

اثر غلظت محلول پلیمری بر روی ساختار نانوالیاف (پلی وینیل الکل)

گلستان سلیم بیگی^۱، کمیل نصوری^۲ و احمد موسوی شوشتری^{۳*}

چکیده

در این پژوهش، به الکتروریسی محلول پلی (وینیل الکل) (PVA) برای تولید نانوالیاف با ساختارهای متفاوت توجه شده و از این رو، تاثیرات خواص محلول پلیمری شامل عدد بری (Be) و غلظت محلول پلیمری بر قابلیت الکتروریسی محلول‌های PVA مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار الیاف تولیدی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده گردید. برای غلظت‌های پلیمری رقیق ($Be < 2/5$) فقط قطرات پلیمری شکل گرفت. محلول‌های پلیمری شبه رقیق ($2/5 < Be < 4$) نانوالیاف شاخه‌ای را تولید نمودند. نانوالیاف با ساختار یکنواخت نیز در $4 < Be < 7$ مشاهده گردید و در نهایت نیز در محلول‌های پلیمری غلیظ با $7 < Be < 9$ نانوالیاف مسطح شکل گرفتند. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان بیان نمود که با افزایش غلظت محلول پلی (وینیل الکل) میانگین قطر نانوالیاف افزایش می‌یابد به گونه‌ای که میانگین قطر نانوالیاف از مقدار 93 ± 23 نانومتر برای محلول $4w/w\%$ به 814 ± 157 نانومتر برای محلول غلیظ $12w/w\%$ رسیده است. در نهایت، رابطه توانی بین میانگین قطر نانوالیاف PVA (d) و غلظت محلول (C) نیز به شکل $d = 3.39C^{2.20}$ بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: پلی (وینیل الکل)، نانوالیاف، الکتروریسی، غلظت، عدد بری.

۱- کارشناس ارشد مهندسی ساختارهای نانولیفی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی- نساجی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- دانشیار دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

*- نویسنده مسئول مقاله: amousavi@aut.ac.ir

پیشگفتار

پلی(وینیل الکل) به عنوان یک پلیمر زیست سازگار و آب دوست با ویژگی‌های پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب و نیز استحکام کششی و انعطاف پذیری بسیار خوب شناخته می‌شود. هم‌چنین، پلی(وینیل الکل) از فرآیندپذیری مطلوبی برخوردار بوده و بهترین حلال آن آب می‌باشد. پلی (وینیل الکل) در هر واحد تکرار شونده خود یک گروه هیدروکسیل دارد که باعث می‌شود این پلیمر قابلیت شبکه‌ای شدن را داشته باشد. بنابراین، با استفاده از این خاصیت قابلیت واکنش با سایر مواد برای تشکیل فرم ژل را دارد. محلول‌های پلی (وینیل الکل) می‌توانند شکل فیزیکی ژل از انواع گوناگون حلال‌ها را داشته باشد و از این رو، دارای گستره‌ای از کاربردها در فراورده‌های پزشکی، آرایشی - بهداشتی، غذایی، دارویی و صنایع بسته بندی را دارا می‌باشد [۱-۳]. امروزه پلیمرها به صورت روزافزون جایگاه خود را در انواع کاربردهای صنعتی باز کرده‌اند. افزون بر این‌ها، پلی(وینیل الکل) به صورت الیاف انتخاب بسیار مطلوب‌تر برای استفاده در کاربردهایی نظیر مهندسی بافت، فیلتراسیون، غشاهای ایتیک، پوشش‌های محافظ، متوقف کننده حرکت آنزیم‌ها، آزادسازی دارو و غیره می‌باشد [۴-۵].

در سال‌های اخیر نانوالیاف توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است، این مواد به خاطر ابعاد در مقیاس نانومتری به گونه قابل توجهی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی الیاف در مقیاس معمول را بهبود می‌بخشند. نانوالیاف به عنوان الیافی که قطر آن‌ها در محدوده ۱۰۰-۱ نانومتر و نسبت طول به قطر بزرگ‌تر از ۵۰ است، شناخته می‌شوند. علت توجهات جهانی به این ساختار این است که هنگامی که قطر نانوالیاف پلیمری از مقیاس میکرومتر به زیر میکرون یا نانومتر کاهش می‌یابد، خواص جالبی از قبیل سطح مخصوص بسیار بزرگ، انعطاف پذیری و کارایی مکانیکی بسیار بالا در مقایسه با بسیاری از مواد شناخته شده حاصل می‌شود [۸-۵].

برای تولید نانوالیاف تاکنون روش‌های گوناگونی معرفی شده است، ولی روش الکترورسی موفق‌ترین روش برای تولید نانو ساختارهای لیفی شکل می‌باشد. در طی فرآیند الکترورسی از نیروهای الکترواستاتیک برای تولید

نانوالیاف استفاده شده و محلول پلیمری تحت میدان الکتریکی قرار گرفته و فیلامنت‌های پلیمری بین دو الکترود تشکیل می‌شوند. یکی از الکترودها با ابر مثبت در تماس با محلول پلیمری و الکترود دیگر در تماس با جمع‌کننده است. در اثر اعمال ولتاژ بالا، محلول پلیمری کشیده شده و به شکل یک لیف در می‌آید. جت دارای بار الکتریکی در طی مسیر دچار ناپایداری خمشی شده و چندین بار حلقه‌های الیاف پلیمری تشکیل می‌شود که منجر به کاهش قطر الیاف می‌شود و از سوی دیگر، حلال به تدریج تبخیر و الیاف پلیمری باردار بر روی جمع‌کننده به شکل یک لایه تشکیل می‌شوند. در این روش، تولید الیافی با قطر ۹۰۰-۵۰ نانومتر و با طول چند سانتیمتر تا چندین متر به راحتی امکان پذیر می‌باشد، هم‌چنین، تولید الیافی با قطر ۵-۳ نانومتر از محلول‌های رقیق پلیمری در شرایط کنترل شده در سال‌های اخیر گزارش شده است. امروزه زمینه‌های کاربردی بسیاری زیادی برای نانوالیاف الکترورسی شناخته شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به ذخیره‌سازی هیدروژن، پیل سوختی، مهندسی محیط زیست، بیوتکنولوژی، بیوپزشکی (مهندسی بافت، رهایش دارو، باند زخم و غیره)، صنایع دفاعی (لباس‌های ضدگلوله، انواع حسگرها)، نانوکامپوزیت‌ها، کاتالیست‌ها، الکترونیک، فتونیک و فیلتراسیون اشاره نمود [۹-۱۴]. برای کاربرد نانوالیاف الکترورسی در تمام کاربردهای بیان شده نیازمند کنترل مورفولوژی و ساختار نانوالیاف به شکل یک لایه مداوم و یکنواخت می‌باشد. عوامل گوناگونی بر روی ساختار نانوالیاف تولیدی از فرآیند الکترورسی تاثیرگذار است ولی در حالت کلی عوامل مؤثر بر فرآیند الکترورسی را می‌توان به چهار دسته ساختار و خصوصیت پلیمر، خواص محلول ریسنده، شرایط فرآیند الکترورسی و عوامل محیطی تقسیم‌بندی نمود. با توجه به کارهای انجام شده می‌توان بیان نمود که مهم‌ترین عامل در فرآیند الکترورسی برای کنترل مورفولوژی نانوالیاف خواص محلول ریسنده، بخصوص غلظت محلول و عددی بری می‌باشد [۹].

از آنجایی که یکی از مهم‌ترین عامل‌ها در فرآیند تولید نانوالیاف طی فرآیند الکترورسی، غلظت محلول ریسنده می‌باشد، به طوری که اگر غلظت پلیمر از یک

با هم ندارند، از اینرو امکان الکترورسی وجود ندارد و در این حالت عملیات الکترواسپری صورت می‌گیرد. با افزایش غلظت محلول و در غلظت بحرانی ($Be \approx 1$) فاصله زنجیرها از یکدیگر کاهش یافته و در این حالت محلول پلیمری غلظتی یکنواخت خواهد داشت. با افزایش مقدار غلظت محلول نسبت به c^* ($Be > 1$)، درگیری زنجیرهای مولکولی افزایش یافته و محلول‌ها قابلیت الکترورسی پیدا می‌کنند. برای محلول‌های با $1 < Be < 10$ میزان درگیری زنجیرها در حدی می‌باشد که امکان تشکیل جت سیال از قطره در نوک سوزن در فرآیند الکترورسی وجود دارد و با کار بر روی این محدوده می‌توان نانوالیافی با ریخت‌شناسی‌های متفاوت تولید نمود، در حالی که برای محلول‌های با $Be > 10$ میزان گرانیوی محلول پلیمری به اندازه‌ای بالاست که میدان الکتریکی در فرآیند الکترورسی نمی‌تواند بر نیروی ویسکوالاستیک محلول پلیمری غلبه کند و در نتیجه جت تشکیل نمی‌شود [۹].

تاکنون گزارش‌های گوناگونی در مورد تاثیرگذاری خواص محلول ریسندگی و عدد بری بر ریخت‌شناسی نانوالیاف الکترورسی، پلیمرهایی نظیر پلی (اکریلونیتریل)، پلی(متیل متاکریلات) و پلی اتیلن اکساید انجام شده است، ولی هیچ‌گونه پژوهش جامعی روی پلی(وینیل الکل) انجام نشده است. البته، در سال‌های اخیر نانوالیاف الکترورسی شده پلی (وینیل الکل) از لحاظ عوامل تولیدی نظیر وزن مولکولی پلیمر، غلظت محلول، نوع حلال، اسیدیته محلول و افزودنی‌ها به گونه پراکنده مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۵]. با توجه به این موضوع، در این پژوهش تاثیر غلظت محلول پلیمری برای تولید نانوالیاف پلی(وینیل الکل) با ساختارهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. از این رو، از پلیمر مذکور محلول‌های پلیمری با غلظت‌های گوناگون در آب مقطر تهیه و پس از الکترورسی آن‌ها، ساختارشان به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده است و در نهایت، محدوده غلظت محلول پلیمری و نیز عدد بری برای تولید نانوالیاف با ساختارهای متفاوت انتخاب گردیده است.

حدی پایین‌تر باشد امکان تولید نانوالیاف وجود ندارد و عملیات الکترواسپری انجام می‌گیرد و نیز اگر غلظت پلیمر از یک حدی بیشتر باشد، قطر الیاف در حدود چند میکرون خواهد بود. بسیاری از آزمایش‌ها و بررسی‌های نظری نشان می‌دهند که قطر نانوالیاف (d) با غلظت محلول پلیمری (C) دارای رابطه‌ای به صورت رابطه ۱ می‌باشد [۱۵].

$$d \propto C^\alpha \quad (1)$$

که مقدار α (به طور عمومی بزرگ‌تر از یک) برای محلول‌های پلیمری گوناگون متفاوت می‌باشد. رابطه بین قطر نانوالیاف و غلظت پلیمر تا حد زیادی به ویژگی‌های پلیمر نظیر ساختار، وزن مولکولی و برهمکنش بین مولکولی در محلول پلیمری (پلیمر- پلیمر، پلیمر- حلال و حلال- حلال) وابسته است و برقراری یک رابطه عمومی که در همه سامانه‌های پلیمر- حلال در فرآیند الکترورسی صدق کند، ناممکن است. با توجه به رابطه ۱ به طور کامل مشخص می‌باشد که قطر نانوالیاف تا حد زیادی وابسته به غلظت محلول می‌باشد. از این رو، تعیین غلظت‌های مناسب برای تولید نانوالیاف به وسیله فرآیند الکترورسی برای کاربردهای گوناگون بسیار مهم می‌باشد. یکی از روش‌های مناسب برای تعیین غلظت‌های مناسب برای فرآیند الکترورسی استفاده از عدد بدون بعد بری (Berry)، مطابق رابطه ۲ می‌باشد [۱۶].

$$Be = [\eta].C \quad (2)$$

که در آن $[\eta]$ ، گرانیوی ذاتی پلیمر می‌باشد که ارتباط بین گرانیوی ذاتی با وزن مولکولی پلیمر (M) به وسیله رابطه ۳ بیان می‌شود [۱۵].

$$[\eta] = k.M^a \quad (3)$$

مقادیر k و a ثوابت پلیمرها در یک حلال مشخص و دمای ثابت می‌باشند. با محاسبه عدد بری برای هر غلظت از محلول پلیمری می‌توان محدوده مناسب غلظت برای تولید نانوالیاف از یک پلیمر خاص در حلال مشخص و دمای ثابت را بدست آورد. همچنین از طرف دیگر نیز، $c^* \approx 1/[\eta]$ می‌باشد که c^* نشان دهنده غلظت بحرانی است و به متوسط وزن مولکولی پلیمر، دما و نوع حلال بستگی دارد. در محلول‌های رقیق که در آن‌ها $c < c^*$ می‌باشد، زنجیرهای پلیمری از هم فاصله داشته و اتصالی

مواد و روش پژوهش

پودر پلی (وینیل الکل) (PVA) با میانگین وزن مولکولی 72000 g/mol و درجه هیدرولیز بالاتر از ۹۸٪ تهیه شده از شرکت Merck به عنوان پلیمر و از آب مقطر به عنوان حلال در تولید نانوالیاف استفاده شده است. محلول‌های پلیمری با غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ (w/w%) با افزودن مقدار لازم از پودر آن به ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر و قرار دادن آن‌ها بر روی همزن مغناطیسی برای مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شدند.

نمایی از دستگاه الکترونیسی مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تولید نانوالیاف، محلول‌های پلیمری تهیه شده با غلظت‌های ذکر شده مورد فرآیند الکترونیسی در ولتاژ اعمالی ۱۵kV، فاصله نوک سوزن تا جمع کننده ۱۸cm و نرخ تغذیه 0.25 ml/h با استفاده از سوزن ۲۲G (قطر خارجی: 0.7 mm و طول: 34 mm) قرار گرفتند. همچنین، فرآیند الکترونیسی در دمای $25 \pm 5^\circ \text{C}$ و رطوبت نسبی ۳۵-۳۰٪ انجام گرفته است (شکل ۱).

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL-30 ساخت شرکت Philips کشور هلند برای بررسی ساختار نانوالیاف تولیدی استفاده و برای اندازه‌گیری قطر نانوالیاف از نرم افزار Image J استفاده شده است. برای بدست آوردن قطر نانوالیاف از تصاویر با بزرگنمایی $10000 \times$ از لایه نانوالیاف، قطر ۱۰۰ لیف گوناگون اندازه‌گیری و با استفاده از آن میانگین (d)، انحراف معیار (Std) و ضریب تغییرات (CV%) محاسبه شد و مقایسه میانگین‌ها با تحلیل واریانس و نیز آزمون شفه در سطح اطمینان ۹۵٪ به منظور بررسی تغییرات معنادار قطر نانوالیاف با تغییر غلظت محلول پلیمری به کمک نرم افزار SPSS نسخه ۱۷ انجام گرفت. همچنین به منظور برآزش منحنی بین مقادیر قطر نانوالیاف و غلظت محلول از نرم‌افزار Matlab استفاده شده است.

نتایج و بحث

در مطالعات مربوط به عملیات الکترواسپری، غلظت محلول نقش قابل ملاحظه‌ای در اندازه ذرات تولیدی دارد.

در عملیات الکترونیسی اگر غلظت محلول خیلی پایین باشد به جای الکترونیسی عملیات الکترواسپری و به جای نانوالیاف، نانوذرات تشکیل می‌شوند. اگر غلظت محلول خیلی بالا باشد، به علت افزایش گرانیوی محلول داخل سرنگ نمی‌تواند به راحتی حرکت کند. بنابراین، تعیین محدوده مناسب غلظت برای الکترونیسی ضروری است.

در غلظت‌های کمتر از ۴w/w% پلی(وینیل الکل) در آب مقطر به دلیل گرانیوی بسیار پایین محلول امکان الکترونیسی محلول‌های پلیمری وجود نداشت و مخروط تیلور بر روی نوک سوزن ایجاد نمی‌شد. از این رو، در شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف پلی(وینیل الکل) در غلظت ۴w/w% با بزرگنمایی‌های گوناگون و نیز توزیع قطری آن‌ها نشان داده شده است. همان گونه که مشخص است در این غلظت گرانیوی محلول بسیار پایین‌تر از آن حدی می‌باشد که توانایی تولید نانوالیاف بدون نقص نماید و از سوی دیگر، به دلیل مقدار بسیار زیاد آب به عنوان حلال در آن و در نتیجه، میزان بار انباشته بسیار در جت سیال سبب شاخه‌ای شدن آن و در نتیجه تولید نانوالیاف شاخه‌ای شده است. همچنین، میانگین قطر نانوالیاف در حدود ۹۳ نانومتر بوده که دارای ضریب تغییرات ۲۴/۷۳٪ می‌باشد که بسیار بالا بوده و نشان دهنده نایکنواختی قطر در نانوالیاف تولیدی است. تولید نانوالیاف شاخه‌ای از پلیمرهایی نظیر پلی‌استایرن (PS) در دی متیل فرم آمید (DMF)، پلی(اتر ایمید) (PEI) در هگزا فلئوئوروپروپانول (HFP) و نیز پلی(هیدروکسی اتیل متاآکریلات) (HEMA) در مخلوط اتانول/اسید فرمیک (با نسبت: ۵۰/۵۰) شده است [۱۸].

در شکل ۳ تصاویر SEM و نیز توزیع قطری نانوالیاف تولیدی در غلظت‌های ۶ و ۸ درصد وزنی نشان داده شده است. همان گونه که مشخص است، با افزایش غلظت محلول به مقدار ۶w/w% امکان تولید نانوالیاف مداوم و مطلوب از محلول پلیمری فراهم می‌شود و متوسط قطر نانوالیاف در این شرایط به مقدار ۲۰۱ نانومتر افزایش یافته و نیز ضریب تغییرات آن نیز به ۸/۳۴٪ رسیده که نشان از تولید الیاف با ساختار یکنواخت دارد. همچنین، با افزایش بیشتر غلظت محلول به ۸ درصد وزنی

نیروی ویسکوالاستیک در فرآیند الکترورسی و در نتیجه، افزایش قطر نانوالیاف تولیدی می‌گردد.

برای بیان مکانیزم تاثیرگذاری غلظت محلول بر روی قطر نانوالیاف باید به تبیین غلظت همپوشانی پرداخت. غلظت همپوشانی (C^*) یکی از مهم‌ترین پارامترهای محلول‌های پلیمری می‌باشد که به میانگین وزن مولکولی پلیمر، دما و نوع حلال بستگی دارد. می‌توان غلظت همپوشانی را از رابطه ۵ بدست آورد [۱۵]:

$$C^* = \frac{3M}{4\pi R_g^3 N_A} \quad (۵)$$

که در این رابطه، M نشان‌دهنده وزن مولکولی پلیمر، R_g شعاع ژیراسیون و N_A عدد آووگادرو می‌باشد. البته، محاسبه غلظت همپوشانی با استفاده از این رابطه مشکل می‌باشد. Taex و همکاران [۱۹] با مطالعات گسترده بر روی پلیمر PVA با وزن‌های مولکولی گوناگون، برای این پلیمر با میانگین وزن مولکولی در محدوده ۶۹۰۰۰-۶۹۰۰۰۰ g/mol، رابطه ۳ را به شکل رابطه ۴ بیان کردند.

$$[\eta] = 6.51 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.628} \quad (۴)$$

از این رو، برای پلی(وینیل الکل) مصرفی در این پژوهش با میانگین وزن مولکولی ۷۲۰۰۰ g/mol مقدار گرانیوی ذاتی برابر با ۰/۷۳۱۱ خواهد بود. بنابراین، با توجه به این مقدار می‌توان با استفاده از رابطه $C^* \approx \frac{1}{[\eta]}$ می‌توان غلظت همپوشانی را محاسبه نمود. بنابراین، می‌توان بیان کرد که غلظت همپوشانی برای پلیمر مصرفی در حدود ۱/۳۷ درصد وزنی می‌باشد. محلول‌های پلیمری با توجه به محدوده غلظت، به چهار دسته عمده تقسیم می‌شوند [۱۵]:

- محلول رقیق
- محلول نیمه رقیق
- محلول غلیظ
- محلول خیلی غلیظ

در محلول‌های رقیق، زنجیرهای پلیمر به صورت مستقل و جدا از هم بوده و آزادانه در حرکت‌اند از این رو، طی فرآیند الکترورسی فقط قطرات پلیمری روی جمع‌کننده ایجاد می‌شود. با افزایش غلظت محلول در

به دلیل افزایش گرانیوی محلول به میزان کافی، امکان تولید یک جت پایدار از قطره تولیدی در نوک سوزن امکان‌پذیر و از این روی نانوالیاف تولیدی در این حالت نیز ظریف و بدون هر گونه نقص ساختاری می‌باشند. همچنین، در غلظت ۸ درصد نیز متوسط قطر الیاف به ۳۱۳ نانومتر افزایش یافته که به خاطر افزایش گرانیوی محلول پلیمری می‌باشد. البته میزان تغییرات قطر نانوالیاف در این غلظت (۸/۶۱٪) نیز مشابه غلظت ۶ درصد وزنی بوده که نشان‌دهنده یکنواختی قطر نانوالیاف در غلظت ۸ درصد وزنی می‌باشد.

در شکل ۴ تصویر SEM و توزیع قطری نانوالیاف پلی(وینیل الکل) در غلظت ۱۰ درصد وزنی نشان داده شده است. با توجه به شکل به طور کامل مشخص است که الیاف تولیدی در این غلظت دارای ساختار مسطح بوده و ظاهر آن‌ها از حالت یکنواخت به نانوالیاف مسطح تبدیل شده و میانگین قطر نانوالیاف در این حالت به ۴۹۷ نانومتر با ضریب تغییرات ۲۸/۹۱٪ رسیده است. همچنین در شکل ۵ تصاویر SEM از نانوالیاف پلی(وینیل الکل) در غلظت ۱۲ درصد وزنی با بزرگنمایی گوناگون به همراه توزیع قطری نانوالیاف تولیدی نشان داده شده است. با توجه به تصاویر نانوالیاف تولیدی به صورت کامل مسطح بوده و متوسط قطر آن‌ها نیز به ۸۱۴ نانومتر با ضریب تغییرات ۱۹/۳۴٪ رسیده است. دلیل تولید نانوالیاف مسطح در غلظت‌های بالاتر محلول پلیمری به دلیل عدم تبخیر کامل حلال در فاصله بین نوک نازل تا جمع‌کننده به دلیل قطر بالای جت سیال می‌باشد. تولید نانوالیاف مسطح از PS در DMF و نیز PEI در HFP و نیز HEMA در مخلوط اتانول/اسید فرمیک (با نسبت: ۵۰/۵۰) شده است [۱۸].

تحلیل واریانس و آزمون شفه از مقادیر قطر نانوالیاف پلی(وینیل الکل) تولیدی در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان‌دهنده معنادار بودن افزایش غلظت محلول در تمام سطوح مورد بررسی بر روی قطر نانوالیاف بود. با توجه به این موضوع به گونه کامل مشخص می‌باشد که افزایش غلظت محلول PVA سبب افزایش قطر نانوالیاف به شکل بسیار محسوسی می‌شود و دلیل آن نیز به خاطر افزایش گرانیوی محلول پلیمری است که در واقع، موجب افزایش

دیگر استفاده نمود و فقط می‌توان آن را برای پلیمر یاد شده در شرایط ویژه بکار برد.

برای محاسبه عدد پری در هر غلظت محلول با توجه به رابطه ۲ نیاز به گرانیروی ذاتی می‌باشد که به وسیله رابطه ۳ محاسبه می‌گردد. در شکل ۷ مقادیر عدد پری، قطر نانوالیاف و کیفیت ریسندگی نانوالیاف پلی(وینیل الکل) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر درج شده در شکل ۷ می‌توان بیان کرد که در $Be < 2/5$ یعنی غلظت‌های کمتر از $4w/w\%$ ، به دلیل گرانیروی بسیار پایین محلول، فقط قطرات ریز پلیمری در فرآیند الکترورسی شکل می‌گیرند و برای $4 < Be < 2/5$ طی فرآیند الکترورسی نانوالیاف شاخه‌دار و نیز در $4 < Be < 7$ نانوالیاف مداوم و با شرایط بسیار مطلوب تولید می‌شوند و همچنین، برای $9 < Be < 7$ نانوالیاف تولیدی به صورت مسطح خواهند بود و در نهایت، در $Be > 9$ به دلیل گرانیروی بسیار بالای محلول امکان الکترورسی محلول‌ها در شرایط کاری یاد شده امکان‌پذیر نمی‌باشد.

محدوده عدد پری در تولید نانوالیاف پلیمری به صورت مداوم و یکنواخت به صورت گوناگونی برای پلیمرهای متفاوت گزارش شده است. برای مثال، Gupta و همکاران [۱۵] محدوده بحرانی $4 < Be < 10$ را برای تولید نانوالیاف مداوم از پلی(متیل متآکریلات) (PMMA) در حلال DMF بیان نموده‌اند. در کار دیگری نیز برای PAN در حلال DMF محدوده $3/5 < Be < 7/5$ گزارش شده است [۱۶]. البته، برخی از پژوهشگران نیز به جای بیان محدوده برای عدد پری در تولید نانوالیاف، بالاتر بودن عدد پری از یک مقدار را برای پلیمرهای خاصی گزارش نموده‌اند که از آن جمله می‌توان به پژوهش‌های Casper و همکاران [۲۳] که عدد بحرانی ۱۳ برای تولید نانوالیاف مداوم از PS در حلال تتراهیدروفوران (THF)، و نیز Hsu و Shivkumar [۲۴] که عدد بحرانی ۴/۵ را برای پلی(ε-کاپرولاکتون) (PCL) در کلروفرم را گزارش نموده‌اند، اشاره کرد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، محلول‌های پلی (وینیل الکل) در آب با غلظت‌های گوناگون برای تولید نانوالیاف مورد فرآیند

محلول‌های نیمه‌رقیق، زنجیرهای پلیمری به تدریج هم‌پوشانی کرده و بین آن‌ها برهمکنش برقرار می‌شود و طی فرآیند الکترورسی رشته‌هایی نیز دیده می‌شود. محلول پلیمری در غلظت هم‌پوشانی تقریباً با غلظت زنجیر پلیمر در حجم معادل خود برابر است. با افزایش بیش‌تر غلظت در محلول‌های غلیظ بر همکنش بین زنجیرها بیش‌تر شده تا این‌که نانوالیاف با ساختار یکنواخت شکل می‌گیرند و با افزایش بیش‌تر غلظت در محلول‌های خیلی غلیظ الیاف با قطر بالا و نیز نانوالیاف مسطح شکل می‌گیرند.

با توجه به این‌که مهم‌ترین عامل تأثیرگذار بر قطر نانوالیاف پلیمری در فرآیند الکترورسی، غلظت محلول پلیمری است و با آن رابطه توانی دارد، از این رو، از قانون توانی برای برازش منحنی بین قطر نانوالیاف و محلول پلیمری استفاده شده است که نتایج مربوط به آن در شکل ۶ نشان داده شده است. رابطه توانی بین قطر نانوالیاف پلی (وینیل الکل) و غلظت آن به صورت $d = 3.39C^{2.20}$ و با ثابت برازش ۰/۹۹۱ می‌باشد. البته، باید توجه داشت که این رابطه برای پلی (وینیل الکل) در شرایط فرآیندی و وزن مولکولی ذکر شده، صادق است و یک رابطه کلی نمی‌باشد.

رابطه توانی بین میانگین قطر نانوالیاف پلی (وینیل الکل) با غلظت آن هم اکنون دارای توان ۲/۲۰ می‌باشد که این مقدار توانی برای پلیمرهای متفاوت در فرآیند الکترورسی به صورت گوناگونی گزارش شده است. He و همکاران [۲۰] برای پلی آکریلونیتریل (PAN) در حلال DMF رابطه توانی به شکل $d \propto C$ را گزارش نموده‌اند. همچنین، Demir و همکاران [۲۱] برای پلی‌یورتان (PU) در حلال DMF و نیز McKee و همکاران [۲۲] برای پلی (اتیلن ترفتالات-co-اتیلن ایزوفتالات) در مخلوط کلروفرم/DMF (با نسبت: ۷۰/۳۰) رابطه توانی $d \propto C^3$ را بیان کرده‌اند. با توجه به روابط بدست آمده به وسیله پژوهشگران گوناگون و نیز کار انجام شده، مشخص است که ثابت‌های رابطه توانی وابسته به نوع پلیمر، غلظت‌های محلول مورد بررسی، نوع حلال و شرایط فرآیندی الکترورسی می‌باشد و از این رو، از یک رابطه توانی بدست‌آمده برای یک پلیمر نمی‌توان برای پلیمرهای

گونه‌ای که رابطه توانی بین قطر نانوالیاف پلی(وینیل الکل) و غلظت محلول به شکل $d=3.39C^{2.20}$ با $R^2=0.991$ بدست آمد که در آن d بر حسب نانومتر و C بر حسب درصد وزنی می‌باشد. الکترورسی محلول‌های پلیمری با عدد بری در محدوده ۴-۲/۵ نانوالیاف شاخه‌ای را ایجاد کردند. همچنین، محلول‌های پلیمری با عدد بری ۷-۴ منجر به تولید نانوالیاف مداوم و یکنواخت شدند و در نهایت، در محدوده ۹-۷ نانوالیاف مسطح روی جمع کننده شکل گرفتند.

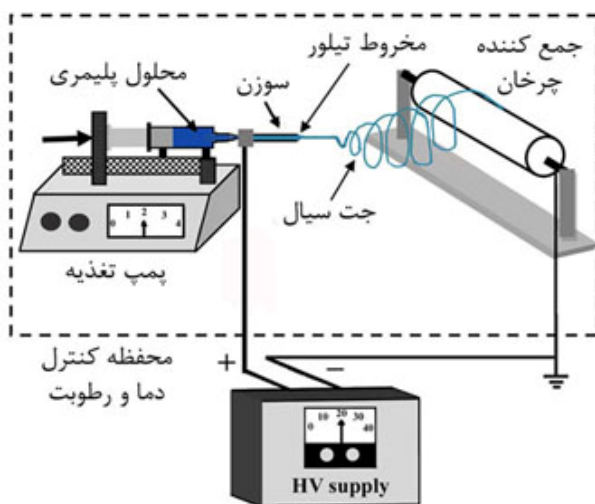
الکترورسی قرار گرفتند. نتایج نشان‌دهنده تاثیر قابل ملاحظه غلظت محلول پلیمری بر قطر و ساختار نانوالیاف تولیدی می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM با افزایش غلظت محلول پلی (وینیل الکل)، میانگین قطر نانوالیاف افزایش می‌یابد به گونه‌ای که میانگین قطر نانوالیاف از مقدار 23 ± 93 نانومتر برای محلول $4\% w/w$ به 157 ± 814 نانومتر برای محلول $12\% w/w$ می‌رسد. همچنین، بررسی‌های آماری با استفاده از نرم افزار SPSS نشان‌دهنده تاثیر بسیار زیاد غلظت محلول پلیمری بر ساختار نانوالیاف در تمام سطوح مورد بررسی بودند، به

References

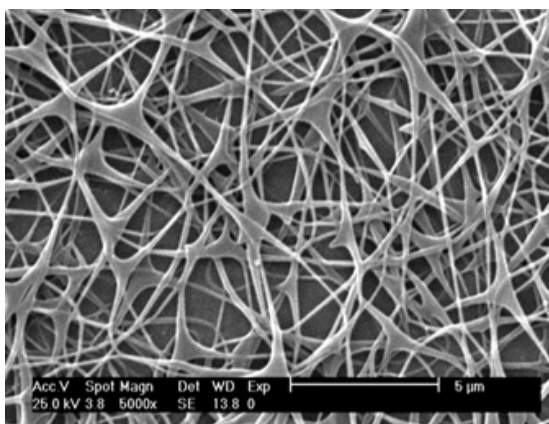
- 1- J.S. Lee, K.H. Choi, H.D. Ghim, S.S. Kim, D.H. Chun, H.Y. Kim and W.S. Lyoo, "Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning", Journal of Applied Polymer Science, Vol 93, pp 1638–1646, 2004.
- 2- P. Taepaiboon, U. Rungsardthong and P. Supaphol, "Drug-loaded electrospun mats of poly(vinyl alcohol) fibres and their release characteristics of four model drugs", Nanotechnology., Vol. 17, pp 2317–2329, 2006.
- 3- C.H. He and J. Gong, "The preparation of PVA–Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol", Polymer Degradation Stabilized, Vol. 81, pp 117–124, 2003.
- ۴- آ. سزاوار، س. م. زبرجد و س.ع. سجادی، "تاثیر نیرو و نانوذرات آلومینا بر مکانیزم‌های ایجاد آسیب ناشی از خراش نانوکامپوزیت زمینه پلی متیل متاکریلات"، مجله مواد نوین، جلد ۲ شماره ۳، ص ۳۹-۵۰، بهار ۱۳۹۱.
- 5- M. Naebe, T. Lin, W. Tian, L. Dai, X. Wang, "Effects of MWNT nanofillers on structures and properties of PVA electrospun nanofibres", Nanotechnology., Vol. 18, pp 1-8, 2007.
- 6- K. Nasouri, H. Bahrambeygi, A. Rabbi, A.M. Shoushtari and A. Kafrou, "Modeling and optimization of electrospun PAN nanofiber diameter using response surface methodology and artificial neural networks", Applied Polymer Science, Vol. 126, pp 127-135, 2012.
- 7- N. Sabetzadeh, H. Bahrambeygi, A. Rabbi and K. Nasouri, "Thermal conductivity of polyacrylonitrile nanofibres web in various nanofibres diameter and surface densities", Micro & Nano Letter, Vol. 7, pp 662-666, 2012.
- 8- H. Bahrambeygi, N. Sabetzadeh, A. Rabbi, K. Nasouri, A.M. Shoushtari and M.R. Babaei, "Nanofibers (PU and PAN) and nanoparticles (Nanoclay and MWNTs) simultaneous effects on polyurethane foam sound absorption", Journal of Polymer Research, Vol. 20, pp 74-84, 2013.
- 9- B. Ding, H.Y. Kim, S.C. Lee, D.R. Lee and K.J. Choi, "Preparation and characterization of nanoscaled poly(vinyl alcohol) fibers via electrospinning", Fiber and Polymers, Vol. 3, pp 73-79, 2002.
- 10- M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner and J.H. Wendorff, "Nanostructured fibers via electrospinning", Advnced Material, Vol. 13, pp 70-72, 2001.
- 11- K. Nasouri, A.M. Shoushtari, A. Kafrou, H. Bahrambeygi and A. Rabbi, "Single-wall carbon nanotubes dispersion behavior and Its effects on the morphological and mechanical properties of the electrospun nanofibers", Polymer Composites, Vol. 33, pp 1951-1959, 2012.
- 12- A. Rabbi, K. Nasouri, H. Bahrambeygi, A.M. Shoushtari and M.R. Babaei, "RSM and ANN approach for modeling and optimizing electrospun polyurethane nanofibers morphology", Fibers and Polymers, Vol. 13, pp 1007-1014, 2012.

- 13- S.M. Saeed, M. Zandi and H. Mirzadeh, "Effect of solution surface tension on morphology of PLGA and gelatin electrospun fibers", *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 25, pp 3-10, 2012.
- 14- M. Rostamloo, M. Nouri and J. Mokhtari, "Effect of nanoclay on the electrospinning of poly(ϵ -caprolactone)", *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 24, pp 231-240, 2011.
- 15- P. Gupta, C. Elkins, T.E. Long and G.L. Wilkes, "Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent", *Polymer*, Vol. 46, pp 4799-4810, 2005.
- 16- K. Nasouri, A.M. Shoushtari and A. Kafilou, "Investigation of polyacrylonitrile electrospun nanofibres morphology as a function of polymer concentration, viscosity and berry number", *Micro & Nano Letters*, Vol. 7, pp 423-426, 2012.
- 17- P. Supaphol and S. Chuangchote, "On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: A revisit", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, pp969-978, 2008.
- 18- S. Koombhonges, W. Liu and D.H. Reneker, "Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning", *Journal of Polymer Science and Polymer Physics*, Vol. 39, pp 2598-2606, 2001.
- 19- J.C.J.F. Tacx, H.M. Schoffeleers, A.G.M. Brands and L. Teuwen, "Dissolution behavior and solution properties of polyvinylalcohol as determined by viscometry and light scattering in DMSO, ethyleneglycol and water", *Polymer*, Vol. 41, pp 947-957, 2000.
- 20- J.H. He, Y.Q. Wan and J.Y. Yu, "Effect of concentration on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers", *Fibers and Polymers*, Vol. 9, pp 140-142, 2008.
- 21- M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor and B. Erman, "Electrospinning of polyurethane fibers", *Polymer*, Vol. 43, pp 3303-3309, 2002.
- 22- M.G. McKee, G.L. Wilkes, R.H. Colby and T.E. Long, "Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters", *Macromolecules*, Vol. 37, pp 1760-1767, 2004.
- 23- C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase and J.F. Rabolt, "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process", *Macromolecules*, Vol. 37, pp 573-578, 2004.
- 24- C.M. Hsu and S. Shivkumar, "Nano-sized beads and porous fiber constructs of poly(ϵ -caprolactone) produced by electrospinning", *Journal of Material Science*, Vol. 39, pp 3003-3013, 2004.

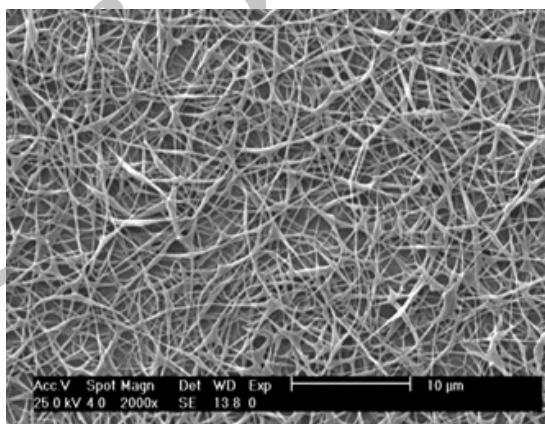
پیوست‌ها



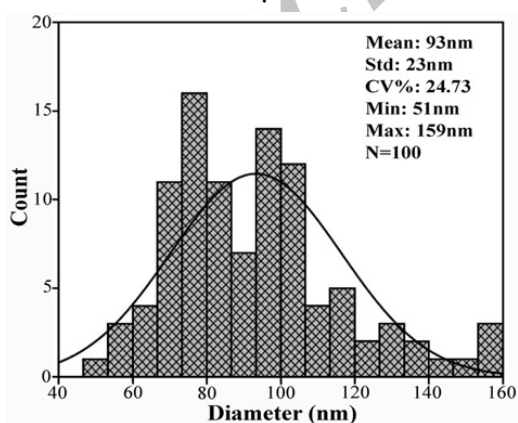
شکل ۱- طرح کلی دستگاه الکترورسی مورد استفاده



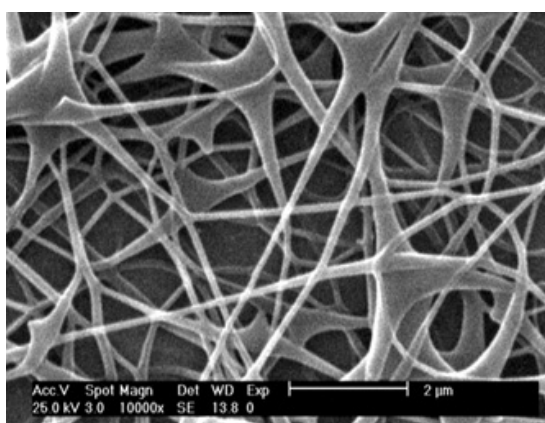
(ب)



(الف)

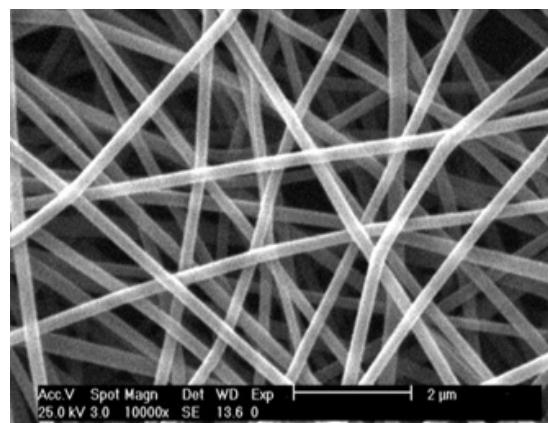
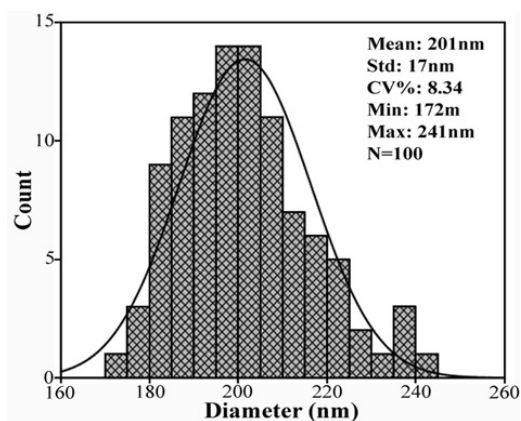


(د)

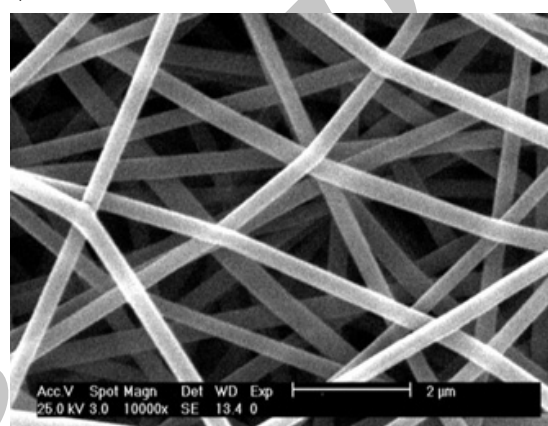
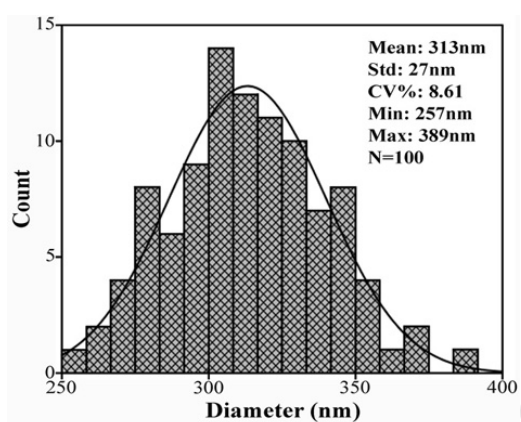


(ج)

شکل ۲- الف، ب و ج، تصاویر SEM نانوالیاف پلی(وینیل الکل) شاخه دار در غلظت ۴w/w% و (د) توزیع قطری نانوالیاف شاخه دار

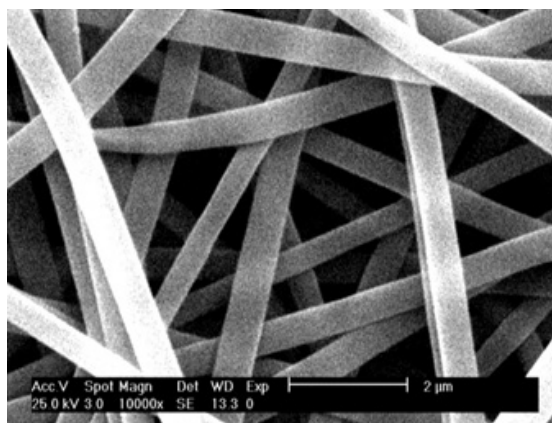


(الف)

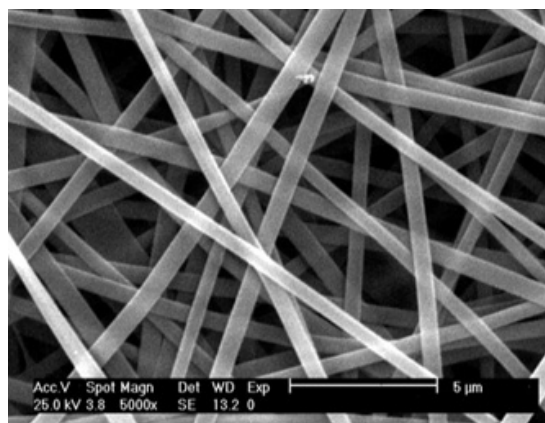


(ب)

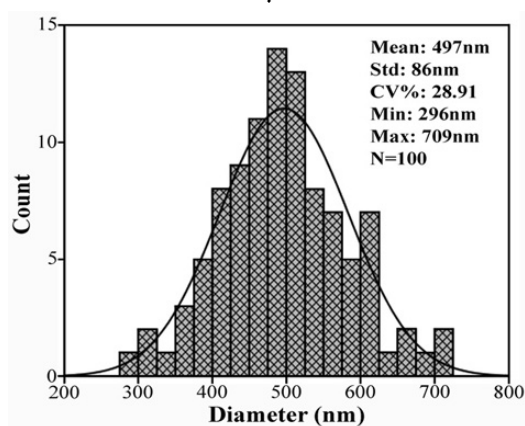
شکل ۳- تصاویر SEM (سمت راست) و توزیع قطری (سمت چپ) مربوط به نانوالیاف پلی(وینیل الکل) یکنواخت در غلظت‌های: (الف) ۶w/w% و (ب) ۸w/w%



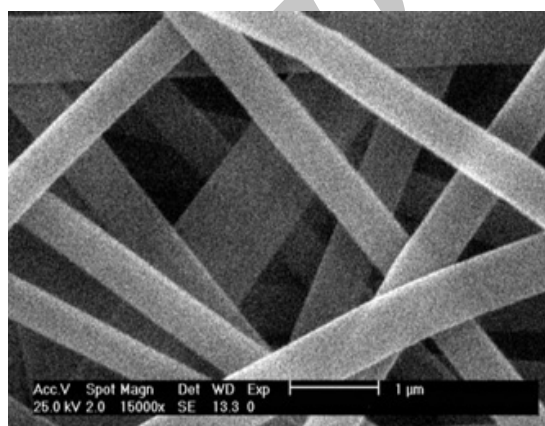
(ب)



(الف)



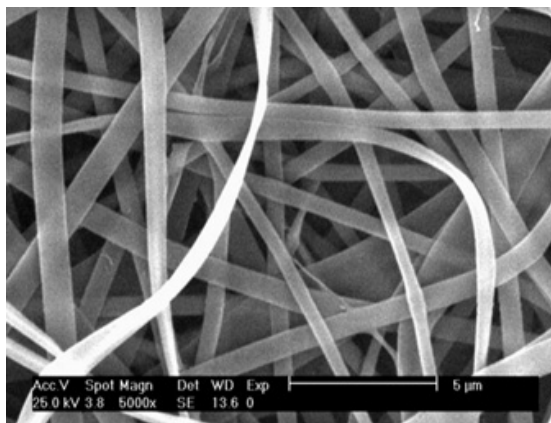
(د)



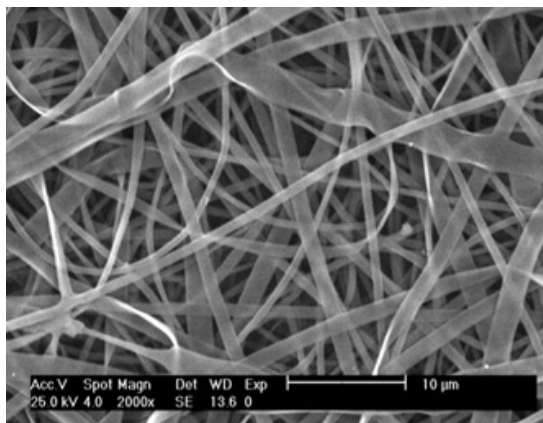
(ج)

شکل ۴- الف، ب و ج، تصاویر SEM نانوالیاف پلی(وینیل الکل) مسطح در غلظت ۱۰w/w% و (د) توزیع قطری نانوالیاف مسطح

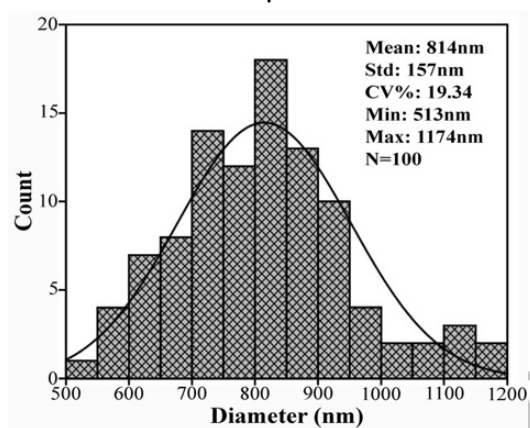
Archive



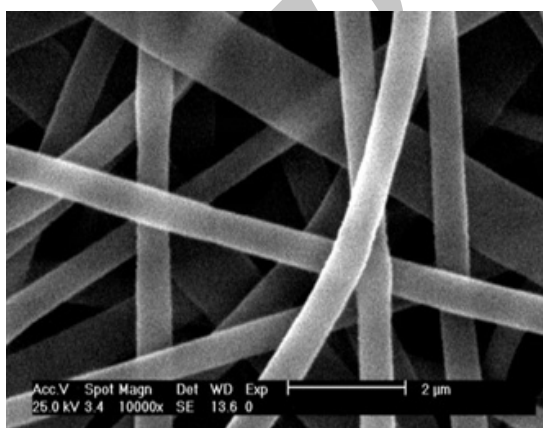
(ب)



(الف)

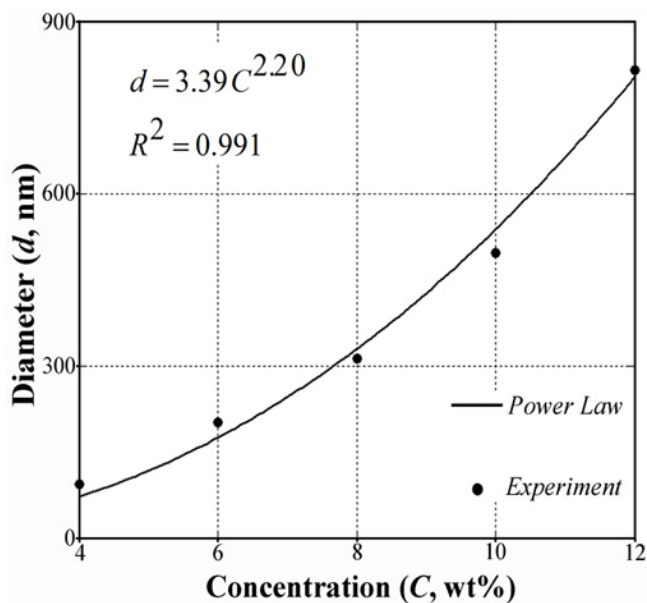


(د)

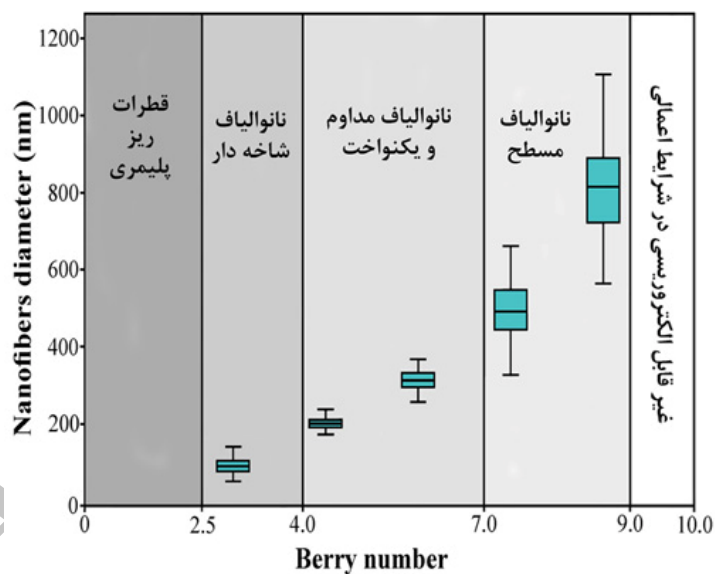


(ج)

شکل ۵- الف، ب و ج، تصاویر SEM نانوالیاف پلی(وینیل الکل) مسطح در غلظت ۱۲w/w% با بزرگنمایی‌های داده شده و (د) توزیع قطری نانوالیاف مسطح



شکل ۶- رابطه توانی بین متوسط قطر نانوالیاف پلی(وینیل الکل) با غلظت محلول



شکل ۷- محدوده عدد بری برای تولید نانوالیاف پلی(وینیل الکل) با ساختارهای گوناگون

Archive of SID