

## Preparation of Poly(dimethyl siloxane) Microparticles via a Co-flow Microfluidic Device and Investigation of Various Parameters Effect on Morphology

Ahdieh Amjadi<sup>1</sup>, Mahdi Salami Hosseini<sup>1\*</sup>, Fatemeh Ghashghaie<sup>1</sup>, Farzaneh Arabpour Roghabadi<sup>2</sup>, Kiyumars Jalili<sup>1</sup>, Vahid Ahmadi<sup>3</sup>

1. Faculty of Polymer Engineering, Sahand University, P.O. Box 1996-51335, Tabriz, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 114-14115, Tehran, Iran
3. Faculty of Electrical and Computer Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 114-14115, Tehran, Iran

### Abstract

**Research Subject:** Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) is a silicone polymer that nowadays despite unique characteristics and high application potential of its microparticles, their preparation via bulk emulsification methods is a main challenge due to the limitations in mixing process, high viscosity and low surface energy of PDMS that make impossible accurate control of final obtained particles. In the present work, size-controlled PDMS microparticles were prepared from a high-viscosity material.

**Research Approach:** PDMS microparticles were obtained by using glass capillary co-flow microfluidic device. The designed microfluidic device is facile, inexpensive and reusable and facilitated preparation of the high-viscosity PDMS microdroplets. Stabilizing the oil-in-water emulsion was obtained by optimizing the bath components and curing process that resulted in monodisperse and spherical PDMS microparticles. Effect of some important adjustable parameters such as microchannel diameter and flow rate on the flow regimes and microparticles polydispersity were investigated by means of optical microscopy and scanning electron microscopy.

**Main Results:** Results showed a dripping regime for producing monodisperse microparticles at low flow rates of the continuous phase and monodisperse microparticles from it. On the contrary, microparticles obtained from jetting regime are more polydisperse and smaller in comparison with dripping regime. By reducing the diameter of inner microchannel, microparticles with a diameter of 1.83  $\mu\text{m}$  were obtained. Using the designed technology, uniform nanocomposite PDMS/ZnO microparticles 318  $\mu\text{m}$  in diameter containing %15 ZnO were obtained from an oil phase viscosity of 7550 mPa.s. Therefore, by an optimized and facile method, size-controllable uniform microparticles can be prepared that are proposed for various applications including drug delivery, bioengineering and electronic industry.

### key words

Poly(dimethyl siloxane)

Microfluidic

Co-flow

Microparticle

Polydispersity

\*To whom correspondence should be addressed:

salami@sut.ac.ir

## تهیه میکروذرات پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) با استفاده از دستگاه میکروسیالی هم‌جریان و بررسی اثر پارامترهای مختلف بر ریز ساختار

عهده‌ی امجدی<sup>۱</sup>، مهدی سلامی حسینی<sup>۲\*</sup>، فاطمه قشقایی<sup>۱</sup>، فرزانه عربپور رق آبادی<sup>۲</sup>، کیومرث جلیلی<sup>۱</sup>، وحید احمدی<sup>۲</sup>

- ۱- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵
- ۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۱۴
- ۳- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۱۴

### چکیده

هدف تحقیق: پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) (PDMS) پلیمری سیلیکونی است که با وجود خواص منحصربه‌فرد و ظرفیت کاربردی بالای میکروذرات آن، تهیه میکروذرات با روش‌های امولسیون‌سازی توده‌ای به‌عنوان چالشی اساسی مطرح است که به‌دلیل محدودیت‌های موجود در فرایند آمیزه‌سازی و نیز گرانی بالای و انرژی سطحی پایین، کنترل دقیق خواص نهایی ذرات تهیه‌شده غیرممکن است. در کار پژوهشی حاضر میکروذرات PDMS با اندازه قابل کنترل، از ماده اولیه با گرانی بالا تهیه شد.

روش تحقیق: با استفاده از میکروسیالی شیشه مؤین هم‌جریان، میکروذرات PDMS حاصل شد. میکروسیالی طراحی شده در این پژوهش، ساده، کم‌هزینه و قابل استفاده مجدد بوده و تهیه میکروقطرات با گرانی بالا را امکان‌پذیر ساخته است. پایدارسازی میکروقطرات PDMS در امولسیون روغن-در-آب با بهینه‌سازی اجزای حمام و فرایند پخت انجام و به تهیه میکروذرات PDMS کروی و یکنواخت منجر شد. تأثیر پارامترهای مهم و قابل تنظیم از جمله قطر میکروکانال و دبی جریان بر رژیم‌های جریان و در نتیجه توزیع اندازه میکروذرات، با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد.

نتایج اصلی: نتایج نشان داد رژیم جریان برای مقادیر پایین دبی‌های فاز پیوسته از نوع چکه‌ای و میکروذرات حاصل از آن تک‌پراکنشی است، در مقابل، میکروذرات حاصل از رژیم تشکیل جت نسبت به رژیم چکه‌ای، دارای اندازه قطر کوچک‌تر و توزیع پهن بود. با کاهش قطر میکروکانال، میکروذرات با قطر حدود  $1/83 \mu\text{m}$  حاصل شد. با استفاده از فناوری طراحی‌شده، میکروذرات نانوکامپوزیتی یکنواخت PDMS/ZnO حاوی ۱۵٪ اکسیدروی با گرانی محلول فاز آلی  $7550 \text{ mPa.s}$  و اندازه قطر ذرات  $318 \mu\text{m}$  تهیه شد. بنابراین با روشی بهینه و ساده می‌توان میکروذرات یکنواخت با اندازه قابل کنترل را تهیه کرد که کاربردهای متنوعی در حوزه‌هایی مانند دارورسانی، زیست‌مهندسی و صنایع الکترونیکی دارند.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال چهارم، شماره ۳، نسخه ۱  
پاییز ۱۳۹۹، صفحه ۲۶-۱۵

### کلمات کلیدی

پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)

میکروسیالی، میکروذرات

هم‌جریان

بس پراکندگی

\*مسئول مکاتبات:

salami@sut.ac.ir

## ۱ مقدمه

امروزه پلیمر سیلیکون یکی از مواد مطرح در تهیه بسیاری از محصولات دارویی است. پلی (دی متیل سیلوکسان) (PDMS) قطعه اصلی ساختار بسیاری از مواد سیلیکونی را تشکیل می‌دهد [۱، ۲]. مجموعه‌ای از خواص منحصر به فرد از جمله خواص رئولوژیکی، دمای انتقال شیشه‌ای پایین، شفافیت نوری، پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی بالا، زیست‌سازگاری، سمیت پایین، نفوذپذیری بالای گاز و نیز آب‌گریز بودن، PDMS را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای بسیاری از کاربردها تبدیل کرده است. خواص بیان شده به طور عمده از استحکام و طبیعت پیوند Si-O، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی پایین و مشخصه‌های شیمیایی گروه‌های جانبی ناشی می‌شود [۳، ۴]. با وجود مشکل بودن روش تهیه ذرات PDMS، ظرفیت‌های کاربردی زیادی برای میکروذرات آن از جمله حسگرها، محرک‌ها، سوانگاری و نیز کاربردهای پزشکی شامل دارورسانی و رهایش کنترل شده پیشنهاد شده است [۴-۶]. از طرفی PDMS از جمله موادی است که در حال حاضر تهیه میکروذرات آن با روش‌های امولسیون‌سازی توده‌ای به عنوان چالش اساسی مطرح است که به دلیل محدودیت‌های موجود در فرایند آمیزه‌سازی و نیز گرانی بالا و انرژی سطحی پایین، کنترل دقیق خواص نهایی ذرات تهیه شده از آن غیرممکن است [۳، ۷]. ظرفیت کاربردی میکروذرات PDMS توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است. اما به طرز عجیبی فقط تعداد اندکی از گزارش‌ها مبنی بر تهیه میکروذرات PDMS منتشر شده است. روش‌های پیشین، میکروذرات درشت با توزیع پهن به دست می‌دهند. بخصوص در روش پلیمرشدن امولسیون، گرانی بالا و انرژی سطحی پایین اولیگومرهای PDMS باعث انعقاد و تجمع در طول فرایند می‌شود [۴]. اما اخیراً به دلیل نیاز به کنترل دقیق خواص نهایی ذرات، در تهیه امولسیون روش میکروسیالی به کار گرفته شده است [۸]. روش میکروسیالی به عنوان راهبردی نوین، روشی قوی و منعطف و در عین حال آسان و با هزینه و آلودگی پایین است که کار دقیق با فازهای مایع و در نتیجه تشکیل ذرات یکنواخت با ریزساختار، ساختار و ترکیب مشخص را ممکن می‌سازد [۳، ۹]. با این حال برخلاف مزیت‌های زیاد این روش، سنتز میکروذرات PDMS از ماده اولیه با گرانی بالا، با ریزساختار مشخص هنوز توسعه نیافته است.

تشکیل پیوسته قطرات مایع با ظرفیت بالای باز بالا توسط کانال‌های میکروسیالی به عنوان ابزاری نویدبخش در زمینه‌های مختلفی همچون رهایش دارو، سنتز مواد و آزمایشگاه روی تراشه به کار گرفته شده است [۱۰-۱۳]. میکروسیالی‌ها با هندسه‌های T-شکل (T-shape)، هم‌جریان یا جریان متمرکز (Flow

focusing) به طور گسترده برای تهیه یکنواخت قطرات تک-امولسیون به کار می‌روند [۱۴، ۱۵]. برای کاربردهای به کار رفته، گرانی فاز پراکنده نسبت به فاز پیوسته پایین‌تر است. اما گرانی خیلی از محلول‌ها مانند انواع پلیمرها و محلول‌های حاوی نانوذرات، برای کاربردهای متنوع بالاست. از طرفی دستیابی به قطرات تک‌پراکنشی از سیالات با گرانی بالا با استفاده از میکروسیالی مشکل است [۱۶، ۱۷]. به منظور تهیه قطره از محلول‌های با گرانی‌های بزرگ‌تر از Pa.s ۱ با استفاده از میکروسیالی از ترندهایی مانند کاهش گرانی فاز پراکنده با رقیق‌سازی توسط حلال، کاهش نسبت گرانی فاز پراکنده به فاز پیوسته با افزایش گرانی فاز پیوسته، کاهش شدید دبی فاز پراکنده، افزودن فاز سوم به سامانه استفاده شده است. با این حال چنین گزارش شده است که حتی با روش‌های بیان شده نیز، تبدیل محلول‌های پلیمری با گرانی بالا ( $\eta < 1$  Pa.s) به قطرات کنترل شده در رژیم چکه‌ای (dripping) ممکن نیست [۱۷]. رژیم جریان حین تشکیل میکروقطره در میکروسیالی به دو صورت کلی چکه‌ای و تشکیل جت (Jetting) رخ می‌دهد. اندازه و توزیع اندازه میکروقطرات حاصل، بستگی به رژیم جریان دارد. میکروقطرات حاصل از رژیم چکه‌ای یکنواخت بوده، درحالی که میکروقطرات حاصل از رژیم تشکیل جت دارای توزیع پهن است. دینامیک تشکیل قطرات و در نتیجه رژیم جریان به پارامترهای زیادی از جمله پارامترهای عملیاتی (مانند سرعت جریان‌ها)، هندسی (ابعاد کانال) و مربوط به سامانه (گرانی و تنش بین‌سطحی) وابسته است [۱۸-۲۰].

در این پژوهش با طراحی دستگاه میکروسیالی مؤین ساده با هندسه هم‌جریان و نیز مهندسی ترکیب فاز پیوسته، دستیابی به میکروقطرات و در نتیجه میکروذرات PDMS با اندازه و توزیع اندازه قابل کنترل، از PDMS با گرانی بالا (حدود  $4000 \text{ cSt}$ )، مقدور شد. تأثیر پارامترهای گرانی و سرعت جریان فاز پیوسته و نیز اندازه قطر مؤین درونی بر رژیم جریان و توزیع اندازه میکروذرات حاصل، بررسی شد. سپس از این فناوری برای تولید میکروذرات نانوکامپوزیتی PDMS/ZnO استفاده شد.

## ۲ تجربی

## ۱-۲ مواد

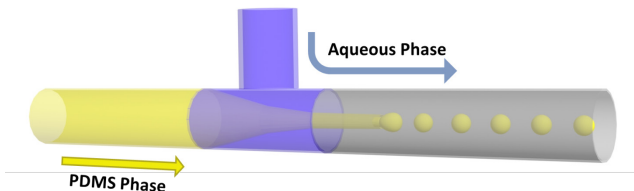
پلی (دی متیل سیلوکسان) وینیلی سیلگارد ۱۸۴ از شرکت Dow Corning تهیه شد که حاوی دو سیال بخش A (بخش پایه) و بخش B (جزء پخت) است. سطح فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) از شرکت سیگما خریداری شد. از انواع تجاری پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و هیدروکسی اتیل سلولز (HEC) استفاده شد. نانوذره ZnO

نمونه‌های مختلف حاصل شد. محلول دو فاز تهیه شده با استفاده از پمپ سرنگی با دبی‌های جریان مشخص به دستگاه میکروسیالی تزریق شد. میکروقطرات حاصل از دستگاه میکروسیالی ساخته شده در حمامی از ترکیب فاز پیوسته جمع شد. حین جمع‌آوری میکروقطرات حمام با دور ۱۵۰ rpm هم خورد. بعد از جمع‌آوری میکروقطرات، حمام به منظور پخت میکروقطرات PDMS، به آن منتقل شد. به دلیل تأثیر نحوه افزایش

با اندازه ذرات ۱۰-۳۰ nm از شرکت آمریکایی US NANO برای تهیه میکروذرات نانوکامپوزیتی خریداری شد. آب مقطر یون‌زدوده به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۲ دستگاه‌ها

گرانروی محلول‌ها با استفاده از رئومتر (Anton Paar- MCR ۳۰۱) اندازه‌گیری شد. برای بررسی ریزساختار



شکل ۱ طرح‌واره میکروسیالی شیشه موئین هم‌جریان.

Fig. 1. Schematic image of co-flow capillary glass microfluidic.

دمای آن در پایداری امولسیون، سامانه ابتدا به مدت دو ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت و سپس دما به آرامی افزایش یافت. بعد از تکمیل فرایند پخت، میکروذرات، شسته و با استفاده از کاغذ صافی از حمام جدا شدند. شایان گفتن است که ترکیب درصد اجزای فاز پیوسته در اندازه قطر میکروذرات حاصل تأثیرگذار است. به عنوان مثال با افزایش گرانروی فاز پیوسته قطر میکروذرات کاهش می‌یابد. HEC به عنوان جزئی برای تنظیم گرانروی فاز پیوسته به کار رفته است و با افزایش مقدار آن در محلول آبی فاز پیوسته، گرانروی آن به شدت افزایش می‌یابد. بنابراین به منظور دستیابی به میکروذرات با قطر کم تر از مقدار بیش تر HEC مطابق با جدول ۳ نسبت به جدول ۱ استفاده شده است.

### تهیه میکروذرات نانوکامپوزیتی PDMS/ZnO

برای تهیه میکروذرات نانوکامپوزیتی، نانوذره ZnO به میزان ۱۵٪ وزنی نسبت به PDMS، ابتدا در حلال نرمال‌هگزان توسط فراصوت میله‌ای پخش شد. سپس جزء پایه PDMS به محلول اضافه و به مدت یک روز با هم‌زن مغناطیسی با دور ۴۰۰۰ rpm هم خورد. بعد از تبخیر حلال نرمال‌هگزان جزء پخت PDMS اضافه شد. سپس محلول نهایی برای همگن شدن به مدت ۱۰ دقیقه هم خورد. پس از حباب‌زدایی توسط آن خلأ مخلوط PDMS/ZnO، مشابه روند تهیه میکروذرات PDMS، به عنوان فاز آلی به میکروسیالی تهیه شده تزریق شد. ترکیب فاز پیوسته و حمام جمع‌آوری میکروقطرات و نیز فرایند پخت میکروقطرات PDMS/ZnO شبیه تهیه میکروذرات PDMS انجام شد.

میکروذرات جامد، تشکیل میکروقطرات در دستگاه میکروسیالی و نیز اندازه‌های میکروکانال‌ها، میکروسکوپ نوری به کار رفت. برای تهیه تصاویر میکروذرات از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Vega ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی FE-SEM نیز استفاده شد.

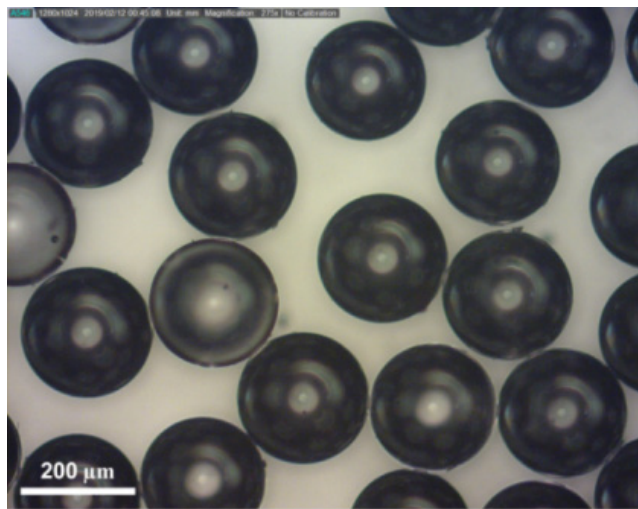
## ۲-۳ روش‌ها

### ۲-۳-۱ ساخت دستگاه میکروسیالی هم‌جریان شیشه موئین

دستگاه میکروسیالی مورد استفاده در این تحقیق، دارای هندسه هم‌جریان از نوع شیشه موئین است. کانال‌های این دستگاه حاوی دو ورودی جریان‌های فاز پیوسته و فاز پراکنده PDMS است، شیشه موئین استوانه‌ای به قطر داخلی ۱/۱۵ mm و قطر خارجی ۱/۵۵ mm به کار گرفته شد. برای رسیدن به قطر کوچک‌تر کانال فاز درونی یا PDMS، لوله موئین شیشه‌ای ذکر شده بر روی شعله کشیده شده و دو موئین مخروطی با دهانه کوچک‌تر حاصل شد. موئین مخروطی با استفاده از کاغذ سنباده ریز به قطر دلخواه رسید و صاف شد. فاز پوخته وارد موئین استوانه‌ای و فاز PDMS وارد موئین مخروطی شد. برای ورودی جریان‌ها از لوله خوراک‌دهی استفاده شد. اجزای نام برده با استفاده از چسب روی سطح، ثابت و آب‌بندی شد (شکل ۱).

### ۲-۳-۲ تهیه میکروذرات PDMS

ابتدا امولسیون روغن-در-آب PDMS در فاز آبی با استفاده از دستگاه میکروسیالی تهیه شد. برای تهیه امولسیون، فاز PDMS با ترکیب ۱ به ۱۰ جزء پخت به جزء پایه تهیه شد. فاز پیوسته نیز از ترکیب اجزای بیان شده در جدول ۱ با مقادیر مشخص برای



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ نوری میکروذرات PDMS تشکیل یافته از رژیم چکه ای.  
Fig. 2. Optical microscopy image of formed PDMS microparticles from a dropping regime.

### ۳ نتایج و بحث

شکل ۳ تا ۵ تأثیر دبی جریان فاز پیوسته بر اندازه ذرات، توزیع اندازه و رژیم جریان را نشان می‌دهد. برای دبی فاز پراکنده ثابت، با افزایش دبی جریان از ۸ تا ۵۶ ml/h ذرات با متوسط قطر  $435/7 \mu\text{m}$  تا حدود  $95/0 \mu\text{m}$  تشکیل یافته است. برای شرایط ثابت (دبی فاز پراکنده  $0.37 \text{ ml/h}$  و گرانیوی فاز پیوسته  $67/15 \text{ mPa.s}$  در دبی‌های پایین فاز پیوسته (کم تر از

میکروذرات PDMS تهیه شده دارای سطحی صاف و هندسه کاملاً کروی بودند. در واقع به دلیل خاصیت کشسانی بالای PDMS، بعد از اعمال فشار و ایجاد تغییر شکل، میکروذرات به طور کامل به حالت اولیه برمی‌گردد و شکل اولیه خود را حفظ می‌کند. شکل ۲ نمونه‌ای از تصاویر میکروذرات PDMS را نشان می‌دهد.

جدول ۱ ترکیب درصد اجزای فاز پیوسته برای بررسی تأثیر دبی این فاز بر توزیع اندازه میکروذرات.

Table 1. Composition of continues phase for investigation of the continuous phase flow rate effect on microparticles dispersity.

Parameter	SDS (wt%)	PVA (wt%)	HEC (wt%)	Viscosity (mPa.s)
Amount	3.00	1.00	1.00	67.15

جدول ۲ کدگذاری نمونه‌ها براساس دبی جریان فاز پیوسته در دبی فاز پراکنده برابر با  $0.37 \text{ ml/h}$ .

Table 2. Sample codes based on different flow rates of continuous phase at constant flow rate of  $0.037 \text{ ml/h}$  for the dispersed phase.

Sample	CPR1	CPR2	CPR3	CPR4	CPR5
Flow rate (ml/h)	8	16	24	40	56

۳-۱) تأثیر دبی جریان فاز پیوسته بر رژیم جریان و اندازه میکروذرات  
آزمایش‌های این قسمت با تغییر دبی فاز پیوسته انجام گرفت، به گونه‌ای که بقیه شرایط جریان‌ها اعم از ترکیب اجزاء و نیز دبی فاز پراکنده ثابت نگه داشته شد. شرایط هر نمونه آزمایش به صورت جدول ۲ است. ترکیب فاز پیوسته نیز در جدول ۱ ارائه شده است.

مقدار عدد موئینگی کمتر از  $0.3$  بوده، در نتیجه نیروی پساری (drag) برای کشیدن فاز پراکنده به صورت جت بلند ضعیف است. بنابراین منجر به تشکیل رژیم جریان چکه‌ای شد (شکل ۳). با توجه به نمودار شکل ۳ اندازه میکروذرات بین  $420-440 \mu\text{m}$  بود. انتظار می‌رفت میکروذرات حاصل از رژیم جریان چکه‌ای به طور کامل یکنواخت باشد. برای چنین انحرافی علاوه بر خطای دستگاهی می‌توان به تغییر



برای PDMS، پلیمر، لاستیکی است که میکروذرات آن می تواند به عنوان گزینه ای مطلوب به منظور تهیه سیالات شبیه سازی خون بررسی شود. در این راستا تحقیقات جدید شبیه سازی با استفاده از میکروذرات ریز PDMS در حال انجام است [۵، ۲۱، ۲۳]. اما در روش های به کار رفته برای تهیه میکروذرات PDMS دو چالش مهم اندازه و توزیع اندازه میکروذرات مطرح است. از طرفی هم به دلیل گرانی بالای مواد اولیه PDMS همچنان نیاز به روشی مطلوب و بهینه برای تهیه میکروذرات با ریز ساختار کنترل شده وجود دارد. همان طور که در بخش های پیشین بحث شد، با کنترل نوع اجزای تشکیل دهنده و نیز غلظت آن ها در ترکیبات به کار رفته در دو فاز آبی و آلی می توان اندازه و توزیع اندازه را با توجه به نوع رژیم جریان تا حدی تغییر داد. اما برای هر قطر موئین مشخص، محدوده اندازه ذرات تک پراکنشی با توجه به محدود بودن رژیم جریان چکه ای محدود است. در نتیجه برای دستیابی به میکروذرات با اندازه کوچک تر باید قطر موئین داخلی کاهش یابد.

مشخصات جریان های به کار رفته در این بخش در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به این جدول مقدار HEC در فاز پیوسته در مقایسه با آزمایش قبل افزایش یافته است. با افزایش مقدار HEC در فاز پیوسته مقدار گرانیوی فاز پیوسته افزایش می یابد، در نتیجه نیروی پساری اعمال شده بر قطره در حال تشکیل از سوی فاز پیوسته نیز افزایش می یابد و قطره، سریع تر از سر لوله موئین جدا می شود. بنابراین میکروقطرات با قطر کوچک تر حاصل می شود.

در این تحقیق با کاهش قطر موئین داخلی، میکروذرات تک پراکنش با قطری کوچک تر از  $10 \mu\text{m}$  با استفاده از میکروسیالی ساده طراحی شده به دست آمد. آزمایش برای سه نوع اندازه قطر سر موئین داخلی انجام شد. جریان های به کار رفته برای هر سه دستگاه میکروسیالی، یکسان و مشخصات آن در جدول ۳ گزارش داده شده است. نتایج بررسی تأثیر قطر سر موئین بر اندازه میکروذرات PDMS به دست آمده، در جدول ۴ و شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که نتایج نشان می دهد برای شرایط یکسان با کاهش قطر داخلی موئین به  $22/6 \mu\text{m}$  می توان میکروذرات با قطر متوسط  $1/83 \mu\text{m}$  تهیه کرد. بنابراین میکروسیالی طراحی شده در این تحقیق و نیز شرایط جریانی به کار رفته، از ظرفیت تهیه میکروذرات ریز PDMS برای کاربردهای خاص یاد شده برخوردار است.

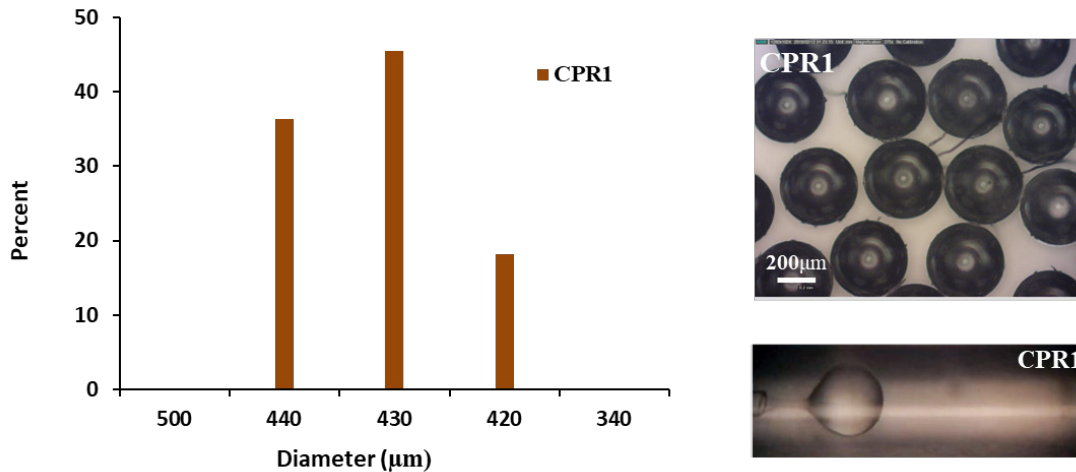
### ۳-۳ میکروذرات نانوکامپوزیت PDMS/ZnO

نتایج رنومتري نشان داد که با افزودن ۱۵٪ نانوذره ZnO به محلول PDMS گرانیوی آن به مقدار حدود

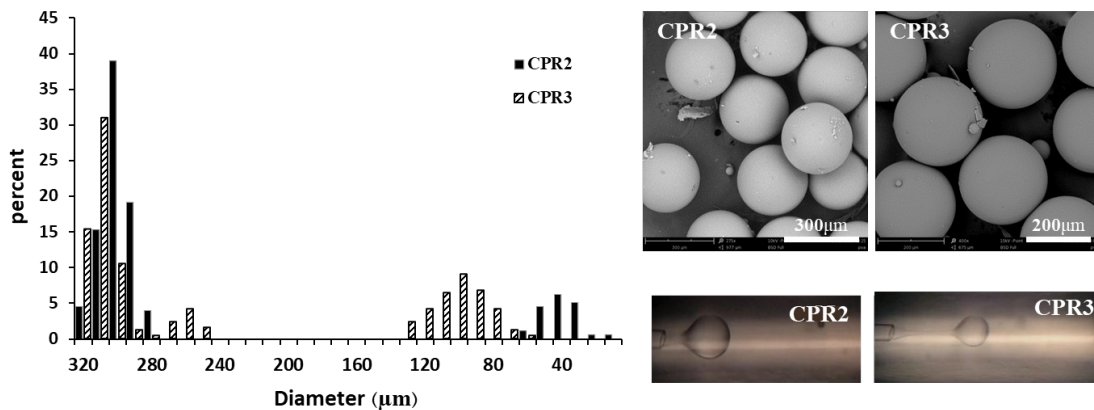
گرانیوی فاز پراکنده (PDMS) با زمان در نتیجه واکنش پخت اشاره کرد. این در حالی است که گرانیوی فاز پراکنده ثابت فرض شده است. نتایج رنومتري نشان داد که گرانیوی ترکیب PDMS به کار رفته حدود ۱۹/۳٪ در طول زمان ۳۰ دقیقه در دمای آزمایش افزایش می یابد. بنابراین چون فرایند تهیه میکروذرات هر نمونه در مدت زمان حدود حداقل ۲۰ دقیقه صورت گرفت، تأثیر تغییر گرانیوی فاز پراکنده بر توزیع اندازه در نتایج نمایان شد. با افزایش دبی جریان فاز پیوسته، رژیم جریان از انتقال رژیم چکه ای به رژیم تشکیل جت عبور کرد (شکل ۴). با افزایش دبی جریان به مقادیر بالاتر از  $30 \text{ ml/h}$ ، عدد موئینگی از  $0/3$  افزایش یافت و رژیم جریان به طور کامل به رژیم تشکیل جت منتقل شد (شکل ۵). در رژیم تشکیل جت، افزایش دبی جریان فاز پیوسته، طول گردنه یا ریسمان فاز پراکنده را افزایش، اندازه قطرات اصلی را کاهش و تعداد و اندازه قطرات ماهواره ای را افزایش داد. با افزایش بیشتر دبی جریان فاز پیوسته، دو قله ظاهر شده در رژیم جریان تشکیل جت به هم نزدیک تر شد. رژیم تشکیل جت به دو ناحیه پهن شونده و باریک شونده تقسیم می شود که در دبی های جریان فاز پیوسته پایین ابتدا رژیم پهن شونده و به دنبال آن با افزایش دبی جریان فاز پیوسته رژیم باریک شونده رخ می دهد. در رژیم پهن شونده جت تشکیل یافته دارای قطرات اصلی درشت تر در ابتدای جت و تعدادی هم قطرات ماهواره ای در دنباله جت است. بنابراین به طور معمول نمودار توزیع اندازه ذرات حاصل از این رژیم به صورت دو قله ای است (نمودار CPR۴). با افزایش دبی جریان فاز پیوسته طول جت بلندتر شده و اختلاف قطر ابتدا و انتهای جت کمتر می شود و قطر میکروقطرات نیز کاهش می یابد. در نتیجه نمودار توزیع تک قله ای حاصل می شود (نمودار CPR۵).

### ۲-۳ تأثیر قطر داخلی کانال فاز پراکنده بر اندازه میکروذرات

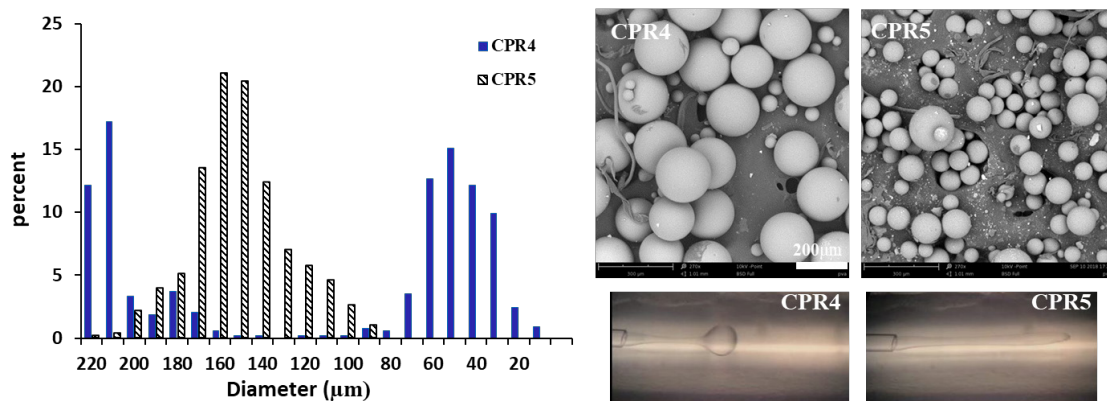
برای کاربردهایی نظیر توسعه سیالات شبیه سازی خون که میکروذرات PDMS به عنوان گلبول های قرمز در نظر گرفته شود، میکروذرات با ابعاد کوچک تر از  $10 \mu\text{m}$  مورد نیاز است. اخیراً شبیه سازی خون با تعلیق ذرات سخت مانند پلی متیل متاکریلات و پلی استایرن انجام گرفته و برخی پدیده های جریان خون در میکروکانال های PDMS بررسی شده است [۲۱، ۲۲]. با این حال در تحقیقات صورت گرفته به این نکته اشاره شده است که تنها راه شبیه سازی دقیق پدیده های جریان خون در هر دو محیط آزمایشگاهی و داخل بدن، استفاده از میکروذرات تغییر شکل پذیر است. بنابراین با توجه به ویژگی های بیان شده



شکل ۳ توزیع اندازه ذرات برای رژیم جریان چکه‌ای، با شرایط جریان CPR1 و دبی جریان فاز پراکنده  $Q_d=0.037$  ml/h.  
 Fig. 3. Dispersity of microparticles from dripping regime with the flow condition of CPR1 and disperse phase flow rate of  $Q_d=0.037$  ml/h.



شکل ۴ توزیع اندازه میکروذرات برای رژیم جریان گذار از چکه‌ای به تشکیل جت، با شرایط جریان CPR2 و CPR3 و دبی جریان فاز پراکنده  $Q_d=0.037$  ml/h.  
 Fig. 4. Dispersity of microparticles for transition regime from dripping to jetting with flow conditions of CPR2 and CPR3 and  $Q_d=0.037$  ml/h.



شکل ۵ توزیع اندازه ذرات برای رژیم جریان تشکیل جت، با شرایط جریان CPR4 و CPR5 و دبی جریان فاز پراکنده  $Q_d=0.037$  ml/h.  
 Fig. 4. Dispersity of microparticles from jetting regime with flow conditions of CPR4 and CPR5 and  $Q_d=0.037$  ml/h.

جدول ۳ مشخصات جریان‌های استفاده شده در میکروسیالی‌های تهیه شده با قطرهای مختلف موئین داخلی  
Table 3. characteristics of used flows in prepared microfluidics with different capillary inner diameters.

Flow rate (ml/h)		Bath composition (%)			PDMS	Continues phase composition (%)		
Disperse phase	Continues phase	PVA	SDS	HEC	A:B	PVA	SDS	HEC
0.0256	40	1.00	1.50	1.10	10:1	1.00	3.00	1.10

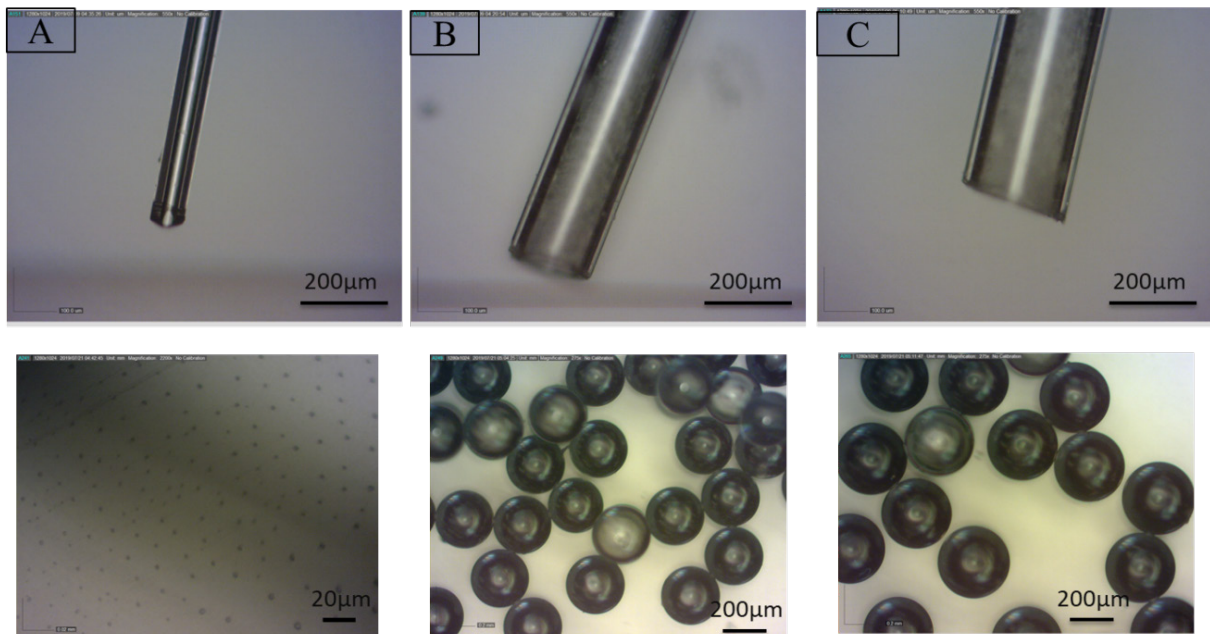
جدول ۴ اندازه قطر میکروذرات PDMS حاصل از میکروسیالی‌های با قطرهای مختلف  
Table 4. Size of PDMS microparticles diameter obtained from microfluidics with different diameters.

Characteristic	sample A	sample B	sample C
Capillary Diameter ( $\mu\text{m}$ )	22.63	137.54	198.63
Microparticle Diameter ( $\mu\text{m}$ )	1.83	291.82	345.61

در PDMS مطلوب نباشد، درحالی که تصویر FE-SEM نشان می‌دهد که با به کارگیری روش پخش اشاره شده در این تحقیق پخش شدن نانوذرات در مقیاس نانومتری حاصل شده است. میکروذرات نانوکامپوزیتی تهیه شده پتانسیل کاربردی بالایی دارد؛ از جمله می‌توان به کاربردهای دارورسانی و الکترونیکی اشاره کرد.

### ۳-۳ میکروذرات نانوکامپوزیت PDMS/ZnO

با این حال تهیه میکروقطرات  $7550 \text{ mPa.s}$  می‌رسد. نانوکامپوزیتی PDMS/ZnO با استفاده از میکروسیالی تهیه شده به آسانی فراهم شد. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ نوری میکروذرات PDMS/ZnO تک‌پراکنشی حاصل از رژیم چکه‌ای را نشان می‌دهد. شکل ۷ تصویر SEM سطح مقطع میکروذره PDMS/ZnO را نشان می‌دهد. نحوه پخش شدن نانوذره ZnO در تصویر FE-SEM شکل ۷ مشاهده می‌شود. PDMS پلیمری بسیار آب‌گریز است. بنابراین انتظار می‌رود پخش شدن نانوذره ZnO



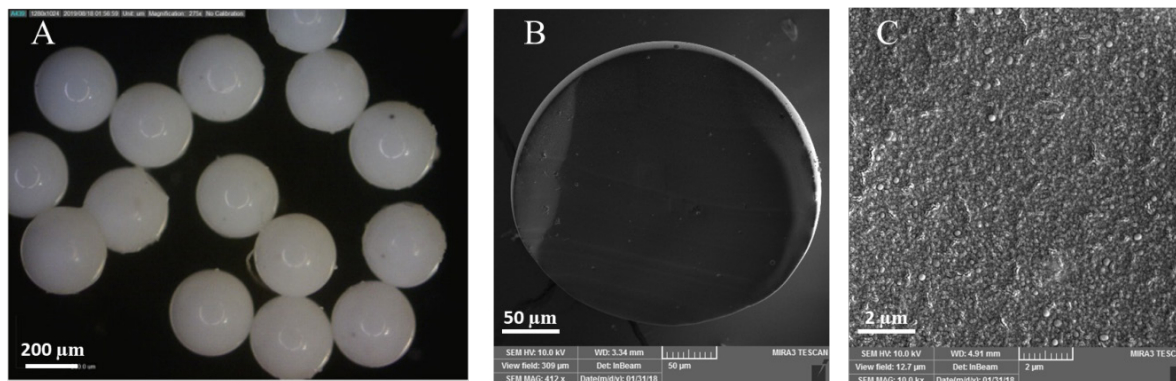
شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به موئین داخلی و میکروذرات حاصل برای میکروسیالی‌های A و B و C  
Fig. 6. Optical microscopy images related to inner capillaries and obtained microparticles from A, B, and C microfluidics.



می توان به کاربردهای دارورسانی و الکترونیکی اشاره کرد.

افزودن نانوذره ZnO در PDMS به دلیل تغییر در خواص آن (به ویژه گرانشی و تنش سطحی) بر ریزساختار میکروذرات حاصل از میکروسایالی تأثیرگذار است. بدین منظور میکروذرات PDMS حاوی ۴ مقدار مختلف ZnO (۰٪، ۲٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪) با استفاده از میکروسایالی با قطر داخلی موئین داخلی ۱۳۹  $\mu\text{m}$  تهیه شد. مشخصات دو جریان به کاررفته در این آزمایش مشابه با جدول ۳

نتایج رئومتری نشان داد که با افزودن ۱۵٪ نانوذره ZnO به محلول PDMS گرانشی آن به مقدار حدود ۷۵۵۰ mPa.s می رسد. با این حال تهیه میکروقطرات نانوکامپوزیتی PDMS/ZnO با استفاده از میکروسایالی تهیه شده به آسانی فراهم شد. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ نوری میکروذرات PDMS/ZnO تک پراکنشی حاصل از رژیم چکه ای را نشان می دهد. شکل ۷ تصویر SEM سطح مقطع میکروذره PDMS/ZnO را نشان می دهد. نحوه پخش شدن نانوذره ZnO در تصویر FE-SEM شکل

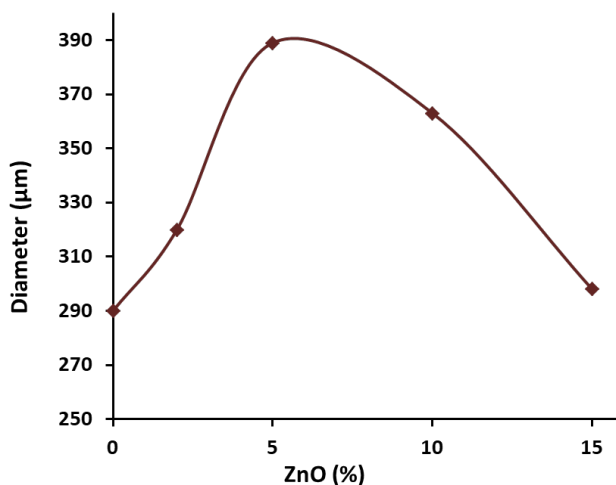


شکل ۷ تصاویر میکروذرات نانوکامپوزیتی A. PDMS/ZnO. تصویر میکروسکوپ نوری، B) تصویر FE-SEM سطح مقطع، C) تصویر FE-SEM با بزرگ نمایی بالای سطح مقطع.

Fig 7. PDMS/ZnO nanocomposite microparticles images. A) Optical microscopy image, B) FE-SEM image of cross-section, C) FE-SEM image of cross-section with high magnification.

۷ مشاهده می شود. PDMS پلیمری بسیار آب گریز است. بنابراین انتظار می رود پخش شدن نانوذره ZnO در PDMS مطلوب نباشد، در حالی که تصویر FE-SEM نشان می دهد که با به کارگیری روش پخش اشاره شده در این تحقیق پخش شدن نانوذرات در مقیاس نانومتری حاصل شده است. میکروذرات نانوکامپوزیتی تهیه شده پتانسیل کاربردی بالایی دارد؛ از جمله

است؛ به جز اینکه برای دستیابی به رژیم چکه ای برای همه نمونه ها دبی جریان فاز پراکنده ۰/۰۸۶ ml/h به کار رفت. نتایج حاصل برای قطر میکروذرات به دست آمده از این آزمایش در نمودار شکل ۸ نشان داده شده است. افزودن ZnO به PDMS در ابتدا موجب افزایش گرانشی فاز پراکنده می شود که این امر باعث افزایش اندازه قطرات می شود. در ادامه با افزایش میزان ZnO



شکل ۸ نمودار تأثیر حضور ZnO بر ریزساختار میکروذرات PDMS حاصل از دستگاه میکروسایالی.  
Fig 8. Effect of ZnO on the PDMS microparticles morphology prepared by the microfluidic device.

و مهاجرت بیش تر این ذرات به سطح قطرات و قطبی تر شدن آن ها اندازه تنش بین سطحی کاهش می یابد و این امر موجب کاهش اندازه میکروذرات در ادامه افزایش میزان ZnO می شود.

#### ۴ نتیجه گیری

در این مطالعه میکروذرات PDMS از ماده اولیه با گر انرژی بالا با استفاده از میکروسیالی شیشه موئین ساده و کم هزینه و روش تهیه آسان به طور موفقیت آمیز تهیه شد. در دبی های پایین فاز پیوسته رژیم جریان چکه ای منجر به تشکیل میکروذرات تک پراکنشی شد. با افزایش دبی جریان تا حصول عدد موئینگی، بیش تر از ۰/۳، اندازه میکروذرات کوچک تر اما توزیع اندازه آن ها پهن باشد. نتایج نشان داد که با کاهش قطر میکروکانال درونی به  $22/6 \mu\text{m}$  میکروذرات با اندازه قطر  $1/83 \mu\text{m}$  به دست می آید. با استفاده از فناوری توسعه داده در این تحقیق میکروذرات نانوکامپوزیتی تک پراکنشی PDMS/ZnO حاوی ۱۵٪ ZnO با اندازه ذرات  $318 \mu\text{m}$  به دست آمد که ظرفیت کاربری بالایی در زمینه های زیستی و الکترونیکی دارد.

## مراجع

- [1]. Snorraddóttir, B. S., Gudnason, P. I., Thorsteinsson, F., and Mátsson, M., Experimental design for optimizing drug release from silicone elastomer matrix and investigation of transdermal drug delivery, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011 ,567-559 ,42.
- [2]. Nahrup, J. Schulze, Z. M. Gao, J. E. Mark, and A. Sakr., Poly (dimethylsiloxane) coatings for controlled drug release—polymer modifications, *International Journal of Pharmaceutics*, 2004 ,208-199 ,270.
- [3]. Vilanova, N., Rodríguez-Abreu, C., Fernández-Nieves, A., and Solans, C., Fabrication of novel silicone capsules with tunable mechanical properties by microfluidic techniques, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013 ,5252-5247 ,5.
- [4]. Rankin, J.M., Neelakantan, N.K., Lundberg, K.E., Grzincic, E.M., Murphy, C.J. and Suslick, K.S., Magnetic, fluorescent, and copolymeric silicone microspheres, *Advanced Science* ,2 2015 ,1500114.
- [5]. Pinho, D., Muñoz-Sánchez, B.N., Anes, C.F., Vega, E.J. and Lima, R., Flexible PDMS microparticles to mimic RBCs in blood particulate analogue fluids, *Mechanics Research Communications*, 2019 ,103399 ,100.
- [6]. Akamatsu, K., Ogawa, M., Katayama, R., Yonemura, K. and Nakao, S.I., A facile microencapsulation of phase change materials within silicone-based shells by using glass capillary devices. *Colloids and Surfaces A* ,567 2019 ,303-297.
- [7]. Goller, M.I., Obey, T.M., Teare, D.O., Vincent, B. and Wegener, M.R., Inorganic “silicone oil” microgels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997 ,193-183 ,123.
- [8]. Liu, Y., Lan, K., Bagabas, A.A., Zhang, P., Gao, W., Wang, J., Sun, Z., Fan, J., Elzatahry, A.A. and Zhao, D., Ordered macro/mesoporous TiO<sub>2</sub> hollow microspheres with highly crystalline thin shells for high-efficiency photoconversion, *Small*, 2016 ,867-860 ,12.
- [9]. Zhang, M., Wang, W., Xie, R., Ju, X., Liu, Z., Jiang, L., Chen, Q. and Chu, L., Controllable microfluidic strategies for fabricating microparticles using emulsions as templates, *Particuology* 2016 ,31-18 ,24.
- [10]. Marquis, M., Alix, V., Capron, I., Cuenot, S. and Zykwincka, A., Microfluidic encapsulation of pickering oil microdroplets into alginate microgels for lipophilic compound delivery, *ACS Biomaterials Science & Engineering* ,2 2016 ,543-535.
- [11]. Park, J.I., Saffari, A., Kumar, S., Günther, A. and Kumacheva, E., Microfluidic synthesis of polymer and inorganic particulate materials, *Annual Review of Materials Research* , -415 ,40 2010 ,443.
- [12]. Nguyen, H.T., Marquis, M., Anton, M. and Marze, S., Studying the real-time interplay between triglyceride digestion and lipophilic micronutrient bioaccessibility using droplet microfluidics. 1 lab on a chip method, *Food Chemistry*, 2019 ,529-523 ,275.
- [13]. Montoya, N.V., Peterson, R., Ornell, K.J., Albrecht, D.K., and Coburn, J.M., Silk particle production based on silk/PVA phase separation using a microfabricated Co-flow device, *Molecules*, 2019 ,890 ,25.
- [14]. Opalski, A.S., Kaminski, T.S. and Garstecki, P., Droplet microfluidics as a tool for the generation of granular matters and functional emulsions, *KONA Powder and Particle Journal* 2019 ,71-50 36.
- [15]. Vladislavljević, G.T., Al Nuumani, R. and Nabavi, S.A., Microfluidic production of multiple emulsions, *Micromachines* ,75 ,8 2017.
- [16]. Seo, M., Nie, Z., Xu, S., Mok, M., Lewis, P.C., Graham, R. and Kumacheva, E., Continuous microfluidic reactors for polymer particles, *Langmuir*, 2005 ,11622-11614 ,21.
- [17]. Abate, A.R., Kutsovsky, M., Seiffert, S., Windbergs, M., Pinto, L.F., Rotem, A., Utada, A.S. and Weitz, D.A., Synthesis of monodisperse microparticles from non-newtonian polymer solutions with microfluidic devices, *Advanced Materials*, 2011 ,1760-1757 ,23.
- [18]. Utada, A.S., Fernandez-Nieves, A., Stone, H. A. and Weitz, D. A., Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams, *Physical Review Letters*, 2007 ,094502 ,99.
- [19]. Garstecki, P., Ganan-Calvo, A.M. and Whitesides, G.M., Formation of bubbles and droplets in microfluidic systems, *Technical Sciences*, 2005 ,372-361 ,53.
- [20]. Lin, X., Bao, F., Tu, C., Yin, Z., Gao, X., Lin,

- J. Dynamics of bubble formation in highly viscous liquid in co-flowing microfluidic device, *Microfluidics and Nanofluidics*, 23, 2019.
- [21]. Pinho, D., Campo-Deano, L., Lima, R. and Pinho, F.T., In vitro particulate analogue fluids for experimental studies of rheological and hemorheological behavior of glucose-rich RBC suspensions, *Biomicrofluidics*, 054105, 11, 2017.
- [22]. Calejo, J., Pinho, D., Galindo-Rosales, F.J., Lima, R. and Campo-Deaño, L., Particulate blood analogues reproducing the erythrocytes cell-free layer in a microfluidic device containing a hyperbolic contraction, *Micromachines*, 2016, 4, 7.
- [23]. Muñoz-Sánchez, B.N., Silva, S.F., Pinho, D., Vega, E.J. and Lima, R., Generation of micro-sized PDMS particles by a flow focusing technique for biomicrofluidics applications, *Biomicrofluidics*, 2016, 014122, 10.