

Electrospinning of Nano-Porous Cellulose Acetate Fibers Under Humidified Atmosphere

Hamid Fattahi Juybari and Mohammad Karimi*

Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 13 April 2015, accepted: 4 August 2015

ABSTRACT

Electrospinning as a simple method was used to produce cellulose acetate porous fibers. Motivation for production of fibers with small diameter in the submicron and nano scales was to achieve the material with a large surface area with porosity formation in the structure of electrospun fibers. In this study, porous cellulose acetate (CA) fibers were produced by electrospinning process from solution of CA/acetone/water. The porosity of the fiber was controlled by adjustment of the temperature and humidity of electrospinning chamber. Scanning electron microscopy (SEM) and densitometry were employed to evaluate the morphology and porosity of the samples. The results showed that the morphology and porosity of cellulose acetate fibers depend on the polymer solution concentration and relative humidity of electrospinning atmosphere. Cellulose acetate fibers were electrospun best at the concentrations of 12 to 18 wt% and relative humidity range of 40 to 80%. The highest porosity was obtained at the relative humidity of 80% and concentration of 15 wt%. In addition, by increasing the relative humidity of electrospinning environment and polymer concentration, the average diameter of the fibers was increased. With increasing the polymer concentration, there was less likelihood in thermodynamic instability and phase separation. In contrast, increases in relative humidity led to diffusion of more water into the electrospinning jet, giving rise to phase separation. Our observations revealed that the skin of fibers was formed at the earlier stage of the process and prevented the stretch in electrospinning jet.

Keywords:

porous fibers,
cellulose acetate,
relative humidity,
concentration,
electrospinning

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

الکتروریسی الیاف نانومتخلخل سلولوز استات در جو مرطوب

حمید فتاحی جویباری، محمد کریمی*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۱۳۹۴/۱/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۱۳

چکیده

الکتروریسی به عنوان فنی ساده و ارزان، برای تولید نانوالیاف متخلخل سلولوز استات به کار گرفته شد. تولید الیاف ظریف در مقیاس کمتر از میکرون و نانومتر به دلیل افزایش سطح ویژه ماده کاربرد گسترده‌ای یافته است و با ایجاد تخلخل در الیاف، سطح ویژه آن افزایش شایان توجهی می‌یابد. در این پژوهش، الیاف متخلخل سلولوز استات از الکتروریسی محلول پلیمر در مخلوط استون-آب تولید شد. مقدار تخلخل در الیاف الکتروریسی شده با تنظیم شرایط دما و رطوبت اتاقک الکتروریسی کنترل شد. شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپی الکترونی پویشی ارزیابی و تخلخل آنها به روش چگالی‌سنجی معین شد. نتایج نشان داد، شکل‌شناسی و تخلخل الیاف سلولوز استات به غلظت محلول پلیمری و رطوبت نسبی در فرایند الکتروریسی وابسته است. براساس نتایج میکروسکوپی الکترونی پویشی، قابلیت الکتروریسی الیاف سلولوز استات در غلظت ۱۲٪ تا ۱۸٪ وزنی و رطوبت نسبی ۴۰٪ تا ۸۰٪ تأیید و مشخص شد، بیشترین مقدار تخلخل در رطوبت نسبی ۸۰٪ و غلظت ۱۵٪ وزنی به دست آمد. افزون بر این مشاهده شد، افزایش رطوبت نسبی و غلظت پلیمر در محلول سبب افزایش متوسط قطر الیاف می‌شود. در اثر افزایش غلظت محلول پلیمری احتمال وقوع جدایی فاز کاهش و با افزایش رطوبت نسبی این احتمال افزایش یافت. اما، برآیند آنها به گونه‌ای است که پوسته الیاف در ابتدای شکل‌گیری جت ریسندگی جامد می‌شود. بنابراین افزون بر افزایش احتمال جدایی فاز و ایجاد بزرگ‌حفره‌ها درون جت، نازک‌تر شدن جت ریسندگی در حد فاصل نازل تا جمع‌کننده نیز به‌کندی انجام می‌شود. به‌طورکلی، تولید الیاف متخلخل از پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر، سلولوز استات می‌تواند به‌عنوان روشی امیدبخش برای ساخت داربست‌های پزشکی مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی

الیاف متخلخل،
سلولوز استات،
رطوبت نسبی،
غلظت،
الکتروریسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mkarimi@aut.ac.ir

مقدمه

الکتروریسی فنی ساده و ارزان برای تولید نانوالیاف پلیمری است. حرکت شلاقی و سریع جت محلول پلیمری در فرایند الکتروریسی سبب تشکیل الیاف با قطر بسیار کمتر از روش‌های معمول تولید الیاف می‌شود [۴-۱]. خواص ذاتی الیاف با قطر کمتر از میکرون و نانومتر، سطح ویژه زیاد آن است، به نحوی که می‌توان این خواص را با ایجاد تخلخل درون الیاف به مقدار زیادی بهبود بخشید [۶، ۵]. از جنبه علمی و کاربردی به الیاف الکتروریسی شده متخلخل توجه زیادی شده است و در زمینه‌های زیادی از قبیل تصفیه پساب [۷، ۸]، ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیومی [۹-۱۲]، مهندسی بافت و کنترل رهاسازی دارو [۱۳-۱۵]، کاتالیزور [۱۶] و حسگر [۱۷] استفاده می‌شوند. بنابراین، پژوهشگران تلاش زیادی کردند تا بتوانند افزون بر تولید الیاف با الکتروریسی، تخلخل مناسبی را در الیاف نهایی ایجاد کنند.

تخلخل در الیاف پلیمری الکتروریسی شده به سه شکل تخلخل سطحی [۱۸]، داخلی [۱۹] و سطحی و داخلی [۲۰، ۲۱] است. سازوکارهای مختلفی برای ایجاد تخلخل در الیاف الکتروریسی شده وجود دارد، از جمله استفاده از حلال با فشار بخار زیاد که در اثر تبخیر سریع حلال، دمای سطحی الیاف کاهش یافته و در اثر چگال شدن بخار هوای محیط روی سطح الیاف، حکاکی سطحی یا به اصطلاح مجاری تنفسی (breath figure) شکل می‌گیرد. می‌توان اندازه و تعداد این منافذ را با مقدار بخار آب موجود کنترل کرد [۲۳، ۲۲، ۱۸]. از این روش، برای تشکیل تخلخل سطحی الیاف استفاده می‌شود. اما اگر مقدار رطوبت محیط زیاد باشد و سبب شود تا بخار آب به درون جت پلیمری نفوذ کند، محلول پلیمری از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار شده و سبب تشکیل فاز تهی از پلیمر در درون فاز غنی از پلیمر می‌شود. اگر فاز تهی از پلیمر در درون فاز غنی از پلیمر به یکدیگر متصل باشند، جدایی فاز از نوع تجزیه اسپینودال و اگر در حالت گسسته از یکدیگر باشند، جدایی فاز از نوع هسته‌گذاری و رشد است که به ترتیب تخلخل‌های پیوسته و تخلخل‌های ناپیوسته در الیاف را ایجاد می‌کنند. به این روش، جدایی فاز القای بخار گویند و کاربرد زیادی در تشکیل تخلخل در الیاف حین الکتروریسی دارد [۲۵-۲۲، ۱۹، ۸]. روش دیگری برای ایجاد تخلخل حین الکتروریسی، سردسازی تبخیری (evaporation cooling) جت پلیمری پیش از تبخیر کامل حلال و خشک شدن لیف است. در این روش، کاهش دما سبب ناپایداری محلول پلیمری می‌شود که پیامد آن جدایی فاز است [۲۷، ۲۶]. سازوکار دیگر جدایی فاز القای ضدحلال است که جت پلیمری پیش از خشک شدن وارد حمام ضدحلال می‌شود [۲۱] یا اینکه

مقدار مشخصی از ضدحلال به محلول اولیه اضافه می‌شود [۲۹، ۲۸]. روش‌های دمرحله‌ای هم وجود دارند که شامل افزودن یک جزء حاوی نانوذره [۳۰]، میکروذره [۳۱]، نمک [۳۲]، پلیمر امتزاج‌پذیر [۳۳] یا پلیمر امتزاج‌ناپذیر [۳۴] به محلول است. سپس، الکتروریسی محلول انجام شده و در نهایت طی عملیات بعدی این جزء حذف می‌شود. جزء حذف شده تخلخل در الیاف را برجای می‌گذارد. همچنین، می‌توان به کمک عملیات بعدی که با پخت گرمایی روی الیاف انجام می‌گیرد [۳۶، ۳۵، ۱۱] الیاف متخلخل ساخت.

سلولوز استات به‌عنوان مشتقی از سلولوز به‌راحتی در طبیعت تولید شده و زیست‌تخریب‌پذیر است [۳۷]. از این پلیمر در تولید فیلم، غشا و الیاف استفاده می‌شود و کاربردهای زیادی در غشاهای جداساز و کاربردهای پزشکی [۳۸] یافته است، زیرا پایداری مناسب در برابر آبکافت و نیز قیمت نسبتاً ارزانی دارد. پژوهشگران تلاش زیادی برای الکتروریسی سلولوز استات و انتخاب حلال مناسب برای آن انجام دادند [۴۴-۳۹]. تلاشی برای متخلخل‌سازی الیاف سلولوز استات در فرایند الکتروریسی انجام گرفت که استفاده از حلالی با فراریت زیاد است [۴۵]. جدایی فاز القای بخار به‌عنوان فنی مناسب و یک‌مرحله‌ای بیشترین کاربرد را در متخلخل‌سازی الیاف الکتروریسی شده دارد که در بیشتر پلیمرها از جمله پلی‌استیرن [۲۲، ۱۹، ۱۸]، پلی‌اترایمید [۲۴]، پلی‌متیل متاکریلات [۸] و پلی‌لاکتیک‌اسید [۲۵] استفاده شده است. در این پژوهش، از فرایند جدایی فاز القای بخار در فرایند الکتروریسی استفاده شد تا بتوان الیاف سلولوز استات متخلخل تولید کرد. برای این کار، از سامانه حلال-ضدحلال (استون-آب) با نسبت مناسب برای الکتروریسی استفاده شد که همراه با کنترل رطوبت نسبی محیط انجام می‌گیرد. حین الکتروریسی تمام مشخصه‌ها ثابت و فقط غلظت محلول از ۱۲٪ تا ۱۸٪ وزنی-وزنی و رطوبت نسبی از ۴۰٪ تا ۸۰٪ تغییر یافت تا بتوان روند تغییر تخلخل در الیاف سلولوز استات را معین کرد.

تجربی

مواد

برای تهیه محلول پلیمری الکتروریسی از پلیمر سلولوز استات (CA) با وزن مولکولی $30,000 \text{ g/mol}$ و مقدار $39/8\%$ وزنی استیل از شرکت Sigma-Aldrich استفاده شد. حلال استفاده شده استون (خلوص 99% و چگالی $0/79 \text{ g/cm}^3$) خریداری شده از شرکت Merck بود. آب مقطر به‌عنوان ضدحلال برای سلولوز استات استفاده

شده که شامل منبع تغذیه با ولتاژ زیاد و پمپ تزریق است. برای آماده‌سازی محلول پلیمری، پیش از هر کاری، سلولوز استات به مدت ۱۲ h در دمای 80°C درون گرم‌خانه خلأ قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. هر کدام از محلول‌ها، در دمای محیط آزمایشگاه به مدت ۶ h روی همزن قرار می‌گیرد تا محلولی کاملاً شفاف ساخته شود. پس از ایجاد محلول شفاف، مقدار معینی آب به محلول اضافه شد و اختلاط محلول به مدت ۱ h ادامه یافت. محلول پلیمری با غلظت‌های ۱۲، ۱۵ و ۱۸٪ (وزنی-وزنی) تهیه شد. هر کدام از غلظت‌ها، دارای ۱۰٪ آب است. الکترورسی در دمای 25°C و در سه رطوبت نسبی ۴۰، ۶۰ و ۸۰٪ تنظیم شد. پارامترهای دستگاهی در الکترورسی تمام محلول‌ها یکی بوده است. فاصله میان نازل تا صفحه جمع‌کننده ۱۵ cm، ولتاژ ۱۵ kV و سرعت تغذیه محلول پلیمری ۵ mL/h انتخاب شد.

تخلخل‌سنجی

اندازه‌گیری تخلخل درونی الیاف به روش حجم‌سنجی انجام شد. برای این اندازه‌گیری از یک حجم‌سنج ۱۰ mL استفاده شد که در دمای آزمایشگاه (25°C) با آب مقطر کالیبره شده است. الیاف الکترورسی‌شده، به مدت ۶ h در دمای 80°C درون گرم‌خانه خلأ نگه‌داری شد. سپس، الیاف داخل حجم‌سنج با پارافین مایع غوطه‌ور شد. بدین منظور از نیروی مکانیکی و فراصوت‌دهی کمک گرفته شده است تا پارافین به فضای میان الیاف نفوذ کند. بنابراین فرض شده است، هیچ فضای خالی میان الیاف وجود ندارد و تخلخل اندازه‌گیری شده، تخلخل درونی الیاف است. با داشتن چگالی واقعی ($1/31 \text{ g/cm}^3$) در 25°C و اندازه‌گیری چگالی ظاهری الیاف سلولوز استات با حجم‌سنج، درصد تخلخل در الیاف (porosity) از معادله (۱) به‌دست آمد:

$$\% \text{ porosity} = \frac{\rho_{CA} - \rho_f}{\rho_{CA}} \quad (1)$$

ρ_{CA} چگالی واقعی سلولوز استات و ρ_f چگالی وب الیاف تولید شده است.

میکروسکوپی الکترونی پوشی

شکل‌شناسی و قطر الیاف سلولوز استات با میکروسکوپ الکترونی پوشی نشر میدانی (FESEM) مدل S-4160 ساخت Hitachi بررسی شد. برای تهیه تصاویر FESEM از سطح مقطع الیاف سلولوز استات، دسته الیاف درون نیتروژن مایع شکسته شدند. همه نمونه‌ها پیش از

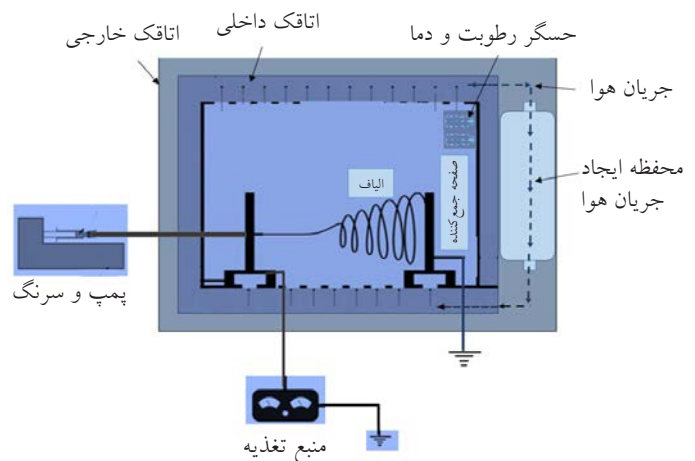
شد. پارافین مایع ($n = 16-24$ ، $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)، برای اندازه‌گیری چگالی الیاف از شرکت BDH انگلستان خریداری شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

الکترورسی

تمام آزمون‌های الکترورسی درون اتاقکی با قابلیت کنترل دما و رطوبت، انجام شد. دمای فرایند ثابت در نظر گرفته شد. دستگاه الکترورسی پس از جمع‌آوری تجهیزات لازم در آزمایشگاه محلول‌رسی پلیمرها، دانشکده مهندسی نساجی، ساخته شد. تصویری از این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است.

دستگاه الکترورسی نشان داده شده در شکل ۱، شامل دو اتاقک است که یکی از آن‌ها در داخل دیگری قرار دارد. بدین ترتیب، هوای میان دو اتاقک سبب کمینه‌شدن انتقال گرما از اتاقک الکترورسی به محیط می‌شود. بنابراین، شرایط پایدار از لحاظ رطوبت و دما در اتاقک داخلی ایجاد می‌شود. سامانه الکترورسی مجهز به واحد سرمایش و گرمایش برای کنترل دما در اتاقک داخلی است. در این دستگاه، ایجاد رطوبت به‌وسیله فراصوت‌دهی و کاهش مقدار آن به‌وسیله چگالنده انجام می‌گیرد. برای به‌گردش درآوردن هوا درون محفظه از پنکه استفاده شد. اتاقک الکترورسی به‌گونه‌ای طراحی شده است که جریان هوای تهویه موجب اختلال در حرکت جت محلول پلیمری نشود. پیکان‌ها در شکل ۱، مسیر جریان هوا در محفظه را نشان می‌دهند. دما و رطوبت نسبی قابل کنترل درون محفظه، به ترتیب بین 10°C تا 70°C (با دقت $\pm 1^{\circ}\text{C}$) و ۲٪ تا ۱۰۰٪ (با دقت $\pm 2\%$) است. حسگرهای دما و رطوبت در داخل محفظه تعبیه شده‌اند تا مقدار رطوبت نسبی و دما را روی نمایشگر نشان داده و نیز به واحد کنترل ارسال کنند. دستگاه الکترورسی از اجزای دیگری هم تشکیل



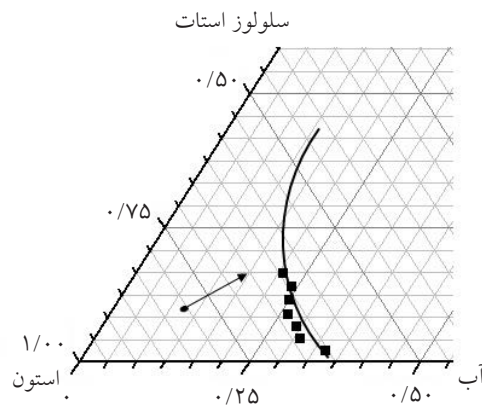
شکل ۱- اتاقک الکترورسی.

متخلخل در الیاف است. محدوده غلظت آب بین ۵٪ تا ۱۵٪ وزنی انتخاب شد و آزمون‌ها غلظت بهینه آب را ۱۰٪ وزنی نشان داد که بازه الکترورسی با تولید الیاف پیوسته در این غلظت بیشینه شد.

اثر غلظت محلول پلیمری بر شکل‌شناسی الیاف

شکل ۳ سطح مقطع الیاف الکترورسی شده سلولوز استات را در سه غلظت ۱۲، ۱۵ و ۱۸٪ وزنی نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در غلظت‌های ۱۲ و ۱۵٪ وزنی الیاف سطح مقطع دایره‌ای و متخلخل دارند، در حالی که در غلظت ۱۸٪ وزنی، الیاف با سطح مقطع لوبیایی و متراکم حاصل شده است. تخلخل‌های ایجاد شده در غلظت‌های ۱۲ و ۱۵٪ وزنی در اثر پدیده جدایی فاز و با سازوکار هسته‌گذاری و رشد توضیح داده می‌شود. در فرایند الکترورسی تبخیر سریع حلال سبب تشکیل لایه خارجی یا پوسته الیاف می‌شود که همراه با افزایش ناگهانی در غلظت است. در حالی که تغییر غلظت پلیمر در لایه‌های درونی با روندی آهسته‌تر انجام می‌گیرد. اگر این تغییر همراه با ناپایداری ترمودینامیکی باشد، جدایی فاز در محلول اتفاق می‌افتد. در نهایت انتظار می‌رود، الیافی با پوسته یک‌پارچه و منافذی که به واسطه تبخیر فاز رقیق از پلیمر برجای مانده است، درون الیاف حاصل شود. بر این اساس در رطوبت نسبی ۶۰٪، محلول پلیمری ۱۲ و ۱۵٪ وزنی، به اندازه‌های آب از جو مرطوب جذب می‌کند که سبب ناپایداری محلول شده و جدایی فاز در جت پلیمری آغاز می‌شود. جدایی فاز در این دو غلظت، به دو شکل بوده است، زیرا در تصاویر FESEM تخلخل بزرگ حفره و کوچک حفره مشاهده می‌شود. تخلخل‌های بزرگ حفره احتمالاً به دلیل نفوذ سریع‌تر و بیشتر آب سبب تشکیل پوسته سخت‌تری شده است و در نتیجه عدم امکان جمع‌شدگی در اثر خروج حلال باعث ایجاد بزرگ حفره‌ها شده است. این حفره‌های بزرگ توزیع بیشتری در نزدیکی پوسته الیاف دارد که به دلیل تبادل سریع‌تر حلال و ضدحلال میان مرز جت پلیمری و محیط مرطوب به وجود آمده است [۴۸]. در غلظت ۱۸٪ وزنی الیاف سطح مقطع متراکم دارند که به دلیل تبخیر سریع‌تر حلال نسبت به نفوذ آب به جت پلیمری، زمان لازم برای نفوذ آب به درون جت پلیمری فراهم نشده و در نتیجه جت الکترورسی پیش از فرایند جدایی فاز، جامد شده است.

ارزیابی کمی تخلخل داخلی الیاف الکترورسی شده در رطوبت نسبی ۶۰٪ برای غلظت‌های ۱۲، ۱۵ و ۱۸٪ وزنی به روش حجم‌سنجی انجام و در **شکل ۴** نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار تخلخل داخلی ۱۲٪ بوده که در غلظت ۱۵٪ وزنی به دست آمد و نسبت به الیاف الکترورسی شده در غلظت ۲٪



شکل ۲- نمودار فازی سامانه سلولوز استات - استون-آب.

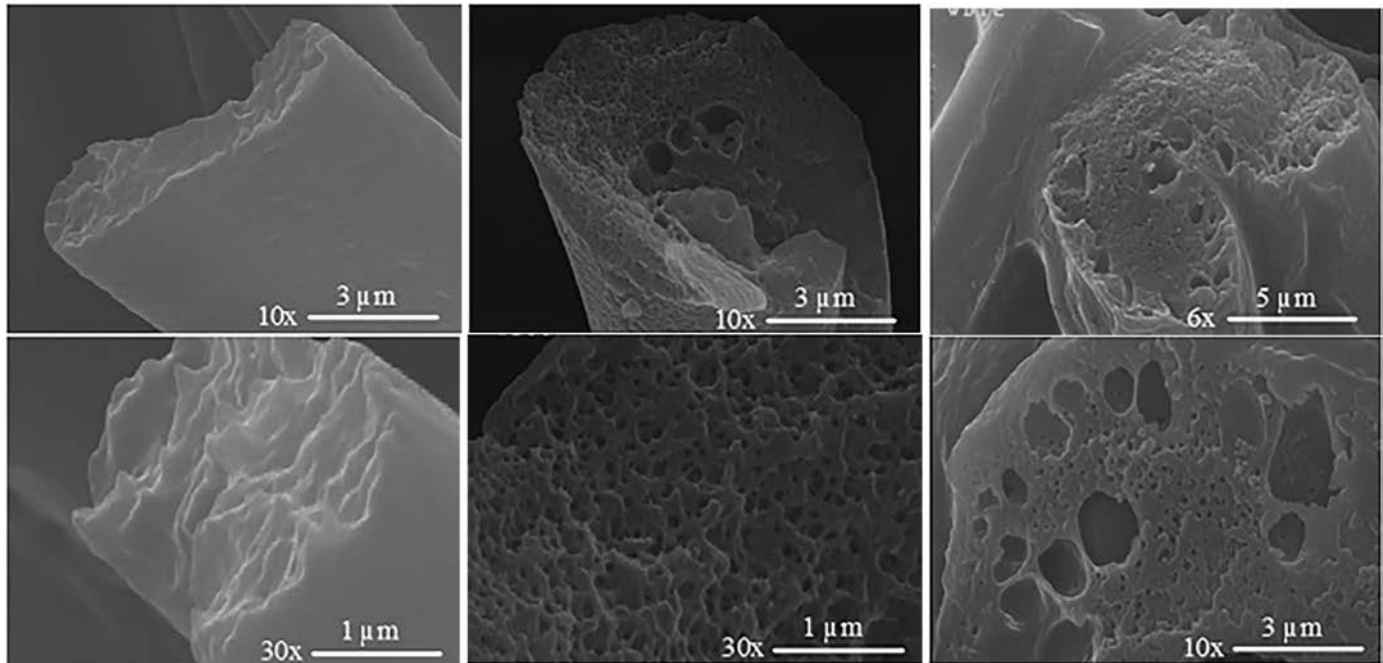
FESEM، با لایه‌ای از طلا پوشانده شدند.

تعیین نمودار فازی

نقطه ابری شدن محلول‌های پلیمری که نقطه آغاز جدایی فاز است، با روش تیتراژ مشخص شد. بدین منظور، محلول‌هایی از سلولوز استات در استون با غلظت‌های ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۱۵، ۱۸ و ۲۱٪ وزنی تهیه شد. سپس با استفاده از سرنگ انسولین، قطره قطره به آن آب مقطر به‌عنوان ضدحلال اضافه شد. هم‌زمان با افزودن آب محلول پیوسته هم‌زده می‌شد. تیتراژ در دما ۲۵°C انجام شد. اضافه کردن آب تا زمانی ادامه یافت تا رنگ محلول از حالت شفاف به حالت کدر درآید. این نقطه، به‌عنوان شروع جدایی فاز محلول پلیمری در نظر گرفته شد [۲۲، ۲۴، ۴۶].

نتایج و بحث

نمودار فازی برای سامانه سلولوز استات-استون-آب در دمای ۲۵°C در **شکل ۲** نشان داده شده است. مطابق با این نمودار برای سه غلظت ۱۲، ۱۵ و ۱۸٪ درصد تقریباً ۲۵٪ آب باید به محلول اضافه شده تا محلول وارد ناحیه دوفازی (ناپایدار) شود. این مقدار آب باید از راه رطوبت موجود در محفظه الکترورسی وارد جت پلیمری شود که مقدار زیادی است. از آنجا که حرکت جت الکترورسی سریع بوده و فشاربخار استون (۳۰/۸ kPa)، ۱۳ برابر آب (۲/۳ kPa) است [۴۷]، پس به دلیل فرار استون، آهنگ خروج حلال خیلی سریع‌تر از آهنگ ورود ضدحلال است، در نتیجه احتمال بروز جدایی فاز در جت الکترورسی کاهش می‌یابد. با افزودن آب به محلول اولیه، می‌توان احتمال جدایی فاز را افزایش داد که نتیجه آن ایجاد ساختاری



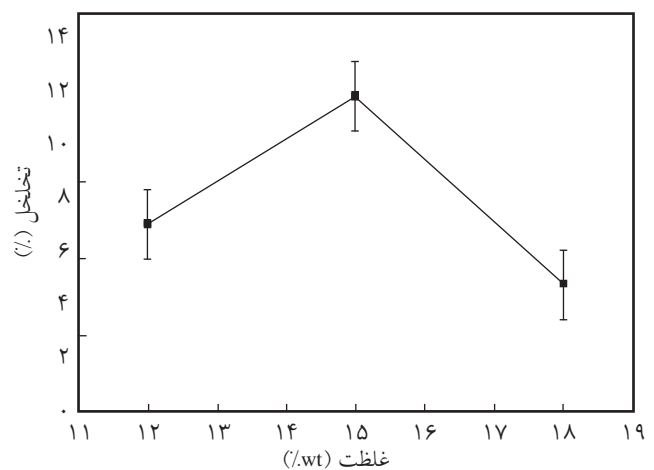
شکل ۳- تصاویر FESEM از سطح مقطع الیاف الکترورسی شده با رطوبت نسبی ۶۰٪ در غلظت‌های وزنی مختلف: (الف) ۱۲٪، (ب) ۱۵٪ و (ج) ۱۸٪ (بالا بزرگ‌نمایی بیشتر، پایین بزرگ‌نمایی کمتر).

در رطوبت نسبی ۴۰٪ الیافی به‌دست آمد که هیچ‌گونه تخلخلی در سطح مقطع الیاف، وجود ندارد. همچنین، سطح مقطع الیاف به شکل لوبیایی بوده که به دلیل تشکیل پوسته در سطح الیاف و ناپایداری کم‌انرژی به وجود آمده است. در واقع، در رطوبت نسبی کم خروج حلال با سرعت زیادتری انجام گرفته و با خروج حلال فضای خالی با پلیمر جایگزین می‌شود که نتیجه آن فشردگی الیاف با سطح مقطع لوبیایی یا چروکیده است. اما، با افزایش رطوبت تا ۶۰٪ و ۸۰٪ تخلخل درون الیاف با سطح صاف ایجاد می‌شود. زیرا، در رطوبت نسبی زیاد انقباض سریع سطح لیف، پوسته‌ای صاف را ایجاد می‌کند که حلال درون الیاف باقی می‌ماند. بنابراین در رطوبت زیاد، نفوذ بخار آب به درون الیاف، سبب پیشی گرفتن پدیده جدایی فاز بر جامد شدن الیاف شد که نتیجه آن سطحی صاف با تخلخل درونی است [۱۹، ۲۲]. افزایش رطوبت نسبی سبب می‌شود تا مسیر حرکت انتقال جرم در نمودار فازی به سمت مرز باینودال کشیده شود. این استدلال با محاسبات Yip و همکاران [۴۹، ۵۰] تأیید شده است. آن‌ها مسیر انتقال جرم سلولوز استات-استون-آب را در رطوبت‌های نسبی مختلف پیش‌بینی کرده و ثابت کردند، افزایش رطوبت نسبی، سبب کاهش زمان انقباض و وارد شدن مسیر انتقال جرم به ناحیه دوفازی می‌شود. همچنین، تشکیل تخلخل در رطوبت نسبی ۶۰٪ و ۸۰٪ به دو شکل بزرگ‌حفره و کوچک‌حفره است، به طوری که افزایش رطوبت

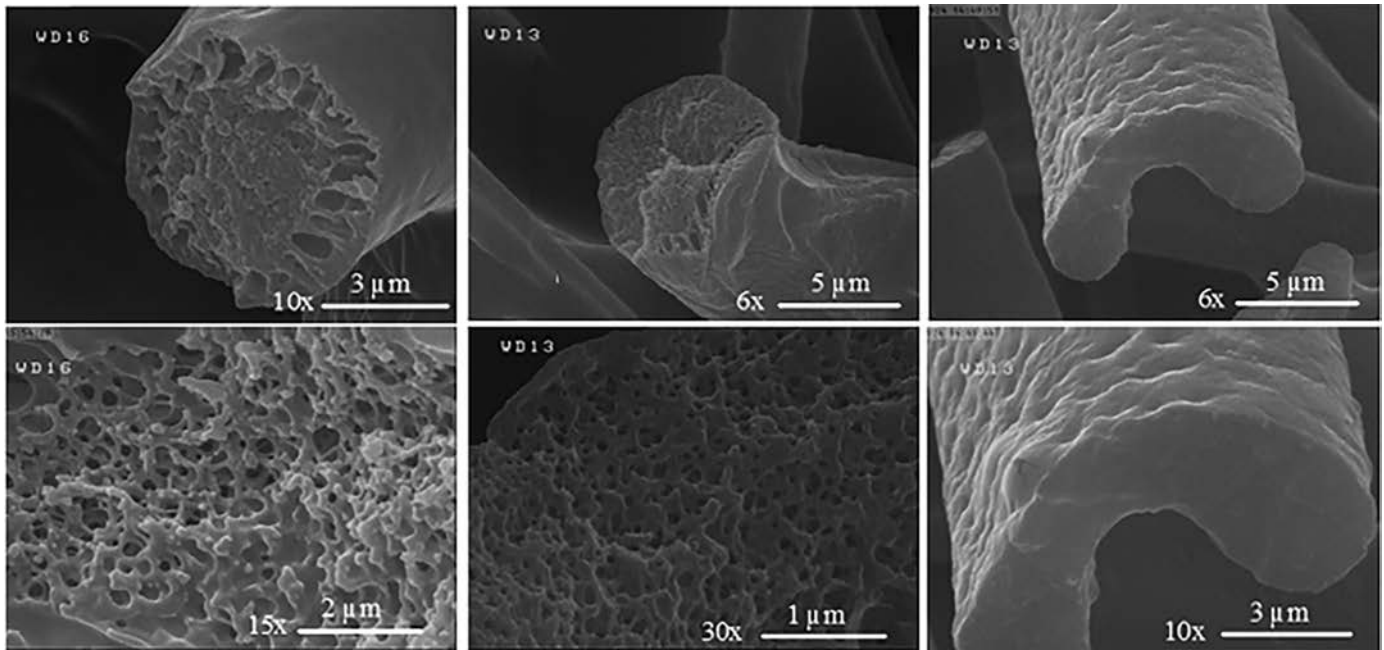
وزنی به مقدار ۵٪ بیشتر است. همچنین تخلخل سنجی نشان داد، در غلظت ۱۸٪ وزنی نیز به مقدار ۵٪ تخلخل وجود دارد که در تصاویر FESEM وجود چنین تخلخلی مشاهده نمی‌شود.

اثر رطوبت نسبی (RH) بر شکل‌شناسی الیاف

شکل ۵ سطح مقطع الیاف الکترورسی شده محلول با غلظت ۱۵٪ وزنی را در رطوبت‌های نسبی ۴۰، ۶۰ و ۸۰٪ نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، از الکترورسی محلول ۱۵٪ وزنی



شکل ۴- تغییرات درصد تخلخل الیاف الکترورسی شده در رطوبت نسبی ۶۰٪ برای غلظت‌های ۱۲، ۱۵ و ۱۸٪ وزنی.



(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۵- تصاویر FESEM از سطح مقطع الیاف الکتروریسی شده با غلظت ۱۵٪ وزنی در رطوبت‌های نسبی مختلف: (الف) ۴۰٪، (ب) ۶۰٪ و (ج) ۸۰٪ (بالا بزرگ‌نمایی بیشتر، پایین بزرگ‌نمایی کمتر).

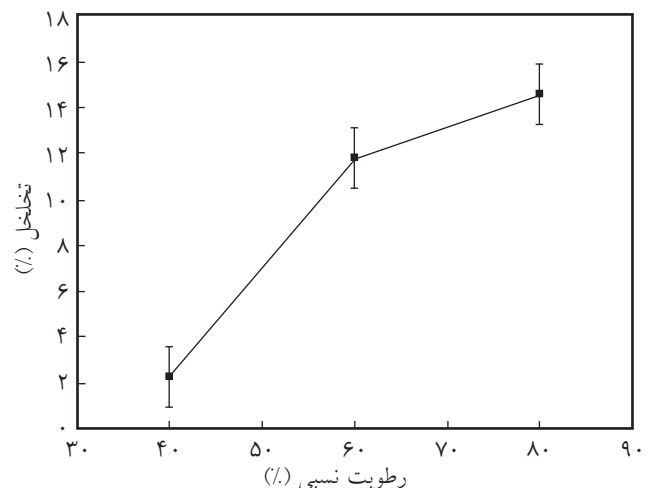
همکاران [۱۹] نیز توضیح دادند. آن‌ها نیز تغییر در سطح مقطع الیاف در اثر افزایش رطوبت را غلبه کردن فرایند جدایی فازی بر فرایند جامد شدن و فرایند پیش‌استدلال کردند.

شکل ۶ نتایج حاصل از تخلخل‌سنجی به کمک حجم‌سنجی را نشان می‌دهد که مربوط به الیاف الکتروریسی شده در مقدار ۱۵٪ وزنی برای سه رطوبت نسبی ۴۰، ۶۰ و ۸۰٪ است. همان‌طور که ارزیابی کمی نشان می‌دهد، افزایش رطوبت نسبی سبب از زیاد درصد تخلخل از ۲/۵٪ به ۱۴/۵٪ شد. همچنین نتایج داده‌های کمی، مطابقت خوبی با تصاویر FESEM دارد. بنابراین با افزایش رطوبت نسبی، تخلخل داخلی بیشتری را می‌توان در داخل الیاف سلولوز استات ایجاد کرد.

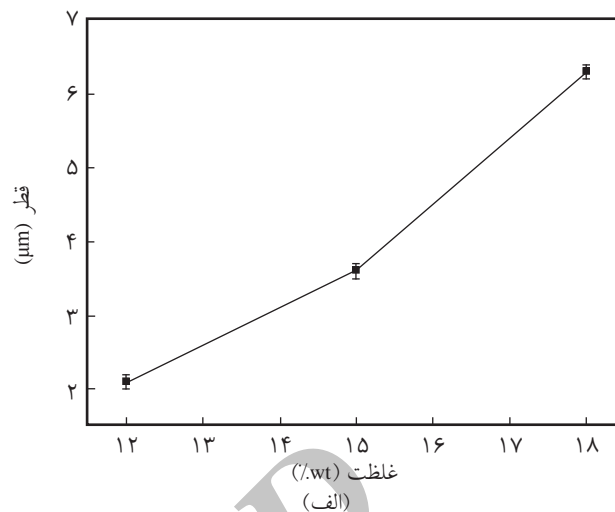
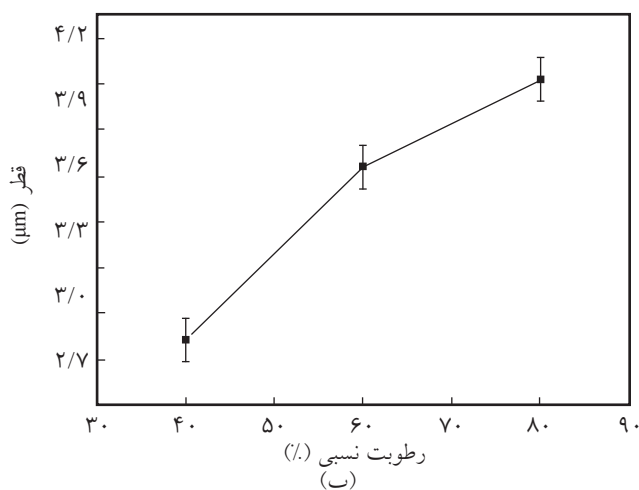
اثر غلظت محلول و رطوبت نسبی بر متوسط قطر الیاف

متوسط قطر الیاف، با بررسی ۳۰ لیف از تصاویر FESEM با نرم‌افزار ImageJ انجام شد. در شکل ۷ اثر غلظت محلول سلولوز استات و رطوبت نسبی بر متوسط قطر الیاف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت و رطوبت نسبی سبب تولید الیاف ضخیم می‌شود. افزایش غلظت، سبب افزایش گرانیروی محلول پلیمری می‌شود. در نتیجه، جت الکتروریسی در برابر از زیاد طول ممانعت می‌کند. بنابراین با افزایش غلظت از ۱۲٪ به ۱۸٪ وزنی قطر الیاف افزایش می‌یابد. افزایش بخار آب، سبب بروز پدیده جدایی فاز

نسبی سبب افزایش این تعداد بزرگ حفره‌ها شده است. توزیع بزرگ‌حفره‌ها در نزدیک به پوسته الیاف بیشتر می‌شود و در نتیجه نفوذ بیشتر بخار آب از راه پوسته الیاف است. همچنین این تصاویر نشان داد، با تغییر رطوبت نسبی، سطح مقطع الیاف نیز تغییر می‌کند. این تغییر به این شکل بوده که در رطوبت نسبی کم الیاف سطح مقطع لویبایی و متراکم و در رطوبت نسبی زیاد الیاف سطح مقطع دایره‌ای و متخلخل دارند. اثر رطوبت نسبی بر شکل‌شناسی الیاف را Pai و



شکل ۶ - تغییرات درصد تخلخل الیاف الکتروریسی شده محلول ۱۵٪ وزنی در رطوبت‌های نسبی ۴۰، ۶۰ و ۸۰٪.



شکل ۷- (الف) اثر غلظت و (ب) رطوبت نسبی بر متوسط قطر الیاف.

نتیجه گیری

الیاف سلولوز استات متخلخل از محلول آن در حلال استون-آب الکترورسی شد. ساختار متخلخل در الیاف سلولوز استات با فرایند جدایی فاز در اثر افزودن آب به محلول و استفاده از جو مرطوب ایجاد شد. مقدار تخلخل داخلی و شکل شناسی الیاف به غلظت محلول پلیمری وابسته بود. غلظت‌های کم و متوسط به دلیل زمان بیشتر برای جامدشدن در جو مرطوب ۶۰٪ برای گسترش تخلخل در الیاف مناسب بودند. اما در غلظت زیاد الیاف متراکم تولید شد. افزون بر این، قطر الیاف نیز افزایش یافت. افزایش رطوبت نسبی که سبب کاهش زمان جدایی فاز می‌شود، ضمن افزایش مقدار تخلخل الیاف باعث حفظ سطح مقطعی دایروی آن نیز می‌شود. جدایی فاز زمان جامدشدن را کاهش داد، بنابراین الیاف در رطوبت نسبی بیشتر با قطر بیشتری به دست آمد. همچنین، بیشترین مقدار تخلخل در رطوبت نسبی ۸۰٪ و در غلظت ۱۵٪ وزنی به دست آمد.

در جت الکترورسی می‌شود. با تشکیل فازی غنی از پلیمر در جت الکترورسی، پدیده جامدشدن در رطوبت زیاد سریع‌تر اتفاق می‌افتد. در نتیجه جت الکترورسی، نمی‌تواند پس از جامدشدن، از راه نیروی کلمبی و ناپایداری شلاقی ازدیاد طول پیدا کند. در نتیجه، الیاف در رطوبت نسبی زیاد قطر بیشتری دارند [۲۲]. همچنین، افزایش رطوبت محیط سبب تخلیه بار جت الکترورسی می‌شود که دلیل آن رسانایی زیاد بخار آب نسبت به هواست. بنابراین انتظار می‌رود، با افزایش رطوبت محیط، نیروی دافعه کلمبی کاهش یابد و در نتیجه قطر الیاف زیاد شود. این ادعا با استدلال Huang و همکاران [۵۱] مطابقت دارد. طبق نتایج بیان شده و اثری که رطوبت نسبی بر شکل شناسی داخلی الیاف داشت، می‌توان این گونه بیان کرد که افزایش قطر الیاف به همراه ایجاد تخلخل در داخل الیاف بوده است. پس الیاف متخلخل قطر بیشتری دارند. برخلاف رطوبت نسبی که شرایط محیطی است، غلظت محلول به عنوان مشخصه محلول، اثر متفاوتی دارد، به نحوی که متوسط قطر الیاف (متخلخل یا غیرمتخلخل) نسبت به غلظت همواره رابطه مستقیم دارد.

مراجع

- Bhardwaj N. and Kundu S.C., Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique, *Biotechnol. Adv.*, **28**, 325-347, 2010.
- Reneker D.H. and Yarin A.L., Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers, *Polymer*, **49**, 2387-2425, 2008.
- Rutledge G.C. and Fridrikh S.V., Formation of Fibers by Electrospinning, *Polym. Adv. Technol. Rev.*, **59**, 1384-1391, 2007.
- Frenot A. and Chronakis I.S., Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning, *Curr. Opin. Colloid. Int.*, **8**, 64-75, 2003.
- Hsieh Y.L., Warner S.B., and Schreuder G., Nano-Porous Ultra-High Surface Area Fibers, *National Textile Center Annual Report*, 2004.
- Li X. and Nie G., Nano-porous Ultra-High Specific Surface Ultrafine Fibers, *Chinese. Sci. Bull.*, **49**, 2368-2371, 2004.

7. Chen Z., Zhang L., Jia Q., Shi C., and Yang J., Preparation of Aminated Polyacrylonitrile Porous Fiber Mat and Its Application for Cr(VI) Ion Removal, *Fiber. Polym.*, **15**, 1364-1368, 2014.
8. Bae H.S., Adnan H., Kamruzzaman K.M., Kang D.Y., Kim E.J., and Kang I.K., Fabrication of Highly Porous PMMA Electrospun Fibers and Their Application in the Removal of Phenol and Iodine, *J. Polym. Res.*, **20**, 1-7, 2013.
9. Kundu M. and Liu L., Electrospun Porous Nickel Oxide Nanofibers for High-Performance Electrochemical Energy Storage, *J. Nanosci. Lett.*, **5**, 11-18, 2015.
10. Kundu M. and Liu L., Binder-free Electrodes Consisting of Porous NiO Nanofibers Directly Electrospun on Nickel Foam for High-Rate Supercapacitors, *Mater. Lett.*, **144**, 114-118, 2015.
11. Tran C. and Kalra V., Fabrication of Porous Carbon Nanofibers with Adjustable Pore Sizes as Electrodes for Supercapacitors, *J. Power. Source.*, **235**, 289-296, 2013.
12. Bai Y., Huang Z.H., Yu X.L., and Kang F., Graphene Oxide-embedded Porous Carbon Nanofiber webs by Electrospinning for Capacitive Deionization, *Colloid. Surface. A*, **444**, 153-158, 2014.
13. Honarbakhsh S. and Pourdeyhimi B., Scaffolds for Drug Delivery, Part I: Electrospun Porous Poly(lactic acid) and Poly(lactic acid)/Poly(ethylene oxide) Hybrid Scaffolds, *J. Mater. Sci.*, **46**, 2874-2881, 2011.
14. Hou Z., Li C., Ma P., Li G., Cheng Z., Peng C., Yang D., Yang P., and Lin J., Electrospinning Preparation and Drug-Delivery Properties of an Up-conversion Luminescent Porous NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@Silica Fiber Nanocomposite, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2356-2365, 2011.
15. Luwang L.A., Venugopal J.R., Sridhar S., Rangarajan S., Navaneethan B., and Ramakrishna S., Novel and Simple Methodology to Fabricate Porous and Buckled Fibrous Structures for Biomedical Applications, *Polymer*, **55**, 5837-5842, 2014.
16. Patel A.C., Li S., Wang C., Zhang W., and Wei Y., Electrospinning of Porous Silica Nanofibers Containing Silver Nanoparticles for Catalytic Applications, *Chem. Mater.*, **19**, 1231-1238, 2007.
17. He X., Tan L., Wu X., Yan C., Chen D., Meng X., and Tang F., Electrospun Quantum Dots/Polymer Composite Porous Fibers for Turn-On Fluorescent Detection of Lactate Dehydrogenase, *J. Mater. Chem.*, **22**, 18471-18478, 2012.
18. Casper C.L., Stephens J.S., Tassi N.G., Chase D.B., and Rabolt J.F., Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process, *Macromolecules*, **37**, 573-578, 2004.
19. Pai C.L., Boyce M.C., and Rutledge G.C., Morphology of Porous and Wrinkled Fibers of Polystyrene Electrospun from Dimethylformamide, *Macromolecules*, **42**, 2102-2114, 2009.
20. Demir M.M., Investigation on Glassy Skin Formation of Porous Polystyrene Fibers Electrospun from DMF, *Eexpress. Polym. Lett.*, **4**, 2-8, 2010.
21. Nayani K., Katepalli H., Sharma C.S., Sharma A., Patil S., and Venkataraghavan R., Electrospinning Combined with Nonsolvent-Induced Phase Separation to Fabricate Highly Porous and Hollow Submicrometer Polymer Fibers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 1761-1766, 2011.
22. Fashandi H. and Karimi M., Pore Formation in Polystyrene Fiber by Superimposing Temperature and Relative Humidity of Electrospinning Atmosphere, *Polymer*, **53**, 5832-5849, 2012.
23. Li L., Jiang Z., Li M., Li R., and Fang T., Hierarchically Structured PMMA Fibers Fabricated by Electrospinning, *Rsc. Adv.*, **4**, 52973-52985, 2014.
24. Fashandi H. and Karimi M., Comparative Studies on the Solvent Quality and Atmosphere Humidity for Electrospinning of Nanoporous Polyetherimide Fibers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 235-245, 2013.
25. Li Y., Lim C.T., and Kotaki M., Study on Structural and Mechanical Properties of Porous PLA Nanofibers Electrospun by Channel-Based Electrospinning System, *Polymer*, **56**, 572-580, 2015.
26. McCann J.T., Marquez M., and Xia Y., Highly Porous Fibers by Electrospinning into a Cryogenic Liquid, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1436-1437, 2006.
27. Ye X.Y., Lin F.W., Huang X.J., Liang H.Q., and Xu Z.K., Polymer Fibers with Hierarchically Porous Structure: Combination of High Temperature Electrospinning and Thermally Induced Phase Separation, *Rsc. Adv.*, **3**, 13851-13858, 2013.
28. Yu X., Xiang H., Long Y., Zhao N., Zhang X., and Xu J., Preparation of Porous Polyacrylonitrile Fibers by Electrospinning a Ternary System of PAN/DMF/H₂O, *Mater. Lett.*, **64**, 2407-2409, 2010.
29. Qi Z., Yu H., Chen Y., and Zhu M., Highly Porous Fibers Prepared by Electrospinning a Ternary System of Nonsolvent/Sol-

- vent/Poly(l-lactic acid), *Mater. Lett.*, **63**, 415-418, 2009.
30. Sawada K., Sakai S., and Taya M., Fabrication of Ultrafine Carbon Fibers Possessing a Nanoporous Structure from Electrospun Polyvinyl Alcohol Fibers Containing Silica Nanoparticles, *J. Nanomater.*, **2014**, 1-6, 2014.
 31. Ko J., Kan D., and Jun M.B.G., Combining Melt Electrospinning and Particulate Leaching for Fabrication of Porous Microfibers, *Manuf. Lett.*, **3**, 5-8, 2015.
 32. Zhang H., Zhang L., Jia Q., Shi C., and Yang J., Preparation of Porous Nylon 6 Fiber via Electrospinning, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 1133-1141, 2014.
 33. Pavasupree S., Srikulkit K., and Rangkupan R., Preparation and Characterization of PLA-PEO Bicomponent Fibers with Porous-Smooth Surface by Co-electrospinning, *Adv. Mat. Res.*, **849**, 115-120, 2014.
 34. Zhang Y.Z., Feng Y., Huang Z.M., Ramakrishna S., and Lim C.T., Fabrication of Porous Electrospun Nanofibres, *Nanotechnology*, **17**, 901-908, 2006.
 35. Wang Y., Huang H., Gao J., Lu G., Zhao Y., Xu Y., and Jiang L., TiO₂-SiO₂ Composite Fibers with Tunable Interconnected Porous Hierarchy Fabricated by Single-Spinneret Electrospinning Toward Enhanced Photocatalytic Activity, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 12442-12448, 2014.
 36. Cheng Y., Zou B., Wang C., Liu Y., Fan X., Zhu L., Wang Y., Ma H., and Cao X., Formation Mechanism of Fe₂O₃ Hollow Fibers by Direct Annealing of the Electrospun Composite Fibers and Their Magnetic, Electrochemical Properties, *Cryst Eng. Comm.*, **13**, 2863-2870, 2011.
 37. Edgar K.J., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, Inc. USA, 129-158, 2002.
 38. Konwarh R., Karak N., and Misra M., Electrospun Cellulose Acetate Nanofibers: The Present Status and Gamut of Biotechnological Applications, *Biotechnol. Adv.*, **31**, 421-437, 2013.
 39. Liu H. and Hsieh Y.L., Ultrafine Fibrous Cellulose Membranes from Electrospinning of Cellulose Acetate, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **40**, 2119-2129, 2002.
 40. Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., and Park W.H., Electrospinning of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers: Studies of a New Solvent System and Deacetylation of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **42**, 5-11, 2004.
 41. Liu H. and Tang C., Electrospinning of Cellulose Acetate in Solvent Mixture N,N-Dimethylacetamide (DMAc)/Acetone, *Polym. J.*, **39**, 65-72, 2006.
 42. Tungprapa S., Puangparn T., Weerasombut M., Jangchud I., Fakum P., Semongkhon S., Meechaisue C., and Supaphol P., Electrospun Cellulose Acetate Fibers: Effect of Solvent System on Morphology and Fiber Diameter, *Cellulose*, **14**, 563-575, 2007.
 43. Han S.O., Youk J.H., Min K.D., Kang Y.O., and Park W.H., Electrospinning of Cellulose Acetate Nanofibers Using a Mixed Solvent of Acetic Acid/Water: Effects of Solvent Composition on the Fiber Diameter, *Mater. Lett.*, **62**, 759-762, 2008.
 44. Ghorani B., Russell S. J., and Goswami P., Controlled Morphology and Mechanical Characterisation of Electrospun Cellulose Acetate Fibre Webs, *Int. J. Polym. Sci.*, 2013, 1-12, 2013.
 45. Celebioglu A. and Uyar T., Electrospun Porous Cellulose Acetate Fibers from Volatile Solvent Mixture, *Mater Lett.*, **65**, 2291-2294, 2011.
 46. Kaul A., *Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols*, Humana, New Jersey, 11-21, 2000.
 47. Megelski S., Stephens J.S., Chase D.B., and Rabolt J.F., Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers, *Macromolecules*, **35**, 8456-8466, 2002.
 48. Tsai H.A., Kuo C.Y., Lin J.H., Wang D.M., Deratani A., Pochat B.C., Lee K.R., and Lai J.Y., Morphology Control of Polysulfone Hollow Fiber Membranes via Water Vapor Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **278**, 390-400, 2006.
 49. Jaeger R., Bergshoef M.M., Battle C.M.I., Schonherr H., and Julius V.G., Electrospinning of Ultra-thin Polymer Fibers, *Macromol. Symp.*, **127**, 141-150, 1998.
 50. Yip Y. and McHugh A.J., Modeling and Simulation of Nonsolvent Vapor-Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **271**, 163-176, 2006.
 51. Huang L., Bui N.N., Manickam S.S., Manickam S.S. and McCutcheon J.R., Controlling Electrospun Nanofiber Morphology and Mechanical Properties Using Humidity, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **49**, 1734-1744, 2011.