

key words

Porosity
Electrospinning
Nanofiber
hybrid nanofibers
two-sided dual-nozzles
electrospinning

Measuring the porosity of PA6 nanofibers prepared via hybrid electrospinning after the dissolution of PVA component

Sedigheh Aghayari, Mohammad Reza Mohaddes Mojhtahedi,
Mohammad Ali Tavanaie*, Zahra Esmailzadeh

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

Abstract

Research subject: The porosity of the electrospun nanofibers web has always been represented as a significant parameter affecting various areas of nanofibers applications.

Research approach: At first, the effect of most effective parameters, the concentration of polymer solution and flow rate, on the diameter of polyvinyl alcohol nanofibers, as a dissolving component, were investigated. Afterwards, the appropriate electrospinning condition was determined; and the hybrid web of polyamide 6/polyvinyl alcohol (PA/PVA) was prepared via a two-sided dual-nozzles electrospinning method. The morphology, diameter, pore size of the nanofibers web, and the effect of dissolving constituent were studied based on images of the scanning electron microscope.

Main results: The obtained results suggested that the concentration of the polymer solution has the most influence on the diameter of electrospun diameter, and the flow rate has not a notable impact on it. It was observed that after the dissolution of the PVA component, the average size of pores decreased by 30-46%. To measure the porosity of nanofibrous webs, three practical and straightforward methods that have been proposed in the literature were utilized. It was indicated that the diameter of the resultant web decreased after the dissolution of PVA, and according to the best-selected method of porosity measurement, the porosity reduced to about 70%. Additionally, the average pore size of electrospun PA6 webs has been decreased by about 30-58% relative to the original hybrid webs.

*To whom correspondence should be addressed:
tavanaie@aut.ac.ir

اندازه گیری تخلخل وب نانوالیاف الکتروریسی شده پلی آمید ۶ به روش هیبریدی بعد از انحلال جزء پلی وینیل الکل

صدیقه آقایی، محمدرضا محدث مجتهدی، محمدعلی توانایی*، زهرا اسماعیلزاده

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

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی پلیمر-پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۲، نسخه ۱
تابستان ۱۳۹۹، صفحه ۹۵-۱۰۶

چکیده

تخلخل وب‌های نانولیفی الکتروریسی شده همواره به عنوان پارامتر بسیار مهمی در بسیاری از زمینه‌های کاربردی نانوالیاف مطرح شده است. به همین منظور، در این تحقیق ابتدا اثر پارامترهای تاثیر گذار، غلظت محلول پلیمری و نرخ تغذیه، بر قطر نانوالیاف پلی وینیل الکل که به عنوان جزء حل شونده در وب هیبریدی نهایی در نظر گرفته شده بود، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مرحله اول نشان داد که غلظت محلول پلیمری بیشترین تاثیر را بر قطر نانوالیاف الکتروریسی شده دارد و با تغییر نرخ تغذیه‌ی محلول پلیمری، قطر چندان تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد. پس از تعیین شرایط بهینه برای الکتروریسی دو جزء پلیمری پلی آمید ۶ و پلی وینیل الکل، در ادامه وب هیبریدی پلی آمید ۶/ پلی وینیل الکل به روش الکتروریسی همزمان دو سویه تهیه شد، سپس مورفولوژی، قطر نانوالیاف و اندازه متوسط حفرات سطحی قبل و پس از حذف پلی وینیل الکل، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با یکدیگر مقایسه شدند، مقادیر محاسبه شده کاهش بین ۳۰ تا ۴۶ درصدی اندازه حفرات پس از حذف جزء حل شونده را نشان داد. جهت اندازه‌گیری تخلخل وب‌های الکتروریسی شده، از سه رابطه‌ی ارائه شده در مراجع که بر اساس روش‌های اندازه‌گیری ساده و کاربردی بنا شده‌اند، استفاده شد. در پایان پس از انتخاب بهترین روش اندازه‌گیری تخلخل نانوالیاف، نشان داده شد که با حذف یکی از اجزای وب هیبریدی میزان تخلخل وب الکتروریسی شده ۱۰ تا ۱۵٪ کاهش پیدا کرده و به حدود ۷۰٪ می‌رسد. اندازه‌ی حفرات وب‌ها نیز پس از حذف یک جزء، به میزان ۳۰ تا ۵۸ درصد نسبت به نمونه هیبریدی کاهش یافت.

کلمات کلیدی

تخلخل

الکتروریسی

نانوالیاف

نانوالیاف هیبریدی

الکتروریسی دو سویه دو نازل

*عهده دار مکاتبات:

tavanaie@aut.ac.ir

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر نانو الیاف پلیمری و کامپوزیتی توجه گسترده‌ی محققین را در زمینه‌های مختلف علمی و کاربردی به سوی خود جلب کرده است. نانوالیاف به دلیل سطح مخصوص بسیار زیاد، استحکام بالا، سبکی و میزان تخلخل قابل توجه، گزینه‌ی بسیار مناسبی به منظور تهیه‌ی انواع صافی‌ها و داربست‌های پزشکی هستند [۲۱]. از میان روش‌های مختلف تولید نانوالیاف، روش الکترورسی به عنوان یکی از آسان‌ترین و پرکاربردترین و ارزان‌ترین روش‌ها مطرح شده است که با کمک آن می‌توان با سرعت بالا و تحت کنترل از طیف وسیعی از مواد و پلیمرها، نانوالیافی با ویژگی‌های مطلوب تولید کرد [۳].

لایه‌های نانوالیاف الکترورسی شده در زمینه‌های مختلفی همچون زخم‌پوش‌ها، حسگرها، خازن‌ها و ابرخازن‌ها، سلول‌های سوختی، داربست‌ها و غشاهای صافش (filtration) کاربرد دارد. تخلخل یکی از ویژگی‌های لایه‌های نانوالیاف الکترورسی شده است که نقش مهمی در عملکرد آن در کاربردهایی نظیر صافی‌های تصفیه آب یا هوا دارد [۲ و ۴]. تخلخل، توزیع اندازه منافذ و چم و خم غشا سبب سهولت عبور بخار از غشا و جمع آوری بخار به عنوان خروجی صافی می‌شود و از طرفی هزینه تولید غشاهای هیبریدی نانولیفی تقریباً یک دوم نمونه غشاهای تجاری است [۵ و ۶]. در سال ۲۰۱۹ Yalcinkaya و همکارانش به دلیل خواص مکانیکی ممتازی همانند انعطاف پذیری و استحکام تا حد پارگی بسیار خوب، خزش کم و بازگشت پذیری بالا، از نانوالیاف پلی آمید ۶ (PA6) به عنوان صافی جداسازی مایعات استفاده کردند [۵].

تخلخل به معنای میزان فضای خالی موجود در ماده‌ی جامد است [۷]. اندازه‌گیری دقیق تخلخل لایه نانولیفی امری دشوار بوده و روش‌های متداولی که برای محاسبه‌ی آن ارائه شده است بدین ترتیب است: تخلخل سنجی جیوه ای [۸]، هدایت سنج جریان موئینگی [۹]، انبساط گاز [۲]، تحلیل تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (Scanning electron microscope)، SEM [۱۰]، روش چگالی و روش جابه‌جایی مایعات [۹ و ۱۰]. در روش تخلخل سنجی جیوه ای علاوه بر مشکلات زیست محیطی که به دلیل استفاده از جیوه وجود دارد، محدودیت این روش برای نفوذ جیوه به روزه‌های بسته و غیر متصل به سایر منافذ و برقرار نبودن پیش فرض این روش، استوانه در نظر گرفتن روزه‌ها، به عنوان روش مناسبی برای نمونه‌های نانولیفی معرفی نمی‌شود [۱۱]. لزوم استفاده از دستگاه‌هایی پیچیده با حساسیت بالا و عدم برقراری پیش فرض استوانه بودن منافذ در روش هدایت سنج جریان موئینگی و همین‌طور احتمال بالای تغییر ساختار منافذ در

نتیجه‌ی جریان گاز در روش انبساط گاز، موجب شده که برای اندازه‌گیری تخلخل شبکه نانولیفی، روش چگالی و روش جابه‌جایی مایعات در مقایسه با سایر روش‌ها مورد توجه بیشتری قرار گیرد [۱۱ و ۱۲]. در این دو روش انجام آزمایش‌ها بسیار ساده، کم هزینه و سریع بوده و از طرفی نتایج بدست آمده از آنها نیز قابل قبول می‌باشد، ولی همچنان پژوهشی برای تشخیص اینکه کدام یک از این دو روش نتیجه قابل قبول‌تری برای اندازه‌گیری تخلخل شبکه نانولیفی ارائه می‌دهد، انجام نشده است. به همین منظور در این تحقیق برای بررسی تخلخل شبکه نانولیفی، شبکه هیبریدی پلی‌آمید ۶ / پلی وینیل الکل (Polyvinyl/Polyamide6)، PA/PVA، alcohol، به روش الکترورسی دو نازل دو سوپه تهیه خواهد شد و پس از بررسی پارامترهای موثر بر درصد تخلخل، پس از حذف یکی از اجزاء (PVA)، روش مناسب اندازه‌گیری تخلخل انتخاب خواهد شد.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

پلیمر پلی وینیل الکل (PVA) با وزن ملکولی g/mol ۷۸۰۰۰ از مرک تهیه شد و پلی‌آمید ۶ با نوع مورد استفاده در صنعت نساجی (شاخص مذاب ۲۶/۳ گرم در ۱۰ دقیقه) ساخت شرکت پارسیلون خرم آباد استفاده شد. به منظور انحلال پلیمر PA6 از اسید فرمیک خریداری شده از شرکت مرک و برای انحلال PVA از آب مقطر مورد استفاده قرار گرفت. ان بوتانول (n-butanol) با چگالی $1/91 \text{ g/cm}^3$ ، برای انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری تخلخل از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۲-۲ تجهیزات و روش تهیه نمونه‌ها

در این تحقیق از الکترورسی دو نازل دو سوپه استفاده شد که برای این منظور می‌بایست از دو پمپ دیجیتال استفاده شود. دستگاه‌های الکترورسی مورد استفاده در این تحقیق به صورت افقی بوده و دارای سه قسمت اصلی است:

- ۱) پمپ دیجیتال شرکت DAIWHA مدل MS-2211،
- ۲) جمع‌کننده به صورت غلتک دوار یا صفحه ثابت با صفحه آلومینیومی متصل به آن،
- ۳) منبع تغذیه ولتاژ با محدوده ولتاژ اعمالی ۱ تا ۲۱ کیلو ولت.

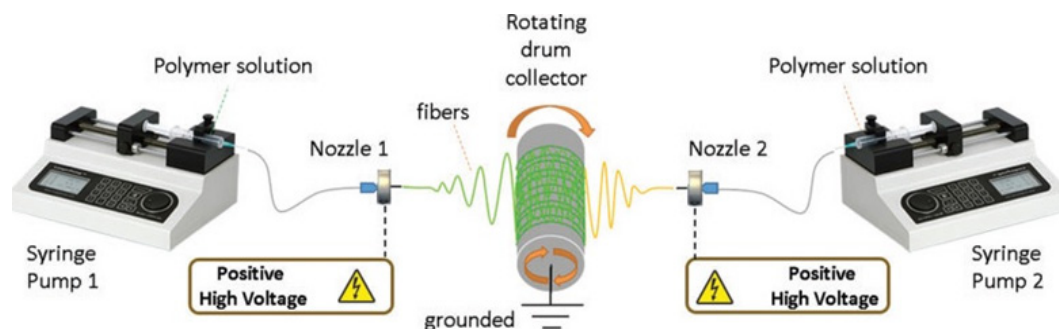
ابتدا هر کدام از پلیمرها به صورت جداگانه الکترورسی شدند تا شرایط بهینه جهت دستیابی به نانوالیافی با قطر و ریختار (Morphology) مناسب به دست آید. به همین منظور، پلی آمید ۶ با غلظت‌های مختلف آماده شد و پس از انحلال کامل پلیمر، الکترورسی آن‌ها تحت شرایط مختلف فاصله نازل تا جمع‌کننده، ولتاژ اعمالی و نرخ تغذیه انجام گرفت. با توجه به نتایج

نظر برش داده شدند و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شده و طی این زمان، آب ظرف محتوی آن‌ها چندین بار تعویض شد تا از صحت انجام عملیات حذف PVA اطمینان حاصل شود.

۲-۳ مشخصه‌یابی نمونه‌ها

ریختار نانوالیاف تهیه شده در شرایط مختلف فرایندی به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی ساخت شرکت Seron Technology (کره جنوبی، مدل AIS2100) مورد بررسی قرار گرفت. قطر نانوالیاف با کمک نرم افزار Image J و با اندازه‌گیری صد نقطه در هر تصویر SEM و میانگین‌گیری میان متوسط قطر محاسبه شده در سه تصویر برای هر نمونه به دست آمد. ضخامت و وزن شبکه الکترورسی شده نانوالیاف به ترتیب به وسیله میکرومتر دیجیتال Insize و ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد.

حاصل از قسمت آزمایش‌های اولیه غلظت ۱۵ wt%، ولتاژ ۲۰ kV، فاصله‌ی ۱۰ cm و نرخ تغذیه ۰/۵ ml/h به عنوان شرایط بهینه برای الکترورسی نانوالیاف PA6 انتخاب شد. شرایط مناسب برای دستیابی به نانوالیاف PVA نیز پس از انحلال کامل پلیمر در آب در دمای ۶۵ °C مشخص شد. پس از انجام آزمایش‌های اولیه و بررسی مقالات مربوطه، مهم‌ترین عامل موثر بر قطر PVA، غلظت و نرخ تغذیه تشخیص داده شد [۱۳ و ۱۴]، به همین ترتیب فاصله‌ی ۱۵ cm و ولتاژ ۲۰ kV برای تمامی نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد. در مرحله‌ی بعد، با استفاده از دستگاه الکترورسی دو نازل دو سوپه که طرح‌واره آن در شکل ۱ قابل مشاهده است، نمونه‌های هیبریدی تهیه شد. جدول ۱ شرایط و نحوه‌ی کدگذاری نمونه‌های مختلف هیبریدی الکترورسی شده، قبل و بعد از انجام آزمایش حذف جزء قابل انحلال را ارائه می‌دهد. پس از الکترورسی نمونه‌های هیبریدی، به منظور حذف جزء PVA، نمونه‌ها به اندازه‌ی مورد



شکل ۱ طرح‌واره دستگاه الکترورسی دو نازل دو سوپه.

Figure 1 schematic illustration of two-sided dual-nozzles electrospinning setup.

جدول ۱ شرایط الکترورسی نمونه‌های هیبریدی و کدگذاری آن‌ها (ولتاژ برای تمامی نمونه‌ها ۲۰ kV و فاصله الکترورسی برای نمونه‌ی PA6، ۱۰ cm و برای PVA، ۱۵ cm است.)

Table 1 electrospinning parameters of individual and hybrid nanofibers samples and their codes (applied voltage is 20 kV, and distances to the collector are 10 and 15 cm for PA6 and PVA, respectively.)

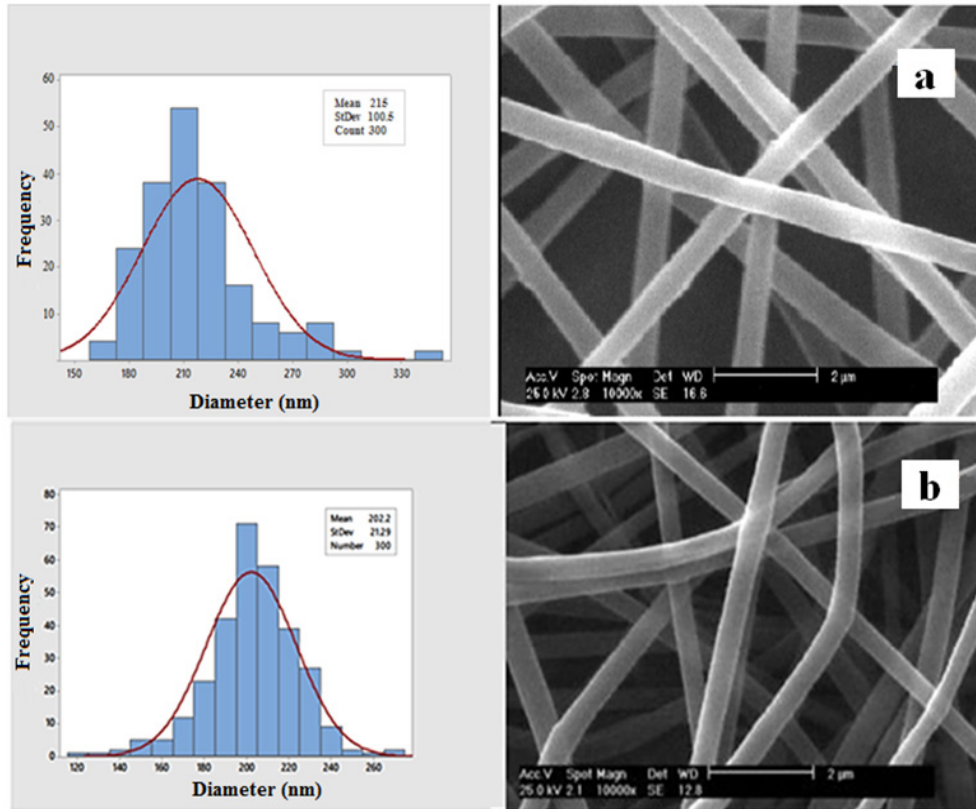
Polymer	Concentration (wt.%)	Flow rate (ml/h)	Sample's code before dissolution	Sample's code after dissolution
Polyamide 6	15	0.2	PA	-
Polyvinyl alcohol/polyamide6	6	0.2	PA/P(0.2-6)	PA/S-P(0.2-6)
Polyvinyl alcohol/polyamide6	8	0.1	PA/P(0.1-8)	PA/S-P(0.1-8)
Polyvinyl alcohol/polyamide6	8	0.4	PA/P(0.4-8)	PA/S-P(0.4-8)
Polyvinyl alcohol/polyamide6	10	0.2	PA/P(0.2-10)	PA/S-P(0.2-10)

۲-۳-۱ روش‌های اندازه‌گیری تخلخل

از سه روش برای اندازه‌گیری تخلخل شبکه نانوالیاف الکترورسی شده استفاده شد. در دو حالت اول که روش و رابطه‌ی مورد استفاده در واقع مشتق شده از روش جابه‌جایی مایعات است و از نظر ریاضی با هم دیگر هم‌ارز هستند، به این صورت است:

$$P(\%) = \left[\frac{m_l/\rho_l}{m_l/\rho_l + m_w/\rho_p} \right] \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه m_l و ρ_l به ترتیب وزن مایع برداشت شده و چگالی آن و m_w و ρ_p به ترتیب وزن نمونه و چگالی پلیمر مورد استفاده است. در صورت آزمایش نمونه‌ی هیبریدی از قانون مخلوط‌ها برای محاسبه‌ی چگالی



شکل ۲ تصاویر SEM و توزیع قطر نانو الیاف با شرایط بهینه الکترورسی. الف) پلی‌آمید ۶ با غلظت wt. ۱۵٪، نرخ تغذیه ۰/۵ ml/h، ولتاژ ۲۰ kV و فاصله ۱۰ cm، و ب) پلی وینیل الکل با غلظت wt. ۸٪، نرخ تغذیه ۰/۲ ml/h، ولتاژ ۲۰ kV و فاصله ۱۵ cm.

Figure 2 SEM images and diameter distribution of, (a) PA 6 nanofibers (concentration 15 wt.%, flow rate 0.5 ml/h, voltage 20 kV, distance 10 cm), (b) PVA nanofibers (concentration 8 wt.%, flow rate 0.2 ml/h, voltage 20 kV, distance 15 cm)

شبکه نانوالیاف استفاده می‌شود.

روش دوم: پس از برش نمونه به شکل دایره‌ای به قطر ۲ cm ضخامت آن به وسیله‌ی میکرومتر اندازه‌گیری گرفته می‌شود. سپس باقی‌مراحل غوطه‌وری و اندازه‌گیری وزن نمونه قبل و بعد از غوطه‌وری مانند روش قبل انجام می‌گیرد. میزان تخلخل شبکه نانوالیاف از رابطه زیر حساب می‌شود [۱۶]:

$$P(\%) = \left[\frac{m_l/\rho_l}{L \times \pi r^2} \right] \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه L و r ضخامت و قطر نمونه دایره‌ای شکل است و این روش هم بر مبنای روش جابه‌جایی مایعات است.

$$P(\%) = \frac{V_i}{V_t} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه V_i ، V_t و P به ترتیب معرف حجم مایع وارد شده، حجم کلی و درصد تخلخل نمونه هستند.

روش اول: ابتدا نمونه‌ی شبکه نانولیفی مورد آزمون را به شکل دایره‌ای به قطر ۲ cm برش داده و وزن اولیه نمونه یادداشت می‌شود. در ادامه نمونه را به مدت ۵ دقیقه درون مایع آن-بوتانول غوطه‌ور کرده و سپس نمونه را به کمک پنس از مایع خارج کرده و با استفاده از کاغذ جاذب، مقداری از مایع که روی سطح نمونه باقی مانده است را پاک کرده و بلافاصله وزن نمونه اندازه‌گیری می‌شود. با استفاده از رابطه زیر می‌توان میزان تخلخل نمونه را محاسبه کرد [۱۵]:

پلیمر است.

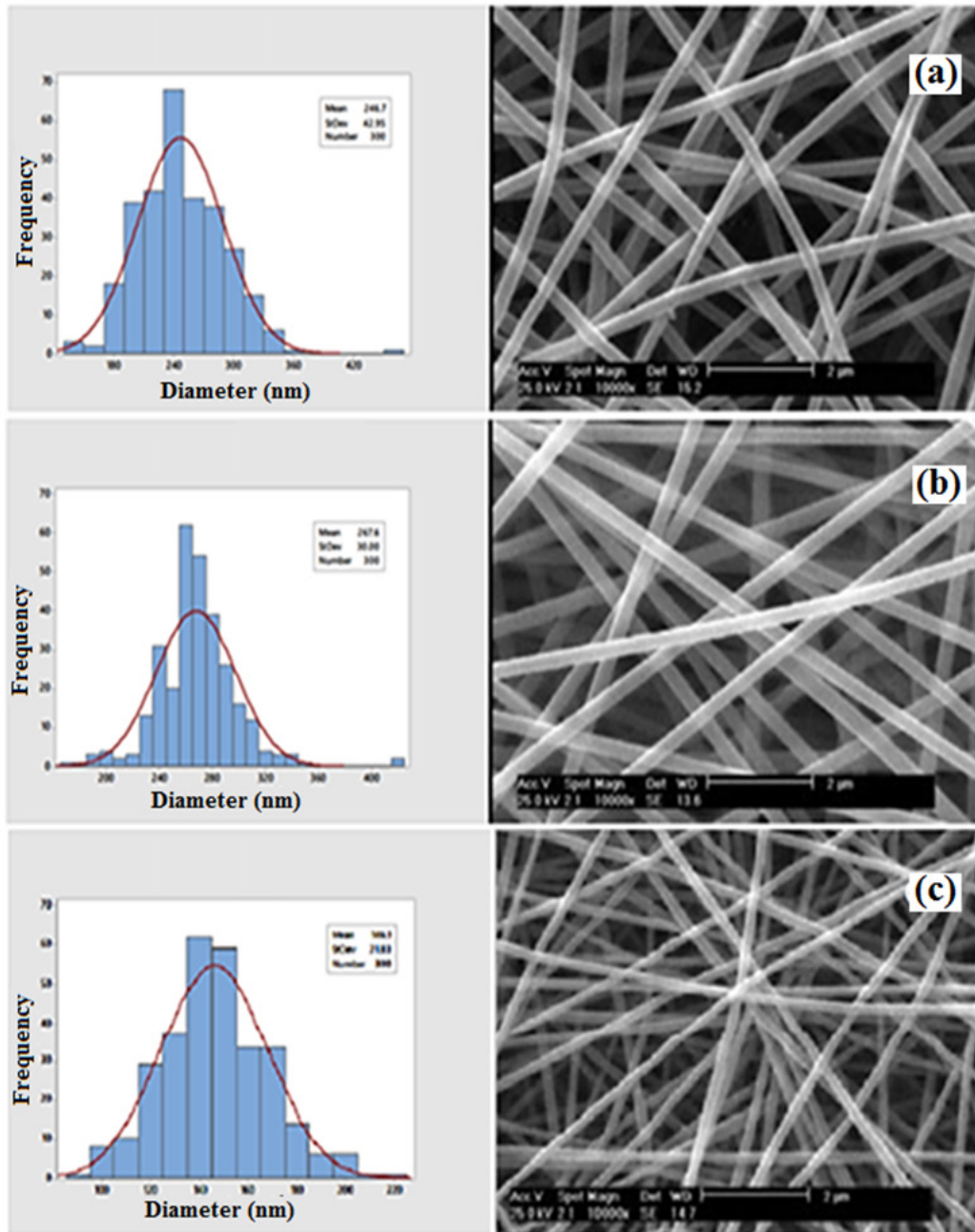
روش سوم: در این روش نیازی به غوطه‌وری نمونه در الکل نیست، بلکه تنها ابعاد (قطر و ضخامت) نمونه اندازه‌گیری می‌شود و تخلخل از معادله زیر محاسبه می‌شود [۱۲]:

$$P(\%) = \left[1 - \frac{m_w / (L \times \pi r^2)}{\rho_p} \right] \times 100 \quad (4)$$

در این رابطه نیز m_w وزن نمونه، L ضخامت شبکه، شعاع نمونه‌ی شبکه مورد اندازه‌گیری و ρ_p چگالی

۲-۳-۲ متوسط اندازه حفرات شبکه نانوالیاف
متوسط اندازه حفرات (average pore size) ، APS، روی لایه سطحی شبکه نانوالیاف نیز با استفاده از نرم افزار Image J و رابطه زیر محاسبه شد [۱۲ و ۱۷]:

$$APS(\%) = \left[\frac{A_t - A_f}{A_t} \right] \times 100 \quad (5)$$



شکل ۳ تصاویر SEM و توزیع قطری نانوالیاف PVA الکترورسی شده در غلظت ۸٪، فاصله ۱۵ cm و ولتاژ ۲۰ kV با نرخ تغذیه‌های، (الف) ۰/۱ (ب) ۰/۴ ml/h و نمونه‌های PVA الکترورسی شده با غلظت (پ) ۶٪ و (ادامه شکل در صفحه بعد)

Figure 3 SEM images and nanofiber distribution of PVA nanofibers with concentration %8, distance 15 cm, voltage 20 kV, and flow rates (a) 0.1, (b) 0.4 ml/h, and PVA nanofibers with concentration (c) %6, (continues on the following page)

گرفت. الکتروریسی نانوالیاف PVA، طبق جدول ۱ انجام گرفت و نمونه‌های شبکه تهیه شد. شکل ۳ تصاویر SEM نانوالیاف PVA الکتروریسی شده را نشان می‌دهد. همانگونه که از تصاویر قابل مشاهده است، نانوالیاف به دست آمده فاقد بید بوده و سطحی صاف و یکنواخت دارند.

نمودار شکل ۴ اثر نرخ تغذیه و غلظت محلول PVA را بر قطر متوسط نانوالیاف نشان می‌دهد. با افزایش نرخ تغذیه از ۰/۱ به ۰/۴ ml/h، قطر نانوالیاف افزایش می‌یابد. با توجه به افزایش میزان محلول پلیمری خارج شده از سر سوزن، در ولتاژ ثابت، تأثیر ولتاژ بر کشیده شدن مخروط تیلور ایجاد شده، کمتر خواهد شد، در نتیجه قطر افزایش خواهد یافت، نتیجه‌ی مشابه توسط محققین دیگری نیز گزارش شده است [۱۲]. با افزایش غلظت از ۶ به ۱۰ درصد نیز، قطر نانوالیاف به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر کرد و از ۱۴۶ نانومتر به ۳۰۳ نانومتر افزایش یافت. با افزایش غلظت پلیمر در محلول پلیمری، میزان درگیری میان زنجیرهای پلیمری بیشتر شده، در نتیجه اثر نیروی کششی اعمال شده از طرف میدان الکتریکی موجود کمتر شده و در نتیجه موجب افزایش قطر نهایی نانوالیاف به دست آمده می‌شود. نتایج مشابهی در مورد اثر غلظت و نرخ بر قطر نانوالیاف توسط سایر محققین نیز گزارش شده

که در این معادله، A_p مساحت کل تصویر SEM نمونه و A_f مساحت قسمت‌هایی از تصویر است که الیاف را شامل می‌شود.

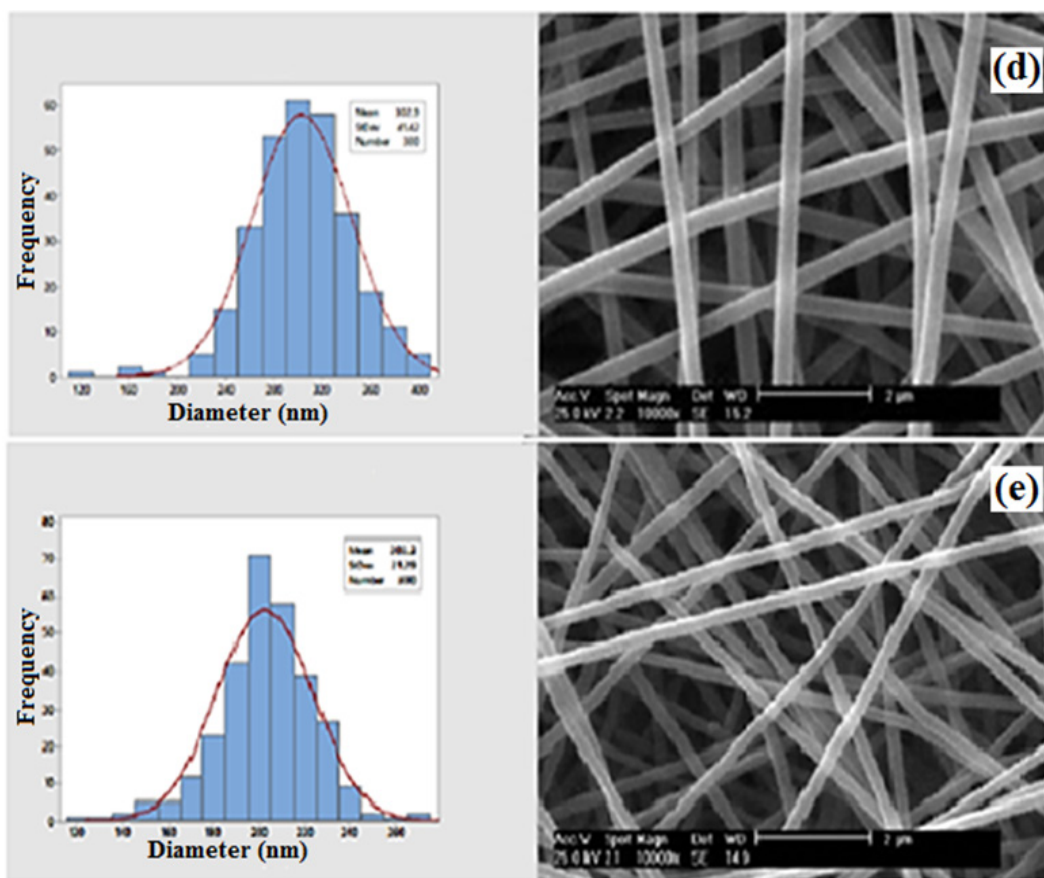
۳ نتیجه و بحث

۳-۱ بررسی ریختار نانو الیاف خالص الکتروریسی شده

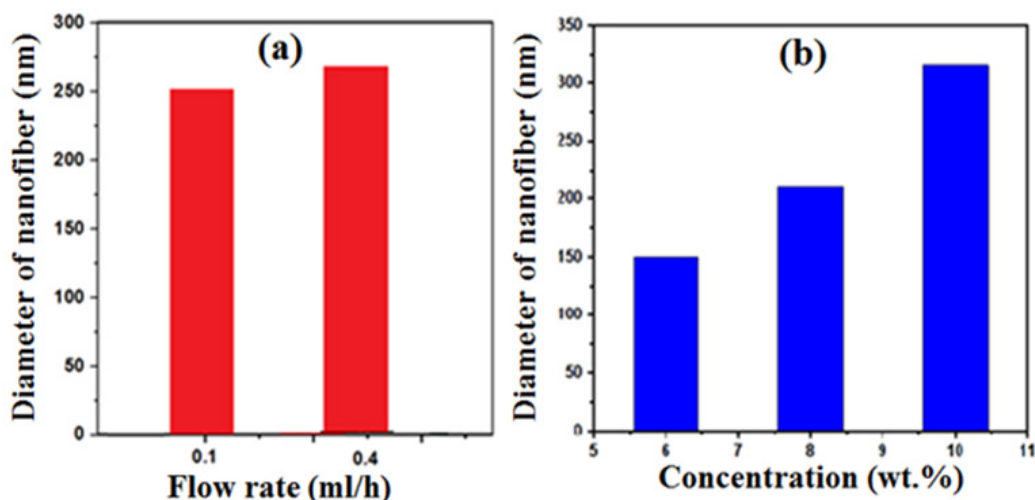
در مرحله اول، اثر هر کدام از پارامترهای موثر بر قطر و ریختار نانوالیاف به دست آمده از دو پلیمر به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت و محلول‌های پلیمری به صورت جداگانه الکتروریسی شدند. همانطور که در تصویر میکروسکوپی نانوالیاف در شکل ۲ قابل مشاهده است، نانوالیاف دارای سطحی صاف و یکنواخت و فاقد دانه تسبیحی بوده و قطر متوسط نانوالیاف PA6، ۲۱۵ نانومتر و قطر متوسط نانوالیاف PVA، ۲۰۲ نانومتر به دست آمده است و میزان انحراف معیار قطر نانوالیاف PVA نیز کمتر از PA6 به دست آمده است.

۳-۲ اثر غلظت و نرخ تغذیه بر قطر نانوالیاف PVA

با در نظر گرفتن این فرضیه که قطر نانوالیاف جزء حل شونده، پلی وینیل الکل، می‌تواند پس از حذف شدن بر اثر انحلال بر تخلخل نهایی شبکه تأثیرگذار باشد، دو فاکتور با بیشترین میزان تأثیر، یعنی غلظت و نرخ تغذیه محلول PVA هنگام الکتروریسی مورد مطالعه قرار



ادامه شکل ۳ (ت) ۸٪، (ث) ۱۰٪ وزنی زمانی که فاصله ۱۵ cm و ولتاژ ۲۰ kV با نرخ تغذیه ۰/۲ ml/h بود. figure 3 (d) %10, and (e) %10 with distance 15cm, voltage 20 kV, and flow rate 0.2 ml/h.



شکل ۴ اثر (الف) نرخ تغذیه و (ب) غلظت محلول الکترورسی بر قطر متوسط نانوالیاف PVA

Figure 4 effect of (a) flow rate and (b) concentration on the average diameter of PVA nanofibers

قطر نانوالیاف نسبت به زمانی که به صورت جداگانه الکترورسی می‌شوند، کاهش پیدا می‌کند. مقایسه‌ی وزن نمونه‌ها قبل و پس از انحلال نشان می‌دهد که نمونه‌ها با کاهش وزنی ۱۵ تا ۵۰ درصدی در شرایط مختلف مواجه بودند، در نتیجه می‌توان ادعا کرد که فرایند انحلال به صورت کامل اتفاق افتاده است. علاوه بر این مسئله، تصاویر SEM نمونه‌ها پس از انحلال که در شکل ۵ قابل مشاهده است، نیز گواه بر این ادعا است که باقیمانده‌ای نانوالیاف PVA در شبکه نهایی وجود نداشته و شکل ظاهری الیاف PA6 باقی مانده همچنان صاف و یکنواخت است.

است [۱۸ و ۱۹]. مقایسه اثر دو پارامتر نشان می‌دهد که تغییر غلظت محلول پلیمری نسبت به نرخ تغذیه اثر بیشتری بر قطر نانوالیاف می‌گذارد.

۳-۳ بررسی ریختار نمونه‌های هیبریدی و تأثیر انحلال جزء PVA

نمونه‌های هیبریدی طبق شرایط ذکر شده در جدول ۱ آماده شد. جدول ۲ قطر متوسط نمونه‌های نانوالیاف PVA که به صورت جداگانه الکترورسی شده و نمونه‌های هیبریدی قبل و پس از انحلال PVA را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است زمانی که الکترورسی همزمان دو نازله دو سویه انجام می‌گیرد، با توجه برهم کنش میان دو میدان الکتریکی که در مقابل یکدیگر قرار گرفته‌اند،

۴-۳ بررسی اندازه حفرات بر اساس تصاویر SEM

جدول ۲ قطر متوسط نانوالیاف PVA و نمونه‌های هیبریدی قبل و پس از انحلال جزء PVA (قطر نانوالیاف PA6 که به صورت جداگانه الکترورسی شده بود حدود ۲۱۵ نانومتر بود).

Table 2 average diameter of PVA and hybrid webs PA/PVA, before and after the dissolution of PVA (diameter of electrospun PA6 nanofiber was obtained about 215 nm)

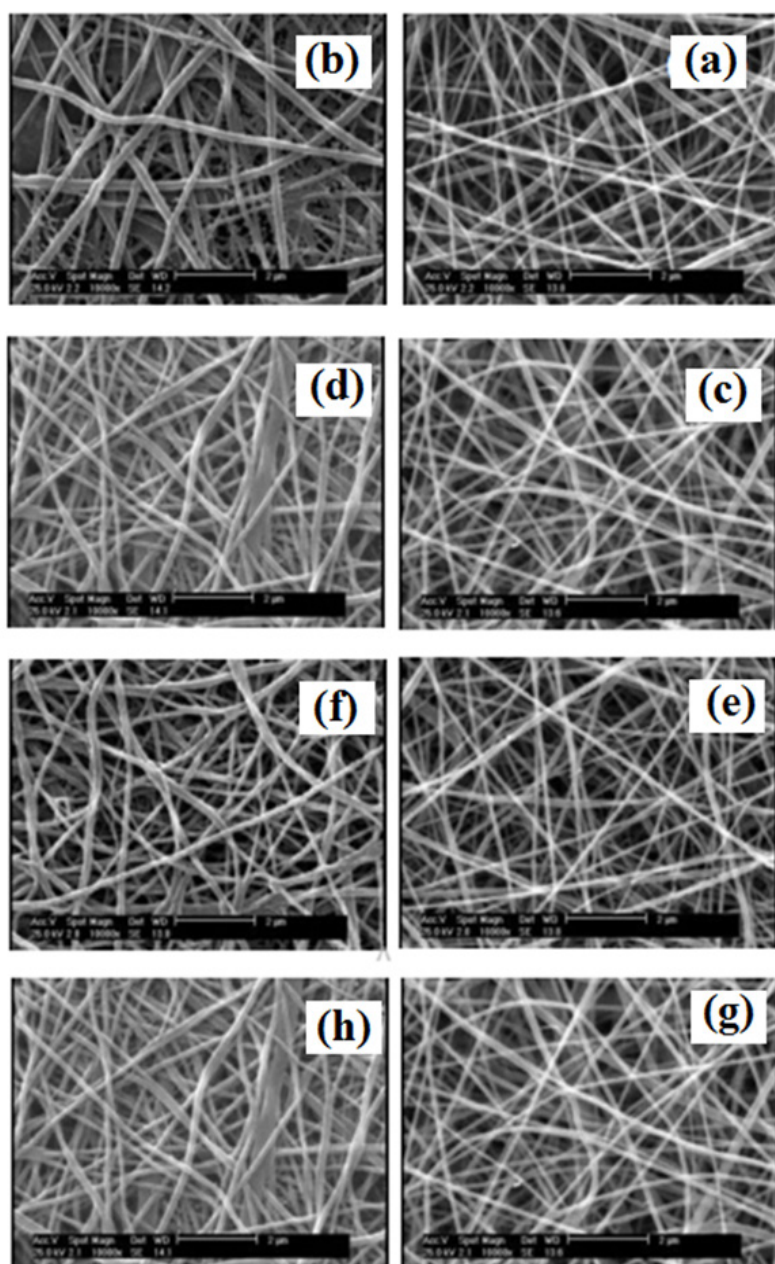
Electrospun webs	Sample's code	Average diameter of nanofibers (50± nm)
Individual electrospun PVA web	P(0.2-6)	146
	P(0.1-8)	247
	P(0.4-8)	268
	P(0.2-10)	303
PA/PVA hybrid web before the dissolution	PA/P(0.2-6)	108
	PA/P(0.1-8)	136
	PA/P(0.4-8)	122
	PA/P(0.2-10)	106
PA/PVA hybrid web after the dissolution	PA/S-P(0.2-6)	115
	PA/S-P(0.1-8)	143
	PA/S-P(0.4-8)	106
	PA/S-P(0.2-10)	112

انحلال یک جزء را تأیید می‌کند.

۵-۳ بررسی تخلخل در شبکه‌های هیبرید قبل و بعد از انحلال PVA

بر اساس سه روش ارزیابی تخلخل که توضیح داده شد، آزمایش‌های اندازه‌گیری تخلخل انجام گرفت و مقادیر به‌دست آمده برای تمامی نمونه‌های هیبریدی و نمونه‌هایی که PVA از آنها حذف شده است در جدول ۴ قرار دارد. همان‌گونه که از اعداد به دست آمده، با استفاده از روش دوم برای نمونه‌های مختلف

با مقایسه‌ی ظاهر نمونه‌های هیبریدی بر اساس تصاویر SEM قبل و پس از انحلال PVA، به نظر می‌رسد که شبکه نانوالیاف پس انحلال، متراکم‌تر شده است. جهت ارزیابی صحت این ادعا، اندازه‌ی حفرات تمامی نمونه‌ها بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۳، مقادیر متوسط اندازه‌ی حفرات را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از نتایج به دست آمده مشخص است، پس از انحلال PVA، اندازه‌ی حفرات در بازه‌ی حدود ۳۰ تا ۵۸ درصد کاهش نشان داده است، این نتیجه تراکم بیشتر شبکه‌های نانولیفی پس از



شکل ۵ تصاویر SEM نمونه‌های هیبریدی (الف) PA/P(۰.۱-۶)، (ب) PA/S-P(۰.۱-۶)، (پ) PA/P(۰.۱-۸)، (ت) PA/S-P(۰.۱-۸)، (ث) PA/P(۰.۴-۸)، (ج) PA/S-P(۰.۴-۸)، (ح) PA/P(۰.۲-۱۰)، (خ) PA/S-P(۰.۲-۱۰)
Figure 5 SEM images of hybrid samples (a) PA/P(0.1-6), (b) PA/S-P(0.1-6), (c) PA/P(0.1-8), (d) PA/S-P(0.1-8), (e) PA/P(0.4-8), (f) PA/S-P(0.4-8), (g) PA/P(0.2-10), (h) PA/S-P(0.2-10)

با دقت بالا برای اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها استفاده می‌شود و پارامتر دیگری در رابطه وجود ندارد که نیاز به اندازه‌گیری ابعاد فیزیکی نمونه باشد. در روش دوم و سوم، نیاز به اندازه‌گیری ابعاد نمونه‌ی شبکه‌های نانولیفی بوده و این کار، خطای زیادی را وارد محاسبات اندازه‌گیری تخلخل می‌کند. با توجه به روند کاهش قطر در نمونه‌های هیبریدی، تخلخل به‌دست آمده با روش اول نیز روند کاهشی نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روش اول، به عنوان بهترین روش برای اندازه‌گیری تخلخل انتخاب می‌شود.

قابل مشاهده است، مقادیر درصد تخلخل در شماری از نمونه‌ها حتی از عدد ۱۰۰ هم بیشتر شده که برای این نتیجه هیچ توجیه فیزیکی‌ای وجود ندارد، از طرفی ضریب تغییرات نیز بیش از ۱۰ درصد است که به دلیل خطای زیاد این روش است. با این توضیحات، روش دوم چندان روش مناسبی به نظر نمی‌رسد و اعداد تخلخل به دست آمده از این طریق چندان قابل اطمینان نیست. میان دو روش اول و سوم، مقادیر تخلخل به دست آمده منطقی است و روند تغییرات تخلخل در هر دو روش، قبل و پس از انحلال جزء حل شونده، مشابه

جدول ۳ مقادیر اندازه متوسط حفرات نمونه‌ها قبل و پس از انحلال بر اساس تصاویر SEM

Table 3 the average measured values of pore size of samples based on SEM images, before and after the dissolution process

Sample's code	PA	PA/P(0.2-6)	PA/S-P(0.2-6)	PA/P(0.1-8)	PA/S-P(0.1-8)	PA/P(0.4-8)	PA/S-P(0.4-8)	PA/P(0.2-10)	PA/S-P(0.2-10)
Pore size (nm)	1309	624	356	862	504	679	365	529	376
Reduction in pore size (%)	-	43		41		46		30	

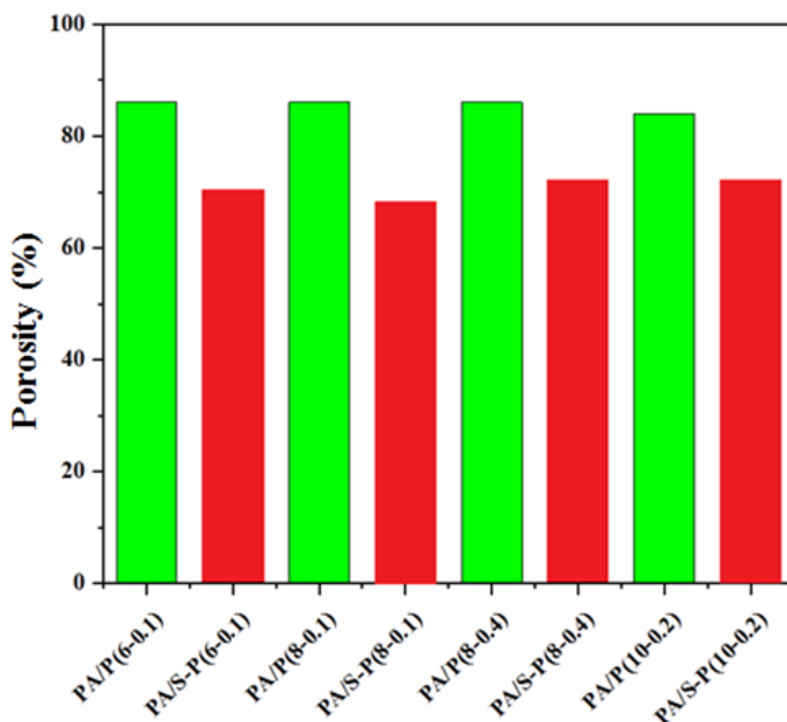
جدول ۴ مقادیر تخلخل نمونه‌های مختلف بر اساس سه روش مختلف

Table 4 the porosity values of electrospun webs based on three methods

Electrospun web	Sample's code	Porosity (CV%)		
		First method	Second method	Third method
Polyamide 6	PA	85 (0.6)	104 (11)	81 (2.6)
Hybrid web before dissolution	PA/P(6-0.1)	86 (0.7)	96 (9)	64 (1.3)
	PA/P(8-0.1)	86 (2.2)	99 (12)	83 (0.8)
	PA/P(8-0.4)	86 (1.3)	95 (11)	84 (1.1)
	PA/P(10-0.2)	84 (2.6)	94 (9)	82 (2.4)
Hybrid web after dissolution	PA/S-P(6-0.1)	70 (4.3)	64 (16.9)	72 (3.3)
	PA/S-P(8-0.1)	68 (4.1)	53 (13)	75 (6.8)
	PA/S-P(8-0.4)	72 (2.5)	74 (12)	72 (2.3)
	PA/S-P(10-0.2)	72 (3.2)	67 (10.5)	74 (2.2)

در گام بعدی تخلخل نانوالیاف قبل و پس از حذف PVA بر اساس این روش با هم مقایسه می‌شود. نتیجه‌ی این مقایسه به شکل نموداری در شکل ۶ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان تخلخل شبکه‌های نانولیفی پس از انحلال، حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد کاهش پیدا می‌کند. به نظر می‌رسد که حذف نانوالیاف پلی وینیل الکل موجب افزایش تراکم لایه نانولیفی شده و این امر منجر به کاهش میزان تخلخل

یکدیگر است، ولی میانگین ضریب تغییرات روش اول کوچک تر از روش سوم است. به نظر می‌رسد، از بین سه رابطه‌ی پیشنهاد شده برای اندازه‌گیری تخلخل، رابطه‌ی اول، روش بهتری برای اندازه‌گیری میزان تخلخل در شبکه نانوالیاف باشد. می‌توان یکی از دلایل این پدیده را خطای کمتر اندازه‌گیری دانست، زیرا در این حالت برای اندازه‌گیری حجم کلی نمونه‌ی شبکه نانولیفی بر اساس رابطه‌ی چگالی، تنها از ترازویی



شکل ۶ مقایسه تخلخل نمونه‌ها قبل و پس از انحلال PVA بر اساس روش اول
Figure 6 the comparison between the porosity of samples before and after the dissolution based on the first method

درصد کاهش پیدا کرده است و به حدود ۷۰٪ رسیده است، این نتیجه در حالی به دست آمده که تخلخل نانوالیاف پلی‌آمید ۶ خالص که به تنهایی الکتروسی شده بود حدود ۸۵٪ اندازه‌گیری شده بود. نتیجه به دست آمده با اندازه حفرات سطحی اندازه‌گیری شده نیز همخوانی دارد. مقایسه‌ی مقادیر تخلخل به دست آمده با استفاده از روش‌های مختلف، نشان می‌دهد که روش اول که در آن با استفاده از اندازه‌گیری وزن اولیه نمونه و وزن پس از غوطه‌وری به دست می‌آید، روش مناسب‌تر و دقیق‌تری نسبت به سایر روش‌ها است. به نظر می‌رسد که روش تولید هیبریدی ارائه شده در این مقاله روشی مناسب و کارآمد برای تولید شبکه‌های نانولیفی متراکم و با تخلخل پایین‌تر نسبت به نمونه‌های تک جزئی تهیه شده، است که این مسئله می‌تواند در بسیاری از کاربردهای نانوالیاف نظیر بستری‌های زخم‌پوش یا صافی‌ها، جذاب و کاربردی باشد.

گشته است. نتایج مشابهی توسط Zhu و همکارانش نیز گزارش شده است [۲۰].

۴ نتیجه‌گیری

ابتدا بر اساس مطالعات اولیه شرایط مناسب جهت تولید نانوالیاف پلی‌آمید ۶ و پلی‌وینیل‌الکل مشخص شد، سپس نمونه‌های هیبریدی با موفقیت به وسیله الکتروسی دو نازل دو سویه تولید شدند. نتایج قطرهای اندازه‌گیری شده نشان داد که قطر نانوالیاف الکتروسی شده زمانی که الکتروسی دو نازل دو سویه انجام می‌گیرد، مقداری کمتر از زمانی است که به صورت جداگانه الکتروسی شده بودند. پس از حذف نانوالیاف PVA از شبکه هیبریدی، ریختار سطح نانوالیاف PA6 باقیمانده همچنان صاف و یکنواخت بود و اثری از بقایای PVA وجود نداشت. محاسبه اندازه‌ی متوسط حفرات نمونه‌ها قبل و پس از انحلال PVA نشان می‌داد که مقادیر آن پس از انحلال PVA کاهش پیدا کرده است. جهت اندازه‌گیری تخلخل شبکه نانولیفی از سه رابطه استفاده شد، دو رابطه‌ی اول مشتق شده از روش جابه‌جایی مایعات بوده و بر اساس میزان الکل برداشت شده در خلل و فرج شبکه هیبریدی است و رابطه سوم از اندازه‌گیری ابعادی نمونه به دست می‌آید. در نمونه‌های هیبریدی مشاهده شد که با کاهش قطر متوسط نانوالیاف، میزان تخلخل شبکه کاهش پیدا می‌کند. از طرفی هر سه روش نشان دادند که با حذف PVA تخلخل نانوالیاف باقیمانده به میزان ۱۵ الی ۲۰

مراجع

- [1] M. W. Frey and L. Li, "Electrospinning and Porosity Measurements of Nylon-6/Poly(ethylene oxide) Blended Nonwovens," *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 2, no. 1, Mar. 2007.
- [2] S. S. Sreedhara and N. R. Tata, "A Novel Method for Measurement of Porosity in Nanofiber Mat Using Pycnometer in Filtration," *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 8, no. 4, pp. 132–137, 2013.
- [3] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, and Y. Xia, "Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications," *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 8. American Chemical Society, pp. 5298–5415, 24-Apr-2019.
- [4] L. Lou, R. J. Kendall, E. Smith, and S. S. Ramkumar, "Functional PVDF/rGO/TiO₂ Nanofiber Webs for the Removal of Oil from Water," *Polymer (Guildf.)*, vol. 186, p. 122028, 2020.
- [5] F. Yalcinkaya, B. Yalcinkaya, and J. Hruza, "Electrospun Polyamide-6 Nanofiber Hybrid Membranes for Wastewater Treatment," *Fibers Polym.*, vol. 20, no. 1, pp. 93–99, 2019.
- [6] A. Cipitria, A. Skelton, T. R. Dargaville, P. D. Dalton, and D. W. Huttmacher, "Design, Fabrication and Characterization of PCL Electrospun Scaffolds - A review," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 26, pp. 9419–9453, 2011.
- [7] H. Bagheri, O. Rezvani, S. Zeinali, S. Asgari, T. G. Aqda, and F. Manshaei, "Electrospun Nanofibers," *Solid-Phase Extr.*, pp. 311–339, 2019.
- [8] V. Karageorgiou and D. Kaplan, "Porosity of 3D Biomaterial Scaffolds and Osteogenesis," *Biomaterials*, vol. 26, no. 27, pp. 5474–5491, 2005.
- [9] A. Jena and K. Gupta, "Liquid Extrusion Techniques for Pore Structure Evaluation of Nonwovens," *Int. Nonwovens J.*, vol. os-12, no. 3, pp. 1558925003os–12, Sep. 2003.
- [10] P. R. Cortez Tornello, P. C. Caracciolo, T. R. Cuadrado, and G. A. Abraham, "Structural Characterization of Electrospun Micro/Nanofibrous Scaffolds by Liquid Extrusion Porosimetry: A Comparison with Other Techniques," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 41, pp. 335–342, 2014.
- [11] M. Ziabari, V. Mottaghitlab, and A. K. Haghi, "Evaluation of Electrospun Nanofiber Pore Structure Parameters," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 4, pp. 923–932, 2008.
- [12] A. Vitale, G. Massaglia, A. Chiodoni, R. Bongiovanni, C. F. Pirri, and M. Quaglio, "Tuning Porosity and Functionality of Electrospun Rubber Nanofiber Mats by Photo-Crosslinking," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 27, pp. 24544–24551, 2019.
- [13] B. Tarus, N. Fadel, A. Al-Oufy, and M. El-Messiry, "Effect of Polymer Concentration on the Morphology and Mechanical Characteristics of Electrospun Cellulose Acetate and Poly(vinyl chloride) Nanofiber Mats," *Alexandria Eng. J.*, vol. 55, no. 3, pp. 2975–2984, 2016.
- [14] A. Haider, S. Haider, and I. K. Kang, "A Comprehensive Review Summarizing the effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology," *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1165–1188, 2018.
- [15] X. Lia, G. Cheruvallya, J.K. Kima, J.W. Choi, J.H. Ahn, K.W. Kim, H.J. Ahn, "Polymer Electrolytes Based on an Electrospun Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Membrane for Lithium Batteries," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 491–498, 2007.
- [16] S. S. Shahrabi, J. Barzin, and P. Shokrollahi, "Blood Cell Separation by Novel PET/PVP Blend Electrospun Membranes," *Polym. Test.*, vol. 66, no. August 2017, pp. 94–104, 2018.
- [17] M. Li, W. Tao, S. Lu, and C. Zhao, "Porous 3-D Scaffolds from Regenerated Antheraea pernyi Silk Fibroin," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 3, pp. 207–212, 2008.
- [18] A. K. Aljehani, M. A. Hussaini, M. A. Hussain, N. S. Alothmany, and R. W. Aldhaheri, "Effect of Electrospinning Parameters on Nanofiber Diameter Made of Poly (vinyl alcohol) as Determined by Atomic Force Microscopy," in *Middle East Conference on Biomedical Engineering, MECBME, 2014*, pp. 379–381.
- [19] V. Beachley and X. Wen, "Effect of Electrospinning Parameters on the Nanofiber Diameter and Length," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 3, pp. 663–668, Apr. 2009.
- [20] X. Zhu, W. Cui, X. Li, and Y. Jin, "Electrospun Fibrous Mats with High Porosity as Potential Scaffolds for Skin Tissue Engineering," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 7, pp. 1795–1801, 2008.