مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصل‌نامه علمی
سال هفتم، شماره ۱، شماره پیاپی ۲۵، بهار ۱۴۰۱
Vol. 7, No. 1, Issue No. 25
Spring 2022, Quarterly
صفحه ۱۳-۵

Iran Polymer Technology: Research and Development

فروسیال‌ها: ویژگی، نحوه ساخت و کاربرد آن‌ها در صنایع پلیمری

زینب زمانی[۱]، زهرا طالب‌پور[۲،*]

۱ تهران، دانشگاه الزهرا(س)، دانشکده فیزیک وشیمی، گروه شیمی، دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

۲ تهران، دانشگاه الزهرا(س)، دانشکده فیزیک وشیمی، گروه شیمی، استاد شیمی تجزیه

چکیده ...

مواد هوشمند، موادی هستند که رفتار خود را در پاسخ به محرک‌های خاص به‌صورت سازمان‌یافته تنظیم می‌کنند. فروسیال‌ها دسته‌ای از مواد هوشمند هستند، که رفتار آن‌ها در حضور میدان مغناطیسی تغییر می‌کند. این مواد تعلیق کلوییدی از نانوذرات فرومغناطیس در سیال حامل قطبی یا غیرقطبی هستند که از سه جزء اصلی نانوذرات مغناطیسی، عوامل پایدارکننده و مایع حامل تشکیل شده‌اند. به‌منظور دستیابی به فروسیال با پایداری بالا، سازگاری بین اجزای آن همواره امری ضروری است. با توجه به کاربرد فروسیال، می‌توان از انواع مختلفی از هر یک از این اجزا استفاده کرد. این مواد، به‌دلیل دارا بودن خواص منحصربه‌فرد مانند ویژگی‌های سوپرپارامغناطیس، رفتار مشابه مایع، خواص نوری و حرارتی قابل تنظیم و سازگاری با سایر مواد، توجه محققان را به خود جلب کرده‌است. در حال حاضر از فروسیال‌ها در ساخت قالب‌های پلیمری به‌طور گسترده استفاده می‌شود و در زمینه‌های مختلف مهندسی مانند درزگیرهای مغناطیسی، بلندگوها، سخت‌افزار رایانه و هوا فضا، در حوزه‌ی پزشکی در تحویل دارو برای گرما درمانی و تصویربرداری با تشدید مغناطیسی و در فرایندهای جداسازی در سامانه‌های ریزسیال کاردبردهایی را به خود اختصاص داده است. در این مقاله به بررسی فروسیال‌ها، روش سنتز و برخی از کاربردهای آن‌ها پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

فروسیال،
قالب‌های پلیمری قابل تنظیم،
میکروربات‌ها،
سامانه‌های ریزسیال

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
ztalebpour@alzahra.ac.ir

۱ مقدمه

از قرن گذشته تاکنون، تلاش‌های بسیاری برای توسعه‌ی مواد هوشمند با اندازه‌هایی در حد میکرو یا نانو که به محرک‌های خارجی مانند عوامل شیمیایی، نور، دما، pH، نیروهای مکانیکی، مغناطیس و غیره واکنش‌های سریع و حساس نشان می‌دهند، انجام شده است [۱]. دسته‌ای از مواد که در این راستا به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است، فروسیال‌ها (Ferrofluids (FF)) هستند که واکنش قوی به میدان‌های مغناطیسی خارجی نشان می‌دهند. امروزه این مواد هم در زمینه تحقیقات علمی و هم در زمینه تولید صنعتی مورد توجه روزافزون قرار گرفته‌اند [۲].

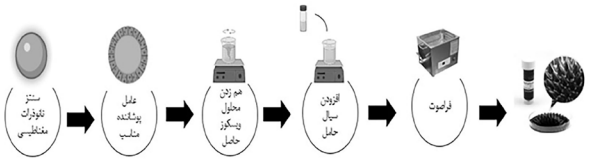
در نگاهی کلی، فروسیال‌ها تعلیق کلوئیدی از نانوذرات فرومغناطیسی در مایعات حامل قطبی یا غیرقطبی هستند که در اثر اعمال میدان مغناطیسی به طور یکنواخت مغناطیس می‌شوند [۱]. تهیه و استفاده از فروسیال‌ها اولین بار در سال ۱۹۶۰ توسط ناسا آغاز شد. آن‌ها از این مواد در سوخت موشک برای به حرکت درآوردن آن با میدان مغناطیسی در جاذبه صفر استفاده کردند [۳].

از برجسته‌ترین ویژگی‌های فروسیال‌ها دارا بودن ویژگی‌های سوپرپارامغناطیسی و رفتار مشابه مایع به‌طور همزمان است که باعث می‌شود فروسیال‌ها به میدان‌های مغناطیسی به نسبت ضعیف، پاسخ مغناطیسی قوی و سریع داشته باشند. این ویژگی‌ها به همراه سازگاری فروسیال‌ها با سایر مواد، آن‌ها را برای کاربردهای مختلف، مورد توجه قرار داده است [۴و۵].

۲ سنتز فروسیال

در سنتز فروسیال از ذرات مغناطیسی، مواد پوشاننده و مایعات حامل مختلف استفاده می‌شود. انتخاب ترکیبات فروسیال به هدف استفاده آن‌ها بستگی دارد. به‌طور معمول ترکیب فروسیال شامل ۵٪ پودرهای مغناطیسی، ۱۰٪ عوامل تثبیت‌کننده و ۸۵٪ مایع حامل است [۶].

روش کلی سنتز برای تهیه فروسیال به این طریق است که سطح نانوذرات مغناطیسی تهیه‌شده ابتدا با ماده مناسب پوشانده می‌شوند و محلول گرانرو حاصل برای چند دقیقه به‌شدت تکان داده می‌شود. پس از اختلاط، محلول با افزودن سیال حامل، رقیق شده تا محلول کلوئیدی به دست آید. این محلول کلوئیدی برای دقایقی بیش‌تر تحت فراصوت قرار می‌گیرد تا فروسیال پایدار شود [۷]. طرح‌واره‌ای از مراحل سنتز فروسیال در شکل ۱ نشان داده شده است. به‌منظور آشنایی با هر یک از اجزای فروسیال، در ادامه به‌صورت جداگانه به آن‌ها پرداخته می‌شود.



شکل ۱ مراحل سنتز فروسیال

۲–۱ نانوذرات مغناطیسی

مواد مختلفی به‌عنوان اجزای مغناطیسی برای تولید فروسیال استفاده می‌شود. انتخاب مواد مغناطیسی مختلف، به‌شدت عملکرد مغناطیسی فروسیال را تعیین می‌کند. به‌تازگی، تحقیقات قابل‌ملاحظه‌ای در راستای استفاده از نانوذرات مغناطیسی فلز و اکسید فلز با توزیع اندازه خاصی انجام شده است. اما هم‌چنان، فریت‌ها، به‌ویژه مگنتیت (Magnetite)، بیش‌تر در تهیه‌ی فروسیال‌ها استفاده می‌شوند. سازگاری مناسب نانوذرات با مایع حامل و عوامل پوشاننده برای افزایش پایداری سامانه تعلیق، ضروری است [۸].

۲–۲ مواد پوشش سطحی

رفتار ذرات مغناطیسی می‌تواند تحت تأثیر محیط اطراف قرار گیرد. هم‌چنین رسوب‌گذاری و تجمع، دو پدیده‌ی مهم مربوط به ثبات فروسیال‌ها هستند. به همین منظور از عوامل پایدارکننده مانند مواد پوشش‌دهنده‌ی سطح اعم از سیلیکا، اولئیک‌اسید، پلی‌اتیلن‌گلیکول و دکستران، استفاده می‌شود [۹].

مواد پوشش‌دهنده‌ی سطح، پایداری فیزیکی و شیمیایی نانوذرات مغناطیسی را با افزایش حلالیت ذرات در سیال پایه و جلوگیری از اکسایش سطح آن‌ها بهبود می‌بخشند [۷]. این مواد باید با توجه به ویژگی‌های دی‌الکتریک مایع حامل انتخاب شوند. یکی از راه‌های پایداری نانوذرات استفاده از مواد فعال سطحی (Surfactant) هست که در این حالت به فروسیال حاصل، فروسیال پوشانده‌شده با ماده‌ی فعال سطحی (Surfacted Ferrofluid (SFF)) می‌گویند. در SFF، ذرات مغناطیسی با مواد فعال سطحی پوشانده می‌شوند تا از تجمع آن‌ها جلوگیری شود. مواد فعال سطحی مختلف، متفاوت عمل می‌کنند، اما در اصل این مواد، پوسته‌ای در اطراف نانوذره ایجاد می‌کنند، که سایر ذرات روکش‌دار را دفع کند [۱۰]. تعلیق کلوئیدی سنتزشده‌ی جدید، ویژگی‌هایی را در کاربردهای مختلف از خود نشان می‌دهند [۱۱].

۲–۳ سیال حامل

جدا از سنتز و پایداری نانوذرات مغناطیسی، آماده‌سازی فروسیال

به محیطی نیاز دارد که در آن پودرهای مغناطیسی قابل تعلیق باشند. مایعات حامل این محیط را تأمین می‌کنند. ثبات فروسیال با نوع مایع حامل ارتباط تنگاتنگی دارد. مایع حامل مناسب باید برخی از الزامات را برای دستیابی به فروسیال پایدار برآورده کند. فشار بخار، دمای جوش و نقطه انجماد، عوامل مهمی هستند که براساس هدف استفاده از فروسیال هنگام انتخاب مایع باید به آن‌ها توجه کرد. هم‌چنین، مایع انتخاب شده باید با فاز مغناطیسی واکنش‌پذیر نباشد [۱۲].

با توجه به این‌که استفاده از حلال‌های آلی به‌دلیل سمی بودن آن‌ها برای محیط‌زیست مشکل‌ساز است، برخی از محققان مایعات یونی ((Ionic Liquids (ILs) را به‌عنوان مایع حامل در فروسیال‌ها استفاده کرده‌اند [۱۳]. اولین فروسیال تهیه‌شده بر اساس پراکندگی نانوذرات ماگمیت (Maghemite) و فریت کبالت در ILها، در سال ۲۰۰۹ انجام شد [۷]. باوجود ویژگی‌های منحصربه‌فرد IL ها، مانند پایداری حرارتی خوب، حلالیت قابل تنظیم و فشار بخار ناچیز، آن‌ها از محدودیت‌هایی مانند هزینه‌ی بالا، تجزیه‌پذیری پایین، سمیت و مسیر پیچیده سنتز رنج می‌برند [۱۴]. برخی از مطالعات نشان داده‌اند که با جایگزینی حلال‌های فوق‌مولکولی (Supramolecular Solvent ((SUPRAS می‌توان این اشکالات را برطرف کرد [۱۵]. حلال فوق‌مولکولی مایع نانوساختار غیرقابل‌امتزاج در آب است که از طریق پدیده‌های خودبه‌خودی و متوالی فرایند خودآرایی با تغییر قدرت یونی، دما و pH مولکول‌های دوگانه‌دوست (Amphi-phile) تولید می‌شود. این حلال‌ها از مواد فعال سطحی سازگار با محیط‌زیست و ارزان قیمت بدون نیاز به هیچ‌گونه عملیات پیچیده یا دستگاه خاصی ساخته می‌شوند [۱۶]. SUPRASها، علاوه بر این‌که باعث ایجاد خواص مشابه مایع در فروسیال می‌شوند، لایه‌ای محافظتی در اطراف نانوذرات ایجاد می‌کنند که از تجمع نانوذرات جلوگیری کرده، ثبات فروسیال‌ها را بهبود می‌بخشند [۱۷].

حلال‌های دیگری که به‌عنوان جایگزین سبز برای حلال‌های آلی سمی معرفی شده‌اند، حلال‌های یوتکتیک عمیق ((Deep Eutectic Solvent (DES هستند. DES حلال سازگار با محیط‌زیست است که به‌دلیل داشتن خواص برجسته‌ای مانند تجزیه‌پذیری زیستی، فراریت کم، سمیت کم، پایداری، قابلیت حل شدن خوب، هزینه کم و روش آماده‌سازی ساده، به‌عنوان مایع یونی سبز طبقه‌بندی می‌شود. DESها به‌طور معمول مخلوطی از دو یا چند پیش‌ماده‌ی غیرسمی یا کم‌تر سمی با نقطه ذوب بسیار پایین‌تر از ترکیبات تشکیل‌دهنده آن‌ها هستند. حلال‌های DES از ترکیب مواد دهنده‌ی پیوند هیدروژنی (HBD) و پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی (HBA) تشکیل می‌شوند که حاوی انواع گونه‌های کاتیونی یا آنیونی هستند [۱۸]. خواص قابل‌تنظیم DES آن‌ها را به گزینه‌ی امیدوارکننده‌ای در فروسیال‌ها تبدیل می‌کند که به‌طور هم‌زمان هم باعث ایجاد خواص مایع مانند و هم افزایش پایداری فروسیال می‌شود [۱۹].

۳ کاربردهای فروسیالات

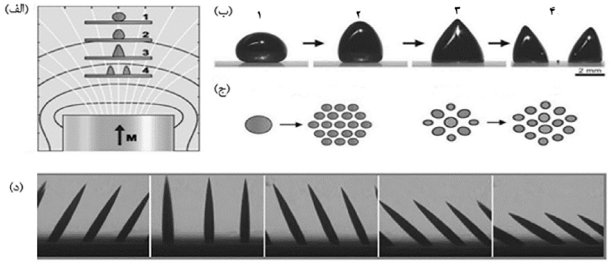
از اوایل دهه ۱۹۶۰، کنترل و دستکاری خواص و رفتار فروسیال‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی موضوع امیدوارکننده برای کاربردهای پیشرفته بوده است [۲۰]. بر اساس پیشرفت چشمگیر در جنبه‌های نظری و فنی، زمینه‌های کاربرد فروسیالات تا حد زیادی گسترش یافته است.

فروسیال‌ها دارای کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف مهندسی، پزشکی و جداسازی هستند. هم‌چنین محققان از ویژگی فروسیال‌ها و ترکیب آن‌ها با مواد نوری یا پلیمری، برای ایجاد انواع مختلفی از مواد کامپوزیت مانند قالب‌های پلیمری و میکروربات‌ها استفاده کردند [۲۱]. در شکل ۲، تعدادی از این کاربردها آورده شده است. در ادامه به برخی از این کاربردها به خصوص در صنایع پلیمری اشاره می‌شود.

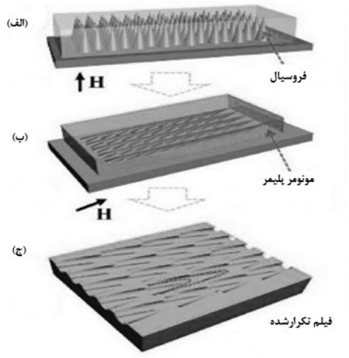
۳-۱ ایجاد قالب‌های پلیمری قابل تنظیم توسط فروسیال‌ها

زمانی‌که قطره‌ی فروسیال روی سطح آب‌گریز و در معرض میدان مغناطیسی خارجی مثل آهن‌ربا قرار گیرد، به شکل قطرات مخروطی تغییر شکل می‌دهد و در نزدیکی میدان، شکاف قطره دیده می‌شود (شکل ۳ الف) [۴و۲۲]. این اتفاق به‌دلیل «ناپایداری در میدان عمودی» در فروسیال رخ می‌دهد [۲۳]. این الگوی قطره‌ای توسط میدان مغناطیسی خارجی قابل کنترل است [۲۴]. با تغییر فاصله‌ی بین آهن‌ربا و فروسیال برای تنظیم قدرت میدان مغناطیسی، طول قطرات تغییر می‌کنند. زمانی‌که این فاصله کاهش می‌یابد، میدان مغناطیسی شدت بیشتری دارد؛ بنابراین قطرات به‌طور عمودی کشیده و نوک قطرات تیزتر می‌شوند. در شکل ۳ ب و ج به‌ترتیب تصاویر نوری از تقسیم

شکل ۲ برخی از کاربردهای فروسیال‌ها.



شکل ۳ پاسخ دینامیک قطرات فروسیال به میدان مغناطیسی خارجی الف) طرح تقسیم قطرات فروسیال تحت میدان مغناطیسی (شدت میدان از ۱ به ۴ افزایش می‌یابد)، ب) تصاویر نوری تقسیم قطرات فروسیال، ج) طرح الگوهای پیچیده تقسیم قطرات فروسیال و د) شکل قطرات در میدان مغناطیسی شیب‌دار با جهت‌گیری‌های مختلف [۴].



شکل ۴ الف) تشکیل قطرات مخروطی در اثر اعمال میدان مغناطیسی عمودی ب) چرخش قطرات به سمت پایین با تغییر جهت میدان مغناطیسی از محور اصلی خود و ج) بستر پلیمری حاصل [۲۴].

قطرات فروسیال و طرح الگوی پیچیده‌ی آن‌ها نشان داده شده است. علاوه براین، از آن‌جا که قطرات تمایل دارند، در امتداد خط القایی مغناطیسی قرار گیرند، زمانی‌که میدان مغناطیسی از محور اصلی خود به سمت پایین بچرخد، قطرات بلافاصله به سمت سطح عرضی کج می‌شوند (شکل ۳ د). با این رویکرد، الگوهای متعددی از قطرات فروسیال ایجاد می‌شود.

بر این اساس، Luoran Shang و همکارانش روش ساده برای ساخت بستر پلیمری از طریق قالب‌های سرهم‌بندی شده فروسیال EFH1 (فروسیالی است که سیال حامل آن، هیدروکربن سبک است) ارائه دادند [۲۴]. در این بررسی، قطره فروسیال برپایه‌ی حلال آلی بر روی بستر غوطه‌ورشده در محیط پیش‌پلیمری غیرقابل‌امتزاج و غیرمغناطیسی قرار می‌گیرد. هنگامی‌که آهنربای استوانه‌ای بزرگ در زیر بستر قرار گیرد، میدان مغناطیسی عمودی نسبتاً همگنی ایجاد شده و فروسیال طبق نکاتی که پیش‌تر به آن اشاره شد، به آرایه منظمی از قطرات مخروطی تبدیل می‌شود (شکل ۴ الف). با چرخش آهنربا به سمت پایین، میدان مغناطیسی از جهت محور طولی اصلی خود به سمت صفحه عرضی به پایین متمایل می‌شود (شکل ۴ ب). سپس، با جامد کردن بستر پیش‌پلیمری تحت اشعه‌ی فرابنفش و شستن قطرات فروسیال، ساختار معکوس الگوی قطرات فروسیال روی پلیمر منتقل می‌شود. در نهایت، پلیمر حاصل به‌عنوان قالبی برای ساخت ریزآرایه‌ها با کاربردهای مختلف مانند دستکاری قطرات و میکروپتیک‌ها استفاده می‌شود [۲۵].

۳-۲ ایجاد ربات‌های نرم با پاسخ مغناطیسی توسط فروسیال‌ها

با ترکیب مزایای فروسیال‌ها و مواد نرم می‌توان ربات‌های نرم با پاسخ مغناطیسی با شکل‌های مختلف ساخت و به‌طور گسترده از آن‌ها استفاده کرد [۲۶]. در جدول ۱ به برخی از ربات‌های نرم واکنش‌گر مغناطیسی ستونی، مارپیچ و مژه‌مانند که بر اساس هندسه طبقه‌بندی شده‌اند، اشاره شده است. این ربات‌ها به‌طور

جدول ۱ ربات‌های نرم با پاسخ مغناطیسی [۱].

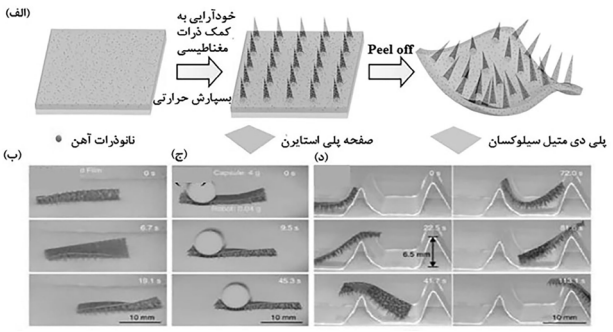
هندسه	جزء پلیمری	فرایند ساخت	عملکرد
مژه‌مانند	پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان	قالب‌گیری به‌کمک ذرات مغناطیسی	کنترل جریان، حسگر، دستکاری بدون اتصال، حمل‌ونقل پزشکی
ستونی	پلی‌اتیلن‌گلیکول، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان	قالب‌گیری، چاپ انتقالی	دستگاه‌های پزشکی، دستکاری قطرات و انتقال نوری
مارپیچ	ژلاتین متاکریلویل، پلی‌اتیلن‌گلیکول‌دی آکریلات و سدیم‌آلژینات	پلیمری‌شدن دو فوتونی و ریزسیال لوله باز	دستگاه‌های هدف‌گیری و تحویل، میکروموتورها، حسگرهای زیستی و ابزار جراحی

گسترده در تحویل دارو، خالص‌سازی آب، انتقال نوری و ... استفاده می‌شوند [۱].

Haojian Lu و همکاران، میلی‌ربات نرم با چندین پای مژه‌مانند ساخته‌اند. این میلی‌ربات نرم چندپایی با جامد کردن مخلوط پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، هگزان و ذرات فرومغناطیس تحت میدان مغناطیسی تولید می‌شود [۲۷]. شکل ۵ الف، فرایند ساخت میکروربات حاصل را نشان می‌دهد. در این فرایند از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌دلیل زیست‌سازگاری بالا، خاصیت ارتجاعی عالی و فوق‌آب‌گریز بودن، به‌عنوان بستر ربات‌ها استفاده شده است. در ابتدا، مخلوطی از پیش‌پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، هگزان و ذرات مغناطیسی، تهیه‌شده، روی صفحه‌ی پلی‌استایرنی به‌خوبی توزیع می‌شود. سپس، یک آهن‌ربا در زیر صفحه‌ی پلی‌استایرن قرار می‌گیرد تا در حضور میدان، پایه‌های کوچک مخروطی شکل ایجاد شود. پس از تشکیل پایه‌ها، به‌منظور جامد شدن پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، صفحه‌ی پلی‌استایرن به مدت ۱ ساعت تحت دمای ۸۰ درجه قرار می‌گیرد. مدهای حرکتی ربات حاصل با استفاده از آهن‌ربای دائمی به‌طور دقیق از راه دور قابل‌تنظیم است. همان‌طور که در شکل ۵ ب تا د دیده می‌شود، چنین ربات‌هایی در هنگام حمل بارهای سنگین یا غلبه بر موانع از قابلیت حرکت فوق‌العاده‌ای برخوردار هستند، بنابراین در طیف وسیعی از کاربردها از جمله تشخیص در مناطق با دسترسی ضعیف و حمل‌ونقل پزشکی در داخل بدن قابل استفاده هستند.

۳-۳ استفاده از فروسیال‌ها در سامانه‌های ریزسیال

ریزسیال‌ها به‌طور معمول به‌عنوان فناوری نوظهور برای مدیریت و کنترل سیال‌ها در مقیاس نانولیتر تا میکرولیتر شناخته



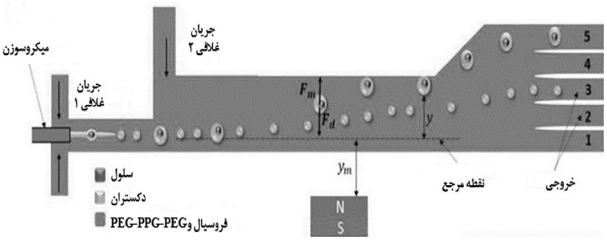
شکل ۵ میلی‌ربات نرم با پاسخ مغناطیسی با چندین پایه مژه‌مانند: الف) طرح فرایند ساخت، ب) حرکت ربات روی سطح مرطوب با لایه مایع، ج) حرکت ربات با بارگذاری خارجی و د) عبور ربات از موانع [۲۷].

می‌شوند و می‌توان آن‌ها را به‌عنوان ریزسیال‌های جریان پیوسته و ریزسیال‌های دیجیتال طبقه‌بندی کرد [۲۸]. به همین طریق، ریزسیال‌های مغناطیسی را نیز می‌توان به ریزسیال‌های مغناطیسی جریان پیوسته و دیجیتال تقسیم کرد که در هر دو، میدان مغناطیسی به‌عنوان عامل تحریک و مواد مغناطیسی به‌عنوان اجسام محرک وجود دارند [۱].

ریزسیال‌های مغناطیسی جریان پیوسته، با کمک نیروهای مغناطیسی معمولاً با جریان‌ها یا قطرات پیوسته‌ی تولیدشده سروکار دارند [۲۹]. ورود فروسیال‌ها در ریزسیال‌های جریان پیوسته اختلاط، پمپاژ، تمرکز و تشکیل قطرات را تسهیل می‌کند [۳۰]. در این سامانه، فروسیال می‌تواند به‌عنوان فاز پراکنده یا فاز پیوسته باشد.

به‌عنوان فاز پراکنده، فروسیال هم اثر مغناطیسی گرانرو (Magnetoviscous) (افزایش میدان مغناطیسی باعث افزایش گرانروی سیال و ایجاد قطرات بزرگ‌تر می‌شود) و هم اثر کشش مغناطیسی (افزایش کشش مغناطیسی باعث ایجاد قطرات کوچک‌تر می‌شود) را تجربه می‌کند [۱]. تأثیر هم‌زمانی این دو عامل باعث ایجاد قطرات با اندازه‌های یکنواخت می‌شود، اما اگر یکی از این دو عامل بر دیگری غلبه کند، قطراتی با اندازه‌های بزرگ‌تر یا کوچک‌تر ایجاد می‌شوند. به‌عنوان فاز پیوسته، فروسیال می‌تواند ساخت قطرات پلیمری را تسهیل کرده، شکل قطرات را تنظیم کرده، توسط میدان مغناطیسی طراحی‌شده، قطرات را در زنجیرهایی با طول معین، جمع کند [۳۱]. بر اساس ریزسیال مغناطیسی جریان پیوسته، پایگاه‌های (Platform) متعددی برای به دام انداختن موجودات زیستی [۳۲]، محصورسازی و جداسازی سلول‌ها [۳۳] و ایجاد میکروکپسول [۳۴] ساخته شده است.

به‌طور مثال Navi و همکاران، پایگاه ریزسیالی مغناطیسی را با کاربرد محصورسازی سلول‌ها، جداسازی و دستکاری آن‌ها ارائه دادند [۳۳]. در این پایگاه، سلول‌ها ابتدا از طریق سامانه دو فازی آبی با قطرات دکستران محصور شدند و هر دو نوع قطرات خالی و قطرات دارای سلول با استفاده از مخلوط کوپلیمر ۳ بلاکه PEG-PPG-PEG و فروسیال EMG-607 (فروسیال برپایه‌ی آب به‌همراه ماده‌ی فعال سطحی کاتیونی) به‌عنوان فاز پیوسته، وارد عمل شدند. به‌دلیل مغناطیسی‌شدن فروسیال و وجود میدان مغناطیسی تدریجی، مغناطیس محیط تقویت می‌شود و در این بین، قطرات دارای سلول که اندازه‌ی بزرگ‌تری دارند، بیش‌تر از قطرات خالی منحرف می‌شوند و جداسازی اتفاق می‌افتد. شکل ۶ طرح‌واره‌ی فرایند جداسازی در این ریزسیال را نشان می‌دهد.



شکل ۶ فرایند کپسول‌سازی و جداسازی سلولی [۳۳].

۳-۴ استفاده از فروسیال‌ها در روش‌های آماده‌سازی نمونه

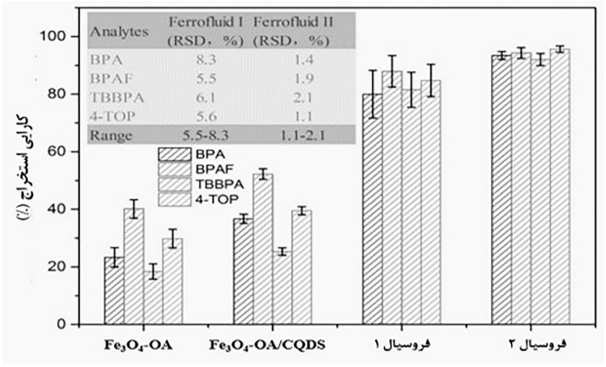
اغلب برای تعیین ترکیبات هدف به‌خصوص در مقادیر بسیار کم در نمونه‌های مختلف به‌دلیل وجود بافت‌های پیچیده و حضور مزاحمت‌های مختلف، به مراحل آماده‌سازی نمونه نیاز است. یکی از این مراحل، روش‌های استخراجی است. استفاده از فنون ریزاستخراج به‌دلیل نزدیک‌تر شدن به شیمی سبز و کوتاه‌تر شدن زمان استخراج از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. اما این روش‌ها نیز مشکلاتی را به همراه دارند.

به‌طور مثال جداسازی حلال استخراجی در روش ریزاستخراج فاز مایع ((Liquid Phase Microextraction (LPME)) نیاز به یک مرحله سانتریفیوژ دارد که باعث طولانی‌شدن زمان روش استخراجی می‌شود. هم‌چنین، جداسازی جاذب در روش استخراج فاز جامد پخشی (Dispersive Solid Phase Extraction (d-SPE)) هم مشکل‌ساز است و چالشی در روش‌های استخراجی به حساب می‌آید [۳۵]. بنابراین دانشمندان فنون استخراجی را با جاذب‌های مغناطیسی ترکیب کرده‌اند تا پس از فرایند استخراج بتوان آن‌ها را به‌راحتی بازیابی کرد [۳۶].

فروسیال‌ها برای اولین بار در سال ۲۰۱۰ در روش‌های ریزاستخراجی استفاده شدند. از مزایای استفاده از فروسیالات در روش‌های استخراجی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

– از آن‌جایی‌که فروسیال‌ها دارای ویژگی‌های سیال و جاذب‌های مغناطیسی به‌صورت هم‌زمان هستند، مواد مهمی برای استخراج‌های تجزیه‌ای به حساب می‌آیند. مزیت بارز این ویژگی این است که مایع را می‌توان با کمک موقعیت و قدرت میدان مغناطیسی جابه‌جا کرد. بنابراین، فروسیال می‌تواند در نقطه مورد نظر، بسیار دقیق، قرار گیرد.

– می‌توان فروسیال‌ها را به سرعت در فاز آبی تزریق کرد. بنابراین، سطح وسیعی از ذرات در معرض ترکیب هدف قرار می‌گیرد و سینتیک استخراج تسریع شده و زمان استخراج کاهش می‌یابد [۳۷].



شکل ۷ مقایسه‌ی کارایی استخراج در استفاده از جاذب مغناطیسی و فروسیال [۳۹].

– استفاده از ابزارهای خاص یا سایر تجهیزات پیچیده را قبل از تشخیص حذف می‌کنند [۳۸].

Dezhi Yang و همکاران از فروسیال متشکل از نانوکامپوزیت Fe_3O_4-OA/CQDs و مایع یونی به‌عنوان سیال حامل در روش d-SPE برای استخراج ترکیبات فنولی از نمونه‌های آب و شیر استفاده کردند [۳۹]. همان‌طورکه در شکل ۷ نشان داده شده است، استفاده از فروسیال حاوی نانوذرات مغناطیسی پوشانده شده با اولئیک اسید (OA) و اصلاح‌شده با نقاط کوانتومی کربن (Carbon Quantum Dots (CQDs)) (فروسیال ۲) نسبت به زمانی‌که از فروسیال حاوی نانوذرات به همراه اولئیک‌اسید استفاده می‌شود (فروسیال ۱)، بهبود در پراکندگی فروسیال و به دنبال آن بهبود در کارایی استخراج را به همراه دارد. از طرفی به‌طور کلی، هنگام استفاده از فروسیال نسبت به حالتی‌که از جاذب مغناطیسی (Fe_3O_4-OA) یا (Fe_3O_4-OA/CQDs) به‌تنهایی استفاده می‌شود، کارایی استخراج به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد.

با توجه به این یافته‌ها، در حال حاضر فروسیال‌ها به‌طور گسترده به‌عنوان موادی قدرتمند برای مقابله با چالش‌های پیش رو در LPME و d-SPE معمولی پذیرفته شده‌اند [۳۸].

همچنین، استفاده از مواد پلیمری مناسب به‌عنوان پوششی برای نانوذرات مغناطیسی در فروسیال در هر دو روش LPME و SPME، باعث افزایش کارایی فرایندهای استخراجی می‌شود. به‌طور مثال، Boon Yih Hui و همکاران در روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی، از فروسیالی متشکل از نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) پوشانده شده با پلیمر بتا–سیکلو دکسترین عامل‌دار شده با مایع یونی (Poly(cyclodextrin-ionic Liquid)@Fe_3O_4) و حلال SUPRASs غیرقطبی به‌عنوان سیال حامل، به‌منظور استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از نمونه‌های

غذایی استفاده کردند [۴۰]. به‌طور کلی، پلیمر βCD-IL به‌دلیل برهم‌کنش‌های آب‌گریز و π→π می‌تواند انتخابی عالی به‌عنوان مواد پوششی باشد. برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین SUPRASs و حفرات بتاسیکلودکسترین، باعث بهبود شرایط استخراج با فروسیال می‌شود.

۴ نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی دسته‌ای از مواد هوشمند پاسخ‌گو به میدان مغناطیسی تحت عنوان فروسیال‌ها، خصوصیات و کاربردهای آن‌ها به‌خصوص در صنایع پلیمری پرداخته شد. از آن‌جا که فروسیال‌ها تعلیق کلوییدی از ذرات مغناطیسی در ابعاد نانو هستند، خواص ترموفیزیکی منحصربه‌فردی را از خود نشان می‌دهند و از گذشته تاکنون دامنه‌ی کاربردی گسترده‌ای را در زمینه‌های مختلف مهندسی تا پزشکی به خود اختصاص داده‌اند و هم‌چنان هم در حال تکامل در زمینه‌های مختلف هستند. خواص مغناطیسی قابل‌تنظیم فروسیال‌ها، آن‌ها را برای استفاده در صنایع پلیمری مناسب می‌سازد. همچنین ادغام این مواد با سامانه‌های ریزسیال، کاربردهایی را در زمینه‌ی دستکاری قطرات و سیال‌ها به خود اختصاص می‌دهد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی فروسیال‌ها را می‌توان به‌راحتی با تغییر نوع نانوذرات مغناطیسی، عوامل پوشاننده و مایعات حامل تغییر داد. بدیهی است انتخاب سیال حامل مناسب در دستیابی به فروسیال پایدار، همواره امری مهم تلقی می‌شود. بهبود در درک فیزیک، شیمی و علم مواد در فروسیال‌ها، به توسعه‌ی این دسته از مواد و ایجاد دستگاه‌های مبتنی بر فناوری هوشمند، کمک می‌کند. هم‌چنان لازم است، در مورد شکل‌گیری این مواد و نیز کارایی آن‌ها در کاربردهای متفاوت، تحقیقاتی صورت گیرد. انتظار می‌رود این مواد منحصربه‌فرد با خواص غیرمعمول خود، هم‌گام با اختراعات آینده باشند.

مراجع

1. Zhang X., Sun L., Yu Y., Zhao Y., Flexible Ferrofluids: Design and Applications, *Advanced Materials*, 31, 1–35, **2019**.
2. Torres-Díaz I., Rinaldi C., Recent Progress in Ferrofluids Research: Novel Applications of Magnetically Controllable and Tunable Fluids, *Soft Matter*, 10, 8584–8602, **2014**.
3. Romero Calvo Á., H. J. Hermans T., Cano Gómez G., Parrilla Benítez L., Ángel Herrada Gutiérrez M., Castro-Hernández E., Ferrofluid Dynamics in Microgravity Conditions, *2nd Symposium on Space Educational Activities*, 42, 11-13, **2018**.
4. V. I. Timonen J., Latikka M., Leibler L., H. A. Ras R., Ikkala O., Switchable Static and Dynamic self-assembly of Magnetic Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Science*, 341, 253–257, **2013**.
5. Holm C., Weis J., The Structure of Ferrofluids: A Status Report, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*., 10, 133–140, **2005**.
6. Gharehbaghi M., Davoudabadi Farahani M., Shemirani F., Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction Based on an Ionic Liquid Ferrofluid, *Analytical Methods*, 6, 9258–9266, **2014**.
7. Nayebi R., Shemirani F., Ferrofluids-based Microextraction Systems to Process Organic and Inorganic Targets: The State-of-The-Art Advances and Applications, *Trends in Analytical Chemistry*, 138. 116-232, **2021**.
8. Joseph A., Mathew S., Ferrofluids: Synthetic Strategies, Stabilization, Physicochemical Features, Characterization, and Applications, *Chempluschem*, 79, 1382–1420, **2014**.
9. Khairul M. A., Doroodchi E., Azizian R., Moghtaderi B., Advanced Applications of Tunable Ferrofluids in Energy Systems and Energy Harvesters: A Critical Review, *Energy Conversion and Management*, 149, 660–674, **2017**.
10. Khoramian S., Saeidifar M., Zamanian A., Saboury A.A., Synthesis and Characterization of Biocompatible Ferrofluid Based on Magnetite Nanoparticles and Its Effect on Immunoglobulin G as an Immune Protein, *Journal of Molecular Liquids journal*, 273, 326–338, **2019**.
11. Karimzadeh I., Aghazadeh M., Dalvand A., Doroudi T., Kolivand H., Ganjali M., Norouzi P., Effective Electrosynthesis and In Situ Surface Coating of Fe3O4 Nanoparticles with Polyvinyl Alcohol for Biomedical Applications, *Materials Research Innovations*, 23, 1–8, **2019**.
12. Yang C., Liu Z., Yu M., Bian X., Liquid Metal Ga-Sn Alloy Based Ferrofluids with Amorphous nano-sized Fe-Co-B Magnetic Particles, *Journal of Materials Science*, 55, 13303–13313, **2020**.
13. Priyananda P., Sabouri H., Jain N., S. Hawkett B., Steric Stabilization of γ-Fe_2O_3 Superparamagnetic Nanoparticles in a Hydrophobic Ionic Liquid and the Magnetorheological Behavior of the Ferrofluid, *Langmuir*, 34, 3068–3075, **2018**.
14. Kunz W., Häckl K., The Hype with Ionic liquids as Solvents, *Chemical Physics Letters Journal*, 661, 6–12, **2016**.
15. Shamsipur M., Zohrabi P., Hashemi M., Application of a Supramolecular Solvent as the Carrier for Ferrofluid Based Liquid-phase Microextraction for Spectrofluorimetric Determination of Levofloxacin in Biological Samples, *Analytical Methods*, 7, 9609–9614, **2015**.
16. Musarurwa H., Tawanda Tavengwa N., Supramolecular Solvent-based Micro-extraction of Pesticides in Food and Environmental Samples, *Talanta*, 223, 9609-9614, **2021**.
17. Zohrabi P., Shamsipur M., Hashemi M., Hashemi B., Liquid-phase Microextraction of Organophosphorus Pesticides Using Supramolecular Solvent as a Carrier for Ferrofluid, *Talanta*, 340–346, **2016**.
18. Cai T., Qiu H., Application of Deep Eutectic Solvents in Chromatography: A Review, *Trends in Analytical Chemistry*, 120, 115623, **2019**.
19. Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A., Deep Eutectic Solvents Are not Only Effective Extractants, *Trends in Analytical Chemistry*, 129, 115956, **2020**.
20. Papell S. S., Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles, Https://patents.google.com/patent/US3215572A/en, **1965**.
21. Yu Y., Shang L., Gao W., Zhao Z., Wang H., Zhao Y., Microfluidic Lithography of Bioinspired Helical Micromotors., *Angewandte Chemie*, 56, 12127–12131, **2017**.
22. Banerjee U., K. Sen A., Shape Evolution and Splitting of Ferrofluid Droplets on a Hydrophobic Surface in the Presence of a Magnetic Field, *Soft Matter*, 14, 2915–2922, **2018**.
23. Kadau H., Schmitt M., Wenzel M., Wink C., Maier T., Ferrier- Barbut I., Pfau T., Observing the Rosensweig Instability of a Quantum Ferrofluid., *Nature*, 530, 194–197, **2016**.
24. Shang L., Yu Y., Gao W., Wang Y., Qu L., Zhao Z., Chai R., Zhao Y., Bio-Inspired Anisotropic Wettability Surfaces from Dynamic Ferrofluid Assembled Templates, *Advanced Functional Materials*, 28, 1–8, **2018**.
25. Peng Lee C., Hsin Chen Y., Feng Lai M., Ferrofluid-molding Method for Polymeric Microlens Arrays Fabrication,

Microfluidics and Nanofluidics, 16, 179–186, **2014**.
26. Ye Z., Sun Y., Zhang H., Song B., Dong B., A Phototactic Micromotor Based on Platinum Nanoparticle Decorated Carbon Nitride, *Nanoscale*, 9, 18516–18522, **2017**.
27. Lu H., Zhang M., Yang Y., Huang Q., Fukuda T., Wang Z., Shen Y., A Bioinspired Multilegged Soft Millirobot that Functions in Both Dry and wet Conditions, *Nature Communications*, 9, 39-44, **2018**.
28. Wang H., Zhao Z., Liu Y., Shao C., Bian F., Zhao Y., Biomimetic Enzyme Cascade Reaction System in Microfluidic Electrospray Microcapsules, *Science Advances*, 4, 1-7, **2018**.
29. Zhang Y., Nguyen N., Magnetic Digital Microfluidics - A Review, *Lab on a Chip*, 17, 994–1008, **2017**.
30. Yang R., Hou H., Wang Y., Fu L., Micro-magnetofluidics in Microfluidic Systems: A Review, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 224, 1–15, **2016**.
31. Zhu T., Cheng R., R. Sheppard G., Locklin J., Mao L., Magnetic-Field-Assisted Fabrication and Manipulation of Nonspherical Polymer Particles in Ferrofluid-Based Droplet Microfluidics, *Langmuir*, 31, 8531–8534, **2015**.
32. Wang Y., Wu R., B. Varma V., Wang Z., Seah Y.P., Wang Z., Wang R.V., Flowing Label-free Bacteria Trapped by Small Magnetic Fields, *Sensors and Actuators*, *B: Chemical*, 260, 657–665, **2018**.
33. Navi M., Abbasi N., Jeyhani M., Gnyawali V., S. H. Tsai S., Microfluidic Diamagnetic Water-in-water Droplets: A Biocompatible Cell Encapsulation and Manipulation Platform, *Lab on a Chip*, 18, 3361–3370, **2018**.
34. Q. Alorabi A., D. Tarn M., Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I., N. Paunov V., Pamme N., On-chip Polyelectrolyte Coating onto Magnetic Droplets–towards Continuous Flow Assembly of Drug Delivery Capsules, *Lab on a Chip*, 17, 3785–3795, **2017**.
35. Shi Z., Zhang Y., Kee Lee H., Ferrofluid-based Liquid-phase Microextraction., *Journal of Chromatography. A*, 1217, 7311–7315, **2010**.
36. Corps Ricardo A., Abujaber F., Guzmán Bernardo F., C. Rodríguez Martín-Doimeadios R., Ríos Á., Magnetic Solid Phase Extraction as a Valuable Tool for Elemental Speciation Analysis, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 27, e00097, **2020**.
37. Kabeer M., Hakami Y., Asif M., Alrefaei T., Sajid M., Modern Solutions in Magnetic Analytical Extractions of Metals: A Review, *Trends in Analytical Chemistry*, 130, 115987, **2020**.
38. Fasih Ramandi N., Shemirani F., Selective Ionic Liquid Ferrofluid Based Dispersive-solid Phase Extraction for Simultaneous Preconcentration/Separation of Lead and Cadmium in Milk and Biological Samples, *Talanta*,131, 404–411, **2015**.
39. Yang D., Li X., Meng D., Yang Y., Carbon Quantum Dots-modified Ferrofluid for Dispersive Solid-Phase Extraction of Phenolic Compounds in Water and Milk Samples, *Journal of Molecular Liquids*, 261, 155–161, **2018**.
40. Yih Hui B., Zain N., Mohamad S., Varanusupakul P., Osman H., Raoov M., Poly (cyclodextrin-ionic Liquid) Based Ferrofluid: A New Class of Magnetic Colloid for Dispersive Liquid Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Food samples Prior to GC-FID Analysis, *Food Chemistry*., 314, 126214, **2020**.