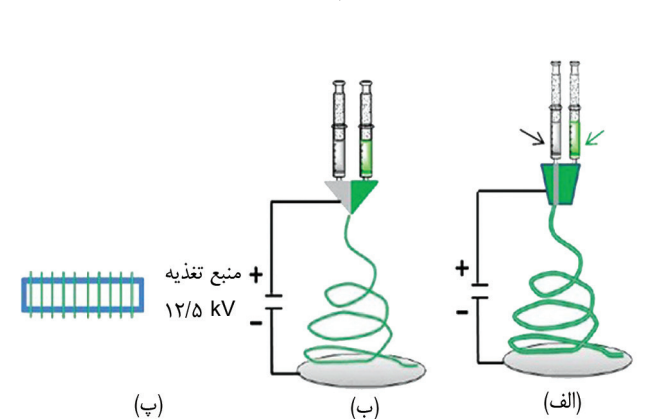
شکل ۱۱- تصاویر SEM نشانگر شکل شناسی سطح الیاف الکتروریسی شده با آرایش یافتگی تصادفی: (الف) فیبروئین ابریشم، (ب) ۲ در ۱ (SF-s-PLLA) و (پ) الیاف پلی (L-لاکتید) [۲۶].



شکل ۱۲- تصاویر SEM از شکل شناسی سطح الیاف الکتروریسی شده SF-s-PLLA در نسبت های مختلف از دیاد طول: (الف) ۱۰٪، (ب) ۲۰٪ و (پ) ۳۰٪ [۲۶].

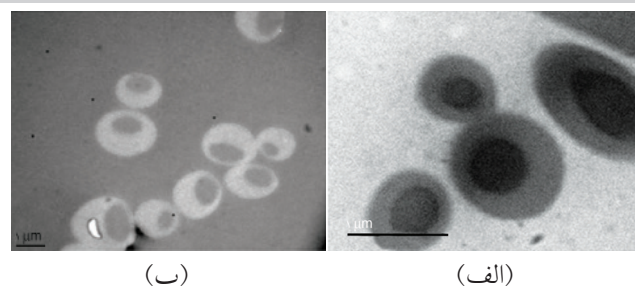
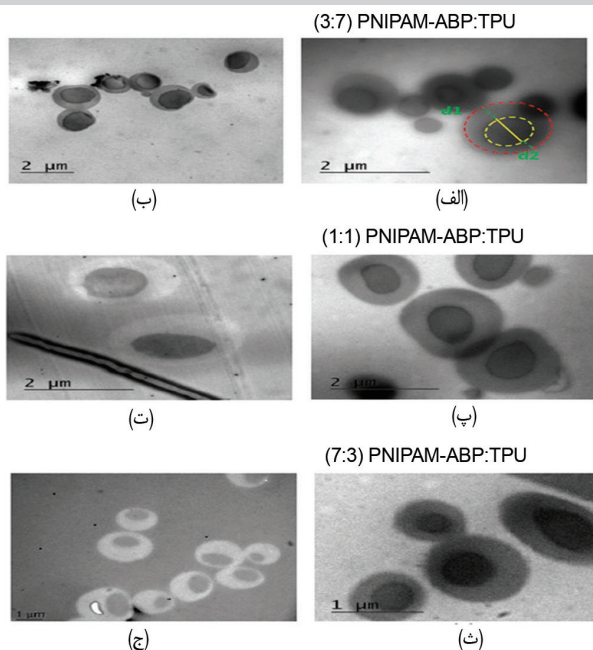
متانول، نانوالیاف فیبروئین ابریشم در آزمون استحکام بسیار ترد و شکننده می شوند که این مسئله مانع از اندازه گیری استحکام آن ها می شود. برای رفع این مشکل و به طور هم زمان افزایش سازگاری با محیط زیست، می توان فیبروئین ابریشم را با سایر زیست مواد ترکیب کرد. این کار، سبب بهبود خواص مکانیکی فیبروئین ابریشم می شود. همچنین، این گروه در مطالعات پیشین خود بلورینگی را بررسی کردند که مهم ترین عامل در خواص مکانیکی است. بلورینگی پلی (L-لاکتید) پس از فرایند پخت در دمای 80°C افزایش می یابد. همچنین گزارش شد، تنش و مدول اولیه هر دو جزء فیبروئین ابریشم و پلی (L-لاکتید) متأثر از اندازه الیاف هستند، به طوری که با کاهش قطر (به ویژه زیر 400 nm)، خواص مکانیکی به مقدار زیادی افزایش می یابد. متوسط کرنش در پارگی الیاف پلی (L-لاکتید) حدود ۱۹٪ است. متوسط کرنش نانوالیاف SF-s-PLLA حدود ۵۰٪ و برای فیبروئین ابریشم حدود ۴٪ است. در نتیجه تنش و کرنش الیاف فیبروئین ابریشم ضعیف تر از الیاف SF-s-PLLA و پلی (L-لاکتید) است. بدین دلیل وقتی الیاف شکننده فیبروئین ابریشم با پلی (L-لاکتید) ترکیب شدند، کرنش از ۴٪ به ۵۰٪ افزایش و خواص مکانیکی آن ها بهبود می یابد. همان طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، در از دیاد طول ۱۰ و ۲۰٪ سطح الیاف همبر، صاف باقی می ماند. همچنین در از دیاد طول ۳۰٪، تعدادی ترک روی یک وجه نانوالیاف SF-s-PLLA مشاهده می شود. در یک بیان کلی، هدف این گروه از الکتروریسی همبر و ساختار دوخاصیتی، امکان استفاده از فیبروئین ابریشم به عنوان زیست ماده ای با ارزش و دوست دار محیط زیست است که به کمک قرارگیری پلی (L-لاکتید) در مجاورت آن سبب بهبود خواص مکانیکی ضعیف فیبروئین ابریشم می شود [۲۶].

برای تهیه نانوالیاف دوخاصیتی استفاده کردند. هدف آن ها، ساخت الیاف سنتزی با خواص خودتجدید با تفاوت مدول و جمع شدگی در دو جزء الیاف بود. الیاف دوجزئی PNIPAM-ABP و TPU با استفاده از افشانک های ویژه خارج از مرکز یا غیرهم مرکز و همبر تهیه شدند (شکل ۱۳). در این پژوهش، از دو پمپ تغذیه برای واپایش سرعت جریان دو محلول، فاصله 15 cm بین افشانک تا جمع کننده و ولتاژ $12/5\text{ kV}$ استفاده شد.



شکل ۱۳- طرحی از الکتروریسی: (الف) خارج از مرکز و (ب) همبر و (پ) چارچوب آلومینیومی برای جمع آوری نانوالیاف [۲۷].

برای الیاف PNIPAM-ABP و TPU با استفاده از افشانک های همبر با نسبت های مختلف تهیه شدند. این گروه نتیجه گرفتند، تغییر نسبت وزنی دو پلیمر نشانگر تشکیل پوسته الیاف از PNIPAM-ABP و TPU هسته آن ها از TPU است. PNIPAM-ABP در آب متورم می شود و الیاف PNIPAM-ABP/TPU در مقایسه با دو جزء خالص، به طور واضح هر دو را در یک لیف نشان می دهند. جزء شفاف (خارج) PNIPAM-ABP و جزء دیگر (داخل) TPU است. این گروه، آزمون خودتجدد الیاف غیرهم محور دوجزئی را انجام دادند. یک انتهای لیف روی لام شیشه ای با چسب ثابت و سپس از پیپت برای ریختن قطره های آب سرد یا گرم استفاده شد. ۵ لیف با قطرهای متفاوت با نسبت های مختلف پلیمر به ترتیب آزمون شدند. آن ها



شکل ۱۴- تصویر TEM از برش عرضی الیاف تازه ریسیده شده (۷:۳) PNIPAM-ABP:TPU با ریسندگی: (الف) خارج از مرکز و (ب) همبند [۲۷].

دریافتند، الیاف الکتروریسی شده به روش غیرهم محور یا خارج از محور دارای قابلیت خودتجدد نیستند و فقط برخی رفتارهای پیچشی-خمشی مشاهده می شود که به معنای عدم اثرگذاری قطر بر رفتار تجدد یا ماریپیچی الیاف است.

همان طور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، به دلیل تفاوت رسانندگی الکتریکی محلول های پلیمری (برای PNIPAM-ABP، $1/5 \mu\text{s/cm}$ و برای TPU، $4/15 \mu\text{s/cm}$)، الیاف الکتروریسی شده به روش همبند، دارای شکل شناسی غیرهم محور می شوند. در آب یخ (0°C) الیاف مجدد می شوند که این ویژگی را وابسته به پلیمرهای استفاده شده دانسته اند. نسبت بیشتر PNIPAM-ABP در الیاف الکتروریسی شده همبند PNIPAM-ABP:TPU با نسبت ۷:۳ سبب ایجاد ماریپیچ های کوچک تر با شعاع تقریبی $9 \mu\text{m}$ در مقایسه با الیاف دارای نسبت بیشتر TPU (۱:۱) با شعاع تقریبی $12/5 \mu\text{m}$ و مقدار تقریب $21 \mu\text{m}$ برای نسبت ۳:۷ می شود. الیاف در آب با دمای 40°C از حالت مجدد به حالت اولیه یعنی الیاف صاف و مستقیم تبدیل می شوند که این مسئله حاکی از برگشت پذیری این ویژگی است.

همچنین Gernhardt و همکاران [۲۷] نتیجه گرفتند، اگرچه هر دو الیاف خارج از محور و همبند دارای شکل شناسی غیرهم محور هستند، اما در الکتروریسی همبند، موقعیت دو لایه پلیمر نامتقارن تر است. این گروه برای تعریف شکل شناسی خارج از مرکز این الیاف از پارامتری با عنوان درجه انحراف استفاده کردند.

همان طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده است، در سطح مقطع یک لیف، بیشترین فاصله d_1 و کمترین فاصله d_2 بین سطح خارجی و فصل مشترک داخلی در نظر گرفته شد. همچنین d_1 و d_2 باید در خطی قرار گیرند که از نقطه مرکزی این لیف عبور می کنند. برای زمانی که الیاف به صورت هسته-پوسته هستند، $OD \geq 1$ و $OD = d_1/d_2$ است. اما، زمانی که الیاف خروجی با شکل شناسی همبند باشد، $d_2 = 0$ و $OD \rightarrow \infty$ است. همان طور که جدول ۱ نشان می دهد،

شکل ۱۵- تصاویر TEM از برش عرضی الیاف PNIPAM-ABP:TPU ریسیده شده به روش: (الف)، (پ) و (ت) و همبند (ب)، (ت) و (ج) خارج از مرکز با نسبت های وزنی متفاوت [۲۷].

الیاف الکتروریسی شده همبند دارای مقادیر درجه انحراف بیشتری هستند. همچنین، مقادیر بیشتر نسبت الیاف الکتروریسی شده PNI-ABP، درجه انحراف بیشتری دارند.

Geng و همکاران [۲۸]، نوع جدیدی از غشای الیاف بسیار ظریف را با طراحی افشانک های همبند تهیه کردند. آن ها ابتدا دو محلول پلیمری برای فرایند الکتروریسی را تهیه کردند. محلول اول با حل کردن پلی وینیل پیرولیدون و محلول دوم از حل کردن پلی آکریلونیتریل در دی متیل فرمامید تهیه شد. فرایند الکتروریسی همبند با افشانک طراحی شده شامل دو سوزن از جنس فولاد زنگ نزن بوده که برای واپایش جدایش دو محلول پلیمری در انتهای سوزن ها از روکش لوله پلاستیکی استفاده شده است (شکل ۱۶). این گروه،

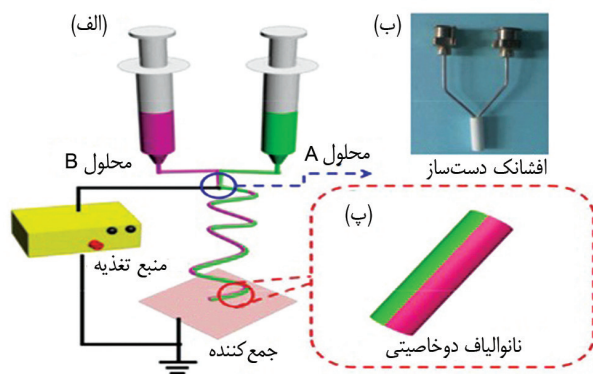
جدول ۱- درجه انحراف الیاف متفاوت [۲۷].

نسبت PNIPAM:TPU	۳:۷	۱:۱	۷:۳
با استفاده از افشانک همبند	$3/56 \pm 1/23$	$3/71 \pm 0/69$	$6/35 \pm 0/93$
با استفاده از افشانک خارج از مرکز	$1/61 \pm 0/54$	$1/66 \pm 0/05$	$1/83 \pm 0/19$

غشای کامپوزیتی راحت تر و سریع تر از غشای دوخاصیتی حل می شود. در نتیجه، چسبناک شده و کاملاً خواص خودنگهداری را از دست می دهد، در صورتی که برای الیاف دوخاصیتی عکس این حالت مشاهده شد.

شکل ۱۷، A3 و B3، تصاویر SEM دو غشای بسیار ظریف را پس از غوطه وری در آب یون زدوده به مدت ۱ h نشان می دهند. همچنین در این مقاله [۲۷]، سختی و چین خوردگی سطح غشای کامپوزیتی گزارش شده است. با افزایش حل پذیری پلی وینیل پیرولیدون مقدار زیادی شیار و حفره روی سطح، ضمن حفظ ساختار شبکه ای غشا، مشاهده شد. همچنین، برای الیاف با ساختار دوخاصیتی سطح هر دو وجه کاملاً متفاوت بود. حل شدن وجه پلی وینیل پیرولیدون اثر کمی بر وجه پلی آکریلونیتریل دارد. سطح وجه پلی وینیل پیرولیدون فرورفته، سخت و زبر شده، در حالی که وجه پلی آکریلونیتریل صاف باقی مانده است. در ادامه، وجه پلی وینیل پیرولیدون کاملاً حل شده و فقط پلی آکریلونیتریل سالم باقی می ماند که دلیل حفظ شدن خواص خودنگهداری غشاهای بسیار نازک دوخاصیتی در آب است.

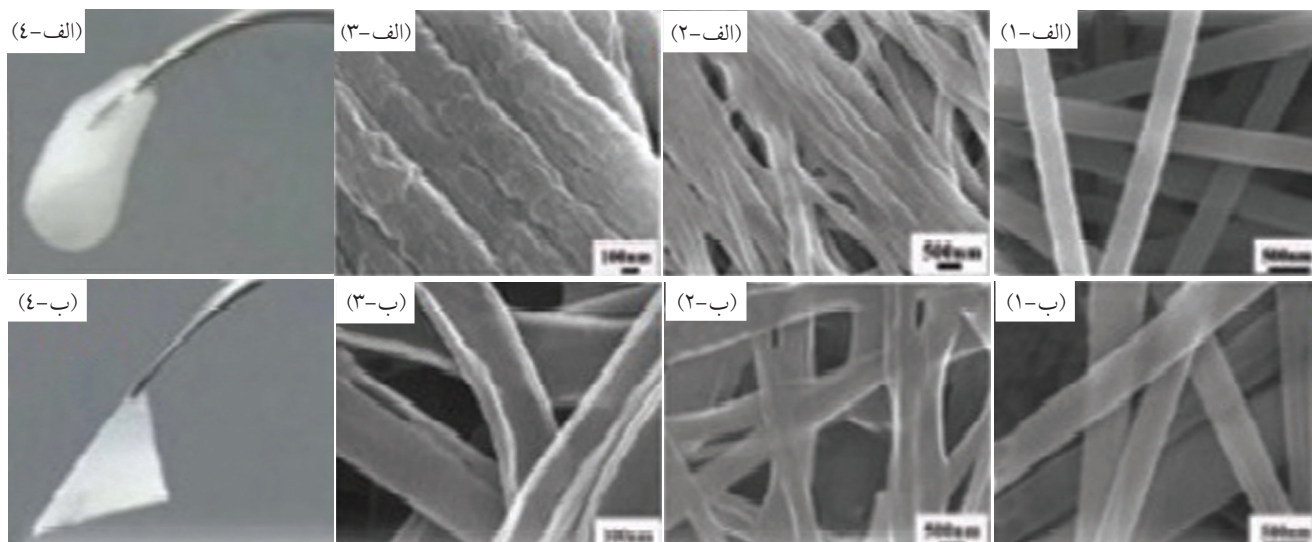
در سال ۲۰۱۸، Cai و همکاران [۲۹] درباره الیاف کامپوزیتی دوجزئی آرایش یافته با دو پلیمر مختلف به طور موازی را مطالعه کردند. این گروه از روش الکترورسی همبر برای دستیابی به این ساختار استفاده کردند. همچنین، از پلی وینیلیدن فلوئورید با استحکام کششی و خواص آب گریزی زیاد، مقاومت در برابر تابش فرابنفش و دمای ذوب بین ۱۴۰-۱۷۰ °C و پلی ایمید



شکل ۱۶- (الف) طرحواره ای از فرایند الکترورسی، (ب) تصویری از افشانک دست ساز و (پ) نمایی از نانوالیاف دوخاصیتی [۲۸].

یکی از معیارهای دستیابی به ساختار دوخاصیتی را یکسان بودن گرانی دو محلول الکترورسی دانستند.

این پژوهشگران موفق به دستیابی به ساختار دوخاصیتی با یک مرز واضح بین دو وجه، بدون جدایش فاز شدند. پلی وینیل پیرولیدون (PVP) در آب حل پذیر است، در حالی که پلی آکریلونیتریل این گونه نیست. آن ها با توجه به تفاوت حل پذیری این دو پلیمر، رفتار غشای بسیار ظریف دوخاصیتی پلی وینیل پیرولیدون- پلی آکریلونیتریل و غشای الیاف بسیار ظریف کامپوزیتی را پیش و پس از غوطه وری در آب یون زدوده بررسی کردند. تفاوت بسیار کمی بین هر دو نوع از الیاف بسیار ظریف وجود داشت و آن کمی ضخیم تر بودن قطر الیاف دوخاصیتی نسبت به الیاف کامپوزیتی است. پس از غوطه وری هم زمان هر دو نوع غشا مشاهده شد،



شکل ۱۷- تصاویر SEM از غشاهای بسیار ظریف کامپوزیتی A و غشاهای بسیار ظریف دوخاصیتی B: (۱) پیش از غوطه وری و پس از غوطه وری به مدت (۲) ۳۰ min، (۳) ۱ h و (۴) تصویر رقمی UFMs پس از غوطه وری به مدت ۱ h. این گروه نشان دادند، ساختار دوخاصیتی کمک ویژه ای به حفظ ویژگی خودنگهداری کرده و هدف دیگر آن ها استفاده از این ساختار برای رهایش دارو بوده است [۲۸].

کاهش می‌یابد. همچنین غشای پلی‌ایمید-پلی‌وینیلیدن فلئوئورید، در ابتدا دارای استحکام کششی $7/28 \text{ MPa}$ است که با افزایش دما به 230°C مقدار آن به $15/49 \text{ MPa}$ افزایش می‌یابد. در نتیجه از قابلیت‌های دیگر این ساختار نوین دوجوهی، تهیه غشاهایی با دو ویژگی و رفتار متفاوت بوده که از یک جزء غشای دارای پایداری گرمایی زیاد (به دلیل رفتار خوب جزء پلی‌ایمید در برابر گرمای زیاد) و جزء دیگر با خواص مکانیکی خوب (به دلیل وجود جزء پلی‌وینیلیدن فلئوئورید) تشکیل شده است.

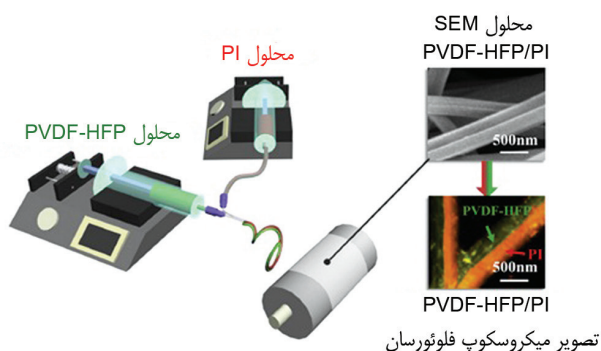
طی آخرین مطالعات انجام‌شده در سال ۲۰۲۰، Cai [۳۰] توانست نوع جدیدی از جداسازها را به روش الکتروریسی همبر برای باتری‌های یون لیتیم تهیه کند. باتری‌های یون لیتیم، خانواده‌ای از باتری‌های پرشدنی هستند که در آن در زمان تخلیه، یون‌های لیتیم از الکتروود منفی به سمت الکتروود مثبت و در هنگام پرشدن وارونه حرکت می‌کنند [۳۱، ۳۲]. در این پژوهش، از پلی‌وینیلیدن فلئوئورید-کو-هگزافلئوروپروپیلن (PVDF-HFP) و رزین پلی‌ایمید استفاده شده است. برای تهیه محلول $16\% \text{ wt}$ ، ابتدا پلی‌وینیلیدن فلئوئورید-هگزافلئوروپروپیلن در ترکیب ۱:۱ دی‌متیل فرمامید-استون، به مدت ۲۴ h هم‌زده می‌شود. همچنین، از پارامترهای فرایند الکتروریسی می‌توان به اعمال ولتاژ 18 kV ، استفاده از دو پمپ با سرعت تغذیه $0/5 \text{ mL.h}^{-1}$ و یک جمع‌کننده غلظتی دست‌ساز با فاصله 15 cm از افشانک قرار می‌گیرد. قابل ذکر است، پارامترهای الکتروریسی یادشده در بالا، به وسیله تکرار و تجربه به دست آمده است. به عنوان مثال، با تنظیم غلظت محلول، سرعت جریان $0/5$ و 1 mL.h^{-1} ، ولتاژهای 15 ، 18 و 21 kV و فاصله بین افشانک تا جمع‌کننده 15 ، 20 و 25 cm ، در نهایت به پارامترهای بهینه نهایی دست یافتند. در شکل ۱۹، تصویری از فرایند الکتروریسی نشان داده شده است. در این آزمایش به محلول پلی‌وینیلیدن فلئوئورید-کو-هگزافلئوروپروپیلن مقدار $0/5\% \text{ wt}$ از



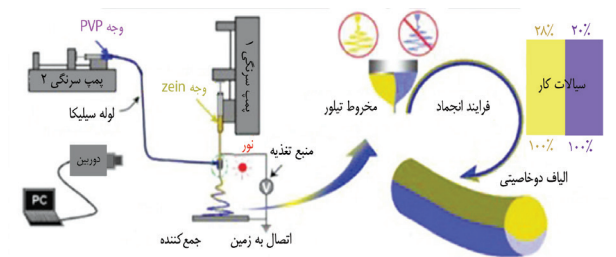
شکل ۱۸- نمایی از تنظیمات الکتروریسی دوجزئی همبر [۲۹].

دارای پایداری مقاومت گرمایی زیاد تا 400°C ، استفاده کردند. محلول الکتروریسی پلی‌وینیلیدن فلئوئورید ($16\% \text{ wt}$) با ترکیبی از حلال‌های دی‌متیل فرمامید-استون با نسبت وزنی ۱:۱ و محلول پلی‌ایمید ($15\% \text{ wt}$) با حلال دی‌متیل فرمامید تهیه شدند. همان‌طور که در شکل ۱۸ دیده می‌شود، محلول‌های پلی‌وینیلیدن فلئوئورید و پلی‌ایمید جداگانه به دو سرنگ افزوده و با سرعت جریان یکسان پمپ می‌شوند. برای واپایش دافعه الکتروستاتیکی دو جت، به دلیل دارا بودن بار الکتریکی برابر، میدان الکتریکی یکسانی در خروجی افشانک اعمال می‌شود. از دیگر تنظیمات این فرایند، سرعت جریان $0/5 \text{ mL/h}$ ، فاصله بین نوک افشانک تا جمع‌کننده 17 cm و ولتاژ اعمالی 18 kV بود.

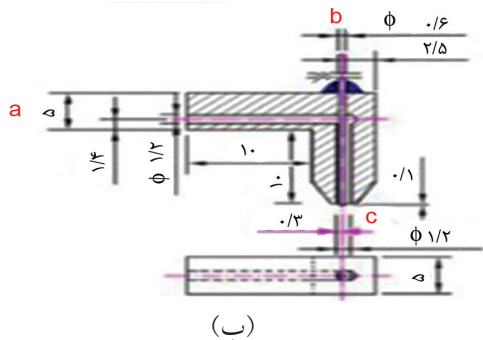
متوسط قطر الیاف الکتروریسی شده در این فرایند $541 \pm 40 \text{ nm}$ گزارش شد. این گروه، مقاومت گرمایی غشاهای ریسیده شده پلی‌وینیلیدن فلئوئورید، پلی‌ایمید و پلی‌ایمید-پلی‌وینیلیدن فلئوئورید را مطالعه کردند. غشای الیاف پلی‌ایمید پیش و پس از اعمال گرما هیچ تغییر آشکاری نداشت. بدین دلیل گزارش شد، غشای پلی‌ایمید دارای مقاومت گرمایی خوبی است. این در حالی است که غشای پلی‌وینیلیدن فلئوئورید با رسیدن به دمای 140°C به سرعت جمع می‌شود و زمانی که دما به 230°C می‌رسد، این غشا به طور کامل ذوب می‌شود. حال در غشای پلی‌ایمید-پلی‌وینیلیدن فلئوئورید، جزء پلی‌وینیلیدن فلئوئورید ذوب شده که سبب پیوند و اتصال دو وجه به یکدیگر شده است. در ادامه ویژگی‌های گرمایی-مکانیکی این غشاها نیز بررسی شد. غشای پلی‌وینیلیدن فلئوئورید در دمای محیط (25°C) دارای استحکام کششی $7/98 \text{ MPa}$ است که در دمای 140°C به $15/70 \text{ MPa}$ می‌رسد. با رسیدن به دمای 320°C ، غشای پلی‌وینیلیدن فلئوئورید ذوب می‌شود و مقدار استحکام به $26/04 \text{ MPa}$ افزایش می‌یابد. این در حالی است که استحکام کششی غشای پلی‌ایمید در دمای محیط $3/16 \text{ MPa}$ است و با افزایش دما به دلیل استراحت مولکول، به $2/63 \text{ MPa}$



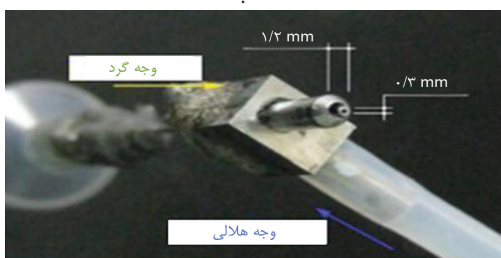
شکل ۱۹- تصویری از فرایند الکتروریسی همبر، تصاویر SEM و میکروسکوپ فلئورسان از الیاف PVDF-HFP/PI [۳۰].



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۲۰- تصاویری از سامانه الکتروریسی همبر و پارامترهای کلیدی آن: (الف) اجزای سامانه الکتروریسی، (ب) جزئیات طراحی افشانک همبر و (پ) افشانک همبر [۳۳].

در نظر گرفته شده در این پژوهش فرولیک اسید (FA) بود. محلول نیمه شفاف زئین-فرولیک اسید که کمی زرد رنگ است، به طور مستقیم به سمت خروجی گرد افشانک پمپ می شود. محلول پلی وینیل پیرولیدون-فرولیک اسید که با رنگ متیلن بلو مشخص شده است، از طریق یک لوله سیلیسی نرم و بسیار کشسان به داخل قسمت هلالی شکل افشانک پمپ می شود.

مخروط تیلور از یک طرف نیمه شفاف و زرد رنگ (زئین-فرولیک اسید) و وجه دیگر آن، آبی رنگ (پلی وینیل پیرولیدون-فرولیک اسید) است. بر اساس قطر خارجی افشانک (۲/۵ mm)، مخروط تیلور دارای ۶/۱ mm است. در این پژوهش، وزن مولکولی محلول پلی وینیل پیرولیدون-فرولیک اسید به دلیل درهم رفتگی ناکافی مولکول های پلی وینیل پیرولیدون، نسبتاً کم است و قابلیت ریسندگی کمی دارد. همان طور که این گروه پیش بینی کرده بودند، محلول پلی وینیل پیرولیدون-فرولیک

شاخص فلئورسان سبز رنگ wt ۰/۵٪ رودامین بی با فلئورسان قرمز به محلول پلی ایمید اضافه شد.

در این کار [۳۰]، غشای یاف دوخاصیتی پلی ایمید/پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن با پیوند عرضی و ساختار سه بعدی به وسیله فرایند الکتروریسی تهیه شدند. اتصال عرضی گرمایی، با قرارگیری نانویاف پلی ایمید+پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن در گرم خانه با دمای 145°C به مدت ۲۰ min انجام شده است. این یاف دوجزئی، خواص هر دو جزء پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن و پلی ایمید را دارا هستند که در نهایت باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش تخلخل تا ۸۵/۹٪ می شود. افزون بر این، جداکننده یافی پلی ایمید/پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن عملکرد برجسته ای از جمله پایداری ابعادی گرمایی (تا 200°C)، جذب زیاد الکترولیت (۴۸۳/۵٪) و رسانندگی یونی خوبی را به نمایش می گذارد. همچنین با شبیه سازی سه بعدی، تأیید می شود که پلی ایمید/پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن به عنوان جداکننده در باتری لیتیم یون برای انتقال همگن یون های لیتیم مفید است. در نتیجه، سلول هایی با جداکننده پلی ایمید/پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن دارای بهترین ظرفیت تخلیه اولیه ($120/41 \text{ mAg}\cdot\text{h}^{-1}$) و بازده کولنی (۹۹/۳۶٪) است.

پس از ۵۰ بار ظرفیت تخلیه $\text{Li/PVDF-HFP/PI (T)/LiFePO}_4$ در حدود ۹۸/۱۳٪ حفظ می شود. افزون بر این، سلول سکه ای با استفاده از جداکننده پلی ایمید (T)/پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن ظرفیت تخلیه خوبی را با سرعت تخلیه متفاوت در دمای 45°C ارائه داد که نشانگر قابلیت خوب آن در دمای زیاد است. به طور خلاصه، پلی ایمید (T)/پلی وینیلیدن فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن بی بافت با خاصیت عالی دارای چشم انداز کاربردی در زمینه جداکننده باتری های لیتیم یون (LiBs) است که راهبرد قابل اعتمادی برای طراحی جداکننده الکتروریسی شده با عملکرد بهتر را ارائه می دهد. در همین سال، Wang [۳۳] و همکاران نانویاف دوجزئی زئین-پلی وینیل پیرولیدون را به روش الکتروریسی همبر به عنوان حامل های دارو تهیه کردند. جزء پلی وینیل پیرولیدون آب دوست و جزء زئین آب گریز است. زئین نوعی پرولامین یا همان پروتئین ذخیره اصلی ذرت است که حدود ۴۵٪ تا ۵۰٪ محتوای پروتئینی ذرت را تشکیل می دهد. این گروه از یک افشانک دست ساز استفاده کردند که جزئیات آن در شکل ۲۰ آورده شده است. افشانک دست ساز تهیه شده در این کار از یک جزء گرد و یک جزء هلالی تشکیل شده است. همچنین داروی

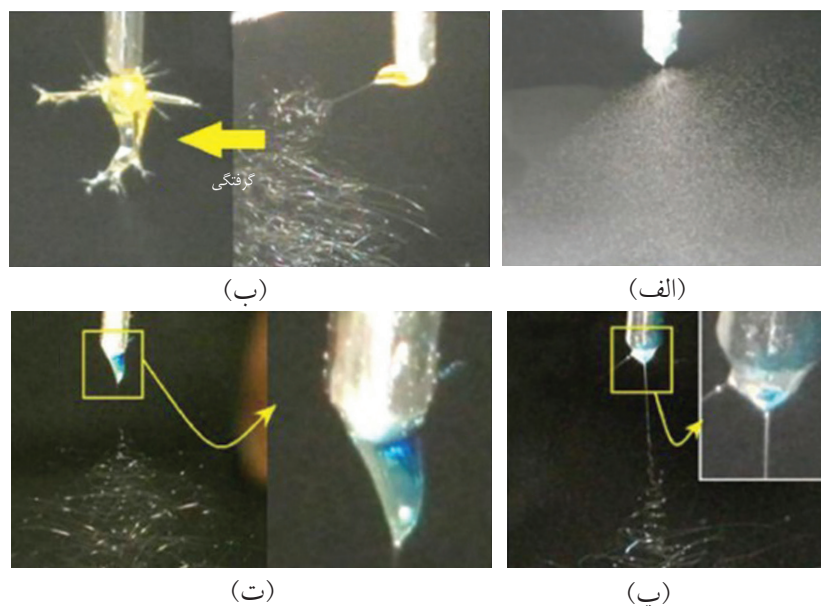
جدول ۲- پارامترهای عملیاتی برای فرایند اتمی شدن الکتروهایدرودینامیکی (EHDA) [۳۳].

شماره	فرایند اتمی شدن الکتروهایدرودینامیکی	ولتاژ اعمالی (kV)	سیال وجه هلالی افشانک ^۱	سرعت جریان (mL/h)		محصول نهایی
				محلول ۲۱	محلول ۳۲	
E ₁	الکتروافشانش تک سیالی	۱۶	پلی وینیل پیرولیدون	-	۱/۰	ذرات مداوم
E ₂	الکتروریسی همبر	۱۲	اتانول	۱/۰	-	الیاف مداوم
E ₃	الکتروریسی همبر	۱۲	پلی وینیل پیرولیدون	۰/۵	۰/۵	نانوالیاف دوخاصیتی
E ₄	الکتروریسی همبر	۱۲	پلی وینیل پیرولیدون	۰/۶	۰/۴	کلوخه‌ای شدن

^۱ محلول پلی وینیل پیرولیدون شامل ۲۰ g پلی وینیل پیرولیدون (PVP KIO) و ۴ g در ۱۰۰ mL اتانول،
^۲ محلول ۱ که شامل ۲۸٪ w/v زئین و ۶٪ w/v فرولیک اسید در ترکیبی از اتانول و استیک اسید (۷۵:۲۵ v/v) است. محلول به سمت هلالی افشانک پمپ می‌شود و
^۳ محلول ۲، به قسمت گرد افشانک پمپ می‌شود.

اسید از قسمت هلالی افشانک (شکل ۲۱ الف)، افشانده می‌شود و تبدیل به فرایند الکتروافشانش و تهیه نانوذرات کامپوزیتی (E₁) می‌شود. این در حالی است که محلول زئین-فرولیک اسید پمپ نمی‌شود (جدول ۲). در مقابل، هنگامی که قسمت پلی وینیل پیرولیدون-فرولیک اسید پمپ نشود، الکتروریسی محلول زئین-فرولیک اسید از قسمت گرد افشانک انجام می‌شود. با این حال، فرایند الکتروریسی به دلیل تشکیل ماده نیمه جامد کلوخه‌ای روی افشانک، به سرعت متوقف می‌شود (شکل ۲۱ ب).

باتوجه به اصلاح الکتروریسی هم محور و سه محوری، اتانول خالص (با ۱۰-۳ mg.mL⁻¹ متیلن بلو به عنوان عامل رنگی) به عنوان سیال روان کننده برای الکتروریسی محلول زئین-فرولیک اسید استفاده شده است. شکل ۲۱ پ تصویریری از آماده سازی الیاف زئین-فرولیک اسید را نشان می‌دهد (E₂). هنگامی که سرعت جریان هر دو محلول زئین-فرولیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون-فرولیک اسید یکسان باشد (۰/۵ mL/h)، الیاف دوخاصیتی به طور مداوم تولید می‌شوند (E₃). با این حال،

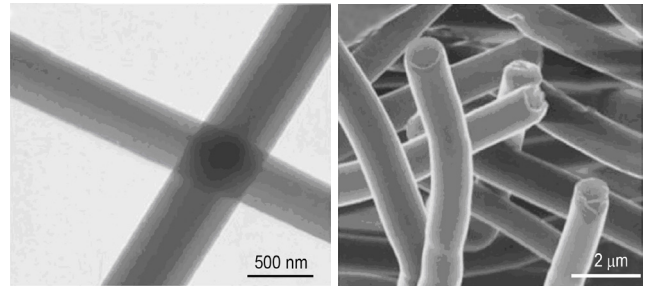


شکل ۲۱- پدیده‌های ویژه روی محلول‌های استفاده شده: (الف) تهیه ذرات پلی وینیل پیرولیدون-فرولیک اسید (PVP-FA) با فرایند الکتروافشانش تک سیالی (با وجه هلالی افشانک)، (ب) فرایند کلوخه‌ای شدن سریع وقتی که فقط محلول زئین-فرولیک اسید (zein-FA) به سمت قسمت گرد افشانک پمپ می‌شود، (پ) آماده سازی معمول الیاف zein-FA هنگامی که وجه هلالی افشانک فقط اتانول را با مخروط ترکیبی تیلور در گوشه بالا، سمت راست پمپ می‌کند و (ت) شکل گیری الیاف دوخاصیتی با مخروط تیلور که به تدریج بزرگ شده و تغییر شکل داده است [۳۳].

الکترونی پوششی و عبوری نشان دادند، الیاف دوخاصیتی دارای نوعی شکل‌شناسی یکنواخت و استوانه‌ای با دارابودن مرز مشخص بین دو وجه هستند که نانوذرات نقره در یک وجه توزیع شده‌اند. نتایج تجربی نشان دادند، بیش از ۹۰٪ سیپروفلوکسازین در ۳۰ min اول آزاد می‌شود و از اثر ضدباکتری قوی در مراحل اولیه ترمیم زخم اطمینان حاصل شد. همچنین، الیاف دوخاصیتی تهیه شده نشان دادند، فعالیت ضدباکتری خوبی در برابر رشد باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی دارند. از نتایج این پژوهش می‌توان دریافت، الیاف دوخاصیتی پلی‌وینیل‌پیرولیدون-سیپروفلوکسازین/اتیل سلولوز-نانوذرات نقره می‌توانند انتخاب خوب و امیدوارکننده‌ای برای پانسمان زخم‌های مؤثر باشند. Liu و همکاران [۳۵]، با استفاده از یک افشانک Y شکل، نانوالیاف دوخاصیتی را به روش الکتروریسی همبر تهیه کردند. نانوالیاف به دست آمده حاوی پلی‌آنیلین دوپه شده کامفریک اسید رسانا (PANI-CSA) مخلوط شده با پلی‌اتیلن اکسید نارسانا یا پلی‌وینیل‌پیرولیدون در یک جزء و در جزء دیگر از PEO یا PVP استفاده کردند. در این پژوهش، شکل‌شناسی نانوالیاف و ویژگی‌های مختلف الیاف به‌طور سامانمند ارزیابی شد. این گروه دریافتند، برای شکل‌گیری ساختار همبر، زمان و سطح تماس کافی برای دو محلول پیش از تبدیل شدن به الیاف، پارامتر حیاتی است. در نهایت این گروه، بهبود خواص مکانیکی الیاف همبر را نسبت به حالت تک‌جزئی گزارش کردند.

نتیجه‌گیری

هدف از این مقاله، مرور روش‌های تهیه نانوالیاف دوخاصیتی به روش الکتروریسی همبر است. طی مطالعات کتابخانه‌ای انجام گرفته درباره این روش، تهیه افشانک و طراحی پارامترهای وابسته به آن مانند قطر سوزن، زاویه و فاصله بین دو افشانک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در ادامه، برای کمک به دستیابی به تنظیمات بهینه در فرایند الکتروریسی همبر، می‌توان برای هر یک از محلول‌ها، ابتدا الکتروریسی تک‌افشانکی را انجام داد. سپس، از نتایج به دست آمده در تعیین پارامترهایی چون فاصله افشانک تا جمع‌کننده، ولتاژ لازم برای هر دو محلول و سرعت جریان استفاده کرد. همچنین، پارامترهای مربوط به رفتار رئولوژیکی پلیمر، به‌ویژه گرانشی، یکی از نکات اساسی در دستیابی به این ساختار خاص است. تاکنون مطالعات محدودی در زمینه شناسایی نانوالیاف دوخاصیتی و تحلیل رفتار این نوع از نانوالیاف در حین



(ب)

(الف)

شکل ۲۲- تصاویری از ساختار الیاف دوخاصیتی ژئین-پلی‌وینیل‌پیرولیدون: (الف) تصویر SEM از برش عرضی الیاف و (ب) تصویر TEM [۳۳].

هنگامی که سرعت محلول ژئین-فرولیک اسید، ۱/۵ برابر بیش از محلول پلی‌وینیل‌پیرولیدون برای تشکیل الیاف دوخاصیتی باشد (E_۱)، افشانک به تدریج بزرگ شده و مخروط تیلور تغییر شکل می‌دهد (شکل ۲۰).

محلول پلی‌وینیل‌پیرولیدون-فرولیک اسید به صورت نانوذرات جامد با متوسط قطر $1/0 \pm 0/7$ (E_۱) و نانوالیاف یکنواخت ژئین-فرولیک اسید با شکل‌شناسی خطی دارای قطر 130 ± 650 (E_۲) گزارش شد. همچنین، متوسط قطر الیاف دوخاصیتی ژئین-پلی‌وینیل‌پیرولیدون را 570 ± 160 بیان کردند. در شکل ۲۲ الف، تصویر SEM از سطح مقطع الیاف و تصاویر TEM برای مقایسه و تعیین ساختار دوجزئی الیاف دوخاصیتی نشان داده شده است. ساختار افشانک، یک جزء گرد و یک جزء هلالی شکل دارد. همان‌طور که در شکل ۲۲ نشان داده شده است، ساختار الیاف تا حدودی دارای یک سمت گرد و یک طرف هلالی شکل است، اگرچه خیلی چشمگیر نیست. در نهایت رهایش دارو در این سازوکار، ابتدا با انتشار سریع فرولیک اسید از وجه حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون که آب دوست است و در مرحله دوم از وجه آب‌گریز حاوی ژئین انجام می‌گیرد. از قراردادهای گزارش شده در این کار [۳۳] می‌توان برای گسترش کاربردهای بسیاری دیگر از هیدروکلوئیدهای غذایی در توسعه نانومواد کاربردی پیشرفته استفاده کرد. به‌طور مشابه Yang و همکاران [۳۴]، از یک افشانک دست‌ساز، مشابه با تصویر ۲۰ استفاده شد. این گروه از نانوالیاف دوخاصیتی، برای تهیه پانسمان‌های زخم ضدباکتری استفاده شده است. در این مطالعه برای تهیه پانسمان زخم دوخاصیتی، از ماتریس پلیمری دارای دو جزء پلی‌وینیل‌پیرولیدون و اتیل سلولوز استفاده شد. نانوالیاف به‌وسیله فرایند الکتروریسی همبر تهیه و سیپروفلوکسازین (CIP) و نانوذرات نقره (AgNPS) در دو وجه اعمال شدند. نتایج میکروسکوپ‌های

نانوالیاف دوخاصیتی را آشکار می‌سازد.

فرایند الکتروریسی گزارش شده است که با توجه به کاربردهای گسترده آن‌ها، نیاز به پژوهش‌های بنیادی بیشتر درباره فرایند تولید

مراجع

- Saleh Hudin H.S., Mohamad E.N., Mahadi W.N.L., and Muhammad Afifi A., Multiple-Jet Electrospinning Methods for Nanofiber Processig: A Review, *Mater. Manuf. Process*, **33**, 479-498, 2018.
- Xue J., Wu T., Dai Y., and Xia Y., Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications, *Chem. Rev.*, **119**, 5298-5415, 2019.
- Yördem O., Papila M., and Menciloğlu Y.Z., Effects of Electrospinning Parameters on Polyacrylonitrile Nanofiber Diameter: An Investigation by Response Surface Methodology, *Mater. Des.*, **29**, 34-44, 2008.
- Jin L., Xu Q., Kuddannaya S., Li C., Zhang Y., and Wang Z., Fabrication and Characterization of Three-Dimensional (3D) Core-Shell Structure Nanofibers Designed for 3D Dynamic Cell Culture, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 17718-17726, 2017.
- Andrady Anthony L., *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, John Wiley and Sons, USA, Chap. 1, 2008.
- Agarwal S., Wendorff J.H., and Greiner A., Use of Electrospinning Technique for Biomedical Applications, *Polymer*, **49**, 5603-5621, 2008.
- Wang K., Liu X.K., Chen X.H., Yu D.G., Yang Y.Y., and Liu P., Electrospun Hydrophilic Janus Nanocomposites for the Rapid Onset of Therapeutic Action of Helicid, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 2859-2867, 2018.
- Demir M.M., Yilgor I., Yilgor E., and Erman B., Electrospinning of Polyurethane Fibers, *Polymer*, **43**, 3303-3309, 2002.
- Alharbi A.R., Alarifi I.M., Khan W.S., and Asmatulu R., Highly Hydrophilic Electrospun Polyacrylonitrile/Polyvinylpyrrolidone Nanofibers Incorporated with Gentamicin as Filter Medium for Dam Water and Wastewater Treatment, *J. Membr. Sep. Technol.*, **5**, 38-56, 2016.
- Bhardwaj N. and Kundu S.C., Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique, *Biotechnol. Adv.*, **28**, 325-347, 2010.
- Yarin A.L., Koombhongse S., and Reneker D.H., Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3018-3026, 2001.
- Haider A., Haider S., and Kang I.-K., A Comprehensive Review Summarizing the Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology, *Arab. J. Chem.*, **11**, 1165-1188, 2018.
- Ramakrishnan S., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific, Singapore, Chap. 3, 2005.
- Elahi M.F., Lu W., Guoping G., and Khan F., Core-Shell Fibers for Biomedical Applications-A Review, *J. Bioeng. Biomed. Sci.*, **3**, 1-14, 2013.
- Ponnamma D., Chamakh M.M., Alahzm A.M., Salim N., Hameed N., and Al Maadeed M.A.A., Core-Shell Nanofibers of Polyvinylidene Fluoride-Based Nanocomposites as Piezoelectric Nano Generators, *Polymers*, **12**, 2344, 2020.
- Tanha N.R. and Nouri M., Core/Shell Nanofibers of Silk Fibroin/Polyvinyl Alcohol: Structure and Controlled Release Behavior, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 473-488, 2018.
- Chen Z., Yang T., Shi H., Wang T., Zhang M., and Cao G., Single Nozzle Electrospinning Synthesized MoO₂@C Core Shell Nanofibers with High Capacity and Long-Term Stability for Lithium-Ion Storage, *Adv. Mater. Interfaces*, **4**, 1600816, 2017.
- Schreuder-Gibson H., Gibson P., Senecal K., Sennett M., and Walker J., Protective Textile Materials Based on Electrospun Nanofibers, *J. Adv. Mater.*, **34**, 44-55, 2002.
- Guler M.O., Soukasene S., Hulvat J.F., and Stupp S.I., Presentation and Recognition of Biotin on Nanofibers Formed by Branched Peptide Amphiphiles, *Nano. Lett.*, **5**, 249-252, 2005.
- Gupta P. and Wilkes G.L., Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side-by-Side Bicomponent Electrospinning Approach, *Polymer*, **44**, 6353-6359, 2003.
- Srivastava Y., Marquez M., and Thorsen T., Microfluidic Electrospinning of Biphasic Nanofibers with Janus Morphology, *Biomicrofluidics*, **3**, 012801, 2009.
- Zhang B., Li C., and Chang M., Curled Poly(ethylene glycol terephthalate)/Poly(ethylene propanediol terephthalate) Nanofibers Produced by Side-by-Side Electrospinning, *Polym. J.*, **41**, 252-253, 2009.
- Liu Z., Sun D.D., Guo P., and Leckie J.O., An Efficient Bicomponent TiO₂/SnO₂ Nanofiber Photocatalyst Fabricated by Electrospinning with a Side-by-Side Dual Spinneret Method, *Nano. Lett.*, **7**, 1081-1085, 2007.
- Jiang S., Jin Q., and Agarwal S., Template Assisted Change in Morphology from Particles to Nanofibers by Side-by-Side Electrospinning of Block Copolymers, *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, 1298-1305, 2014.
- Chen G., Xu Y., Yu D.G., Zhang D.F., Chatterton N.P., and

- White K.N., Structure-Tunable Janus Fibers Fabricated Using Spinnerets with Varying Port Angles, *Chem. Commun.*, **51**, 4623-4626, 2015.
26. Peng L., Jiang S., Seuß M., Fery A., Lang G., Scheibel T., and Agarwal S., Two-in-One Composite Fibers with Side-by-Side Arrangement of Silk Fibroin and Poly(L-lactide) by Electrospinning, *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 48-55, 2016.
27. Peng L., *Bicomponent Porous Fibrous Membranes with Special Fiber Morphologies and Properties*, PhD Thesis, University of Bayreuth, Germany, September 2017.
28. Geng Y., Zhang P., Wang Q., Liu Y., and Pan K., Novel PAN/PVP Janus Ultrafine Fiber Membrane and Its Application for Biphasic Drug Release, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 5390-5396, 2017.
29. Cai M., Yuan D., Zhang X., Pu Y., Liu X., He H., Zhang L., and Ning X., Efficient Synthesis of PVDF/PI Side-by-Side Bicomponent Nanofiber Membrane with Enhanced Mechanical Strength and Good Thermal Stability, *Nanomaterials (Basel)*, **9**, 39, 2019.
30. Cai M., Yuan D., Zhang X., Pu Y., Liu X., He H., Zhang L., and Ning X., Lithium ion Battery Separator with Improved Performance Via Side-by-Side Bicomponent Electrospinning of PVDF-HFP/PI Followed by 3D Thermal Crosslinking, *J. Power. Sources*, **461**, 228123, 2020.
31. Xiao W., Zhao L., Gong Y., Liu J., and Yan C., Preparation and Performance of Poly(vinyl alcohol) Porous Separator for Lithium-Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **487**, 221-228, 2015.
32. Wang S.-H., Hou S.-S., Kuo P.-L., and Teng H., Poly(ethylene oxide)-co-Poly(propylene oxide)-Based Gel Electrolyte with High Ionic Conductivity and Mechanical Integrity for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **5**, 8477-8485, 2013.
33. Wang M., Li D., Li J., Li S., Chen Z., Yu D.G., Liu Z., and Guo J.Z., Electrospun Janus Zein-PVP Nanofibers Provide a Two-Stage Controlled Release of Poorly Water-Soluble Drugs, *Mater. Des.*, **196**, 109075, 2020.
34. Yang J., Wang K., Yu D.G., Yang Y., Bligh S.W.A., and Williams G.R., Electrospun Janus Nanofibers Loaded with a Drug and Inorganic Nanoparticles as an Effective Antibacterial Wound Dressing, *Mater. Sci. Eng.*, **111**, 110805, 2020.
35. Liu W., Zhong T., Liu T., Zhang J., and Liu H., Preparation and Characterization of Electrospun Conductive Janus Nanofibers with Polyaniline, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 2819-2829, 2020.