

کنترل فیوز شدن درون لپنی حصیرهای نانولپنی در طول فرآیند الکتروروسی

چکیده

الکتروروسی روشی مناسب هم برای تولید الیاف تک رشته ای و هم حصیرهای لیفی بی بافت می باشد. فیوز کردن الیاف در مقاطع داخلی باعث ایجاد یک ساختار یکپارچه می شود. در این تحقیق با استفاده از الیاف پلی اتیلن اکسید (PEO) قابلیت ریسیدن حصیرهای لیفی از نانوالیاف با و بدون فیوز کردن الیاف نشان داده می شود. عملیات فیوز کردن از طریق تنظیم میزان بخار آب در محیط اطراف کنترل می شود. از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای بررسی قطر الیاف و درصد الیاف فیوز شده در حصیر استفاده می شود. مهم ترین نتیجه ی تحقیق حاضر این است که می توان از طریق الکتروروسی در شرایط کنترل شده فیوز کردن الیاف را در حین شکل گیری حصیرهای نانولیفی کنترل کرد.

مقدمه

کند و یک ساختار یکپارچه تشکیل دهد. در فرآیند الکتروروسی، حلال در فرآیند ریسندگی شروع به تبخیر می کند. در فرآیند ریسندگی الیاف تحت کشش قرار می گیرند و ابعاد قطر آن ها در حد میکرو یا نانو می شود. خشک شدن الیاف الکتروروسی شده با قطر کمتر از یک میکرومتر بیشتر از طریق خروج حلال از سطح الیاف انجام می شود، در نتیجه تغییر محیط اطراف روش مناسبی برای تغییر نرخ سفت شدن الیاف می باشد.

مشاهده شده است که تغییر رطوبت نسبی محیط منجر به کاهش قطر الیاف تشکیل شده از پلی اتیلن اکسید می شود. بنابراین الیاف قبل از برخورد با صفحه ی جمع کننده خشک می شوند. دریز و همکاران^۱ نشان داده اند که کنترل دما و رطوبت محیط می تواند با توجه به نوع حلال مورد استفاده بر قطر الیاف اثرگذار باشد. علاوه بر آن در بعضی از محلول ها فیوز شدن الیاف در دماهای بالاتر اتفاق می افتد.

کشش الیاف برای رساندن قطر آن ها در حد کمتر از میکرومتر و کاهش نرخ تبخیر حلال برای شکل گیری الیاف فیوز شده دو مبحث متضاد هستند. برای مثال کاهش نرخ حلال مدت زمان بیشتری را برای کشش الیاف و در نتیجه کاهش قطر آن ها فراهم می کند اما هرچه قطر کمتر شود نرخ تبخیر افزایش پیدا می کند. نتایج ما نشان می دهند که با کنترل فرآیند ریسندگی و نیز محیط اطراف امکان تشکیل لایه های نانولیفی فیوز شده وجود دارد.

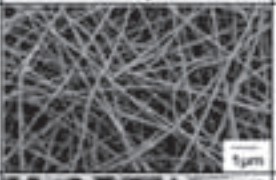
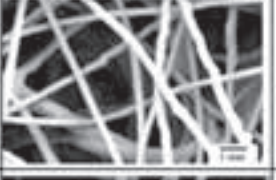
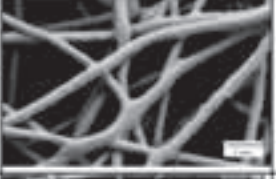
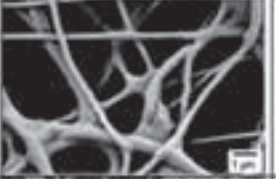
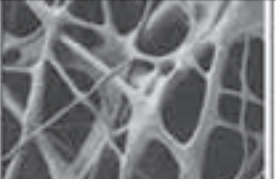
روش های تجربی

در این تحقیق از یک دستگاه الکتروروسی تک خروجی استفاده می شود. برای تزریق محلول پلیمری از یک سرنگ ۵ میلی لیتری با اندازه ی سوزن بین ۲۱ تا ۲۶ استفاده می شود. برای این که در حین فرآیند ریسندگی محلول را تحت فشار نگه داریم از یک پمپ سرنگی بانرخ جریان ۵ min/ml استفاده کردیم. مثبت ولتاژ به سوزن سرنگ و منفی ولتاژ به یک جمع کننده ی فلزی متصل شد. یک ورقه ی کربن نیز بر روی صفحه ی فلزی قرار گرفت تا نانوالیاف بر روی آن جمع شوند.

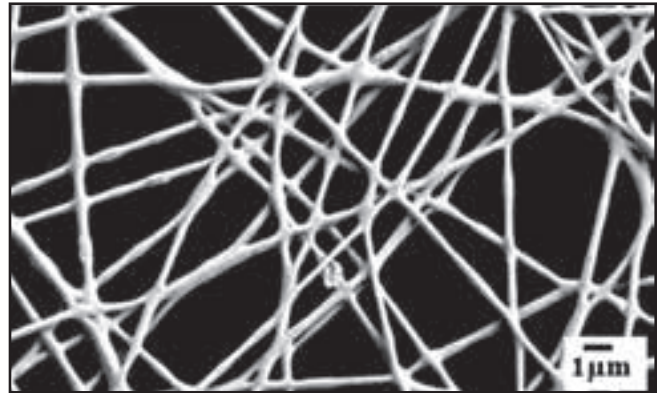
ثابت شده است که الکتروروسی یک روش ساده و کارآمد برای تولید نانوالیاف پیوسته به شمار می رود. در حال حاضر کنترل فرآیند الکتروروسی برای رسیدن به ویژگی های مورد نظر در محصول در درجه ی اول اهمیت قرار دارد. برای مثال قابلیت تولید رشته ای از نانوالیاف موازی یا کنترل جای گیری الیاف مورد بررسی قرار می گیرد. علاوه بر آن برای کنترل محل و نحوه ی قرارگیری الیاف می توان اثر متقابل آن ها را بر هم کنترل کرد. فیوز کردن الیاف در مقاطع داخلی باعث بهبود خواص انتقالی می شود. این امر در بهبود خواص مکانیکی و رسانایی حصیر بی بافت حاصل موثر است. فیوز کردن را می توان در فرایندهای بعدی نیز انجام داد اما چنانچه در حین فرآیند شکل گیری بر عملیات فیوز کردن کنترل داشته باشیم، کارایی فرآیند بهبود می یابد و می توان به استراتژی های شکل گیری جایگزین نیز دست یافت. با کنترل نرخ تبخیر می توان حالت الیاف را در هنگام جمع شدن کنترل کرد اما چنانچه الیاف بیش از حد خیس باشند تمایل به پهن تر شدن پیدا می کنند. شکل ۱ نشان دهنده ی لایه ای است که به طور تصادفی در آزمایشگاه تولید شد. الیاف پلی اتیلن اکسید از طریق الکتروروسی محلول ۵/(W/W) پلی اتیلن اکسید در حلال حاوی آب مقطر و اتانول با نسبت وزنی ۲:۳ حاصل شدند. شکل ۱ نشان می دهد که الیاف در نقاط اتصال فیوز می شوند و این انگیزه ی انجام تحقیق پیش رو بود.

بر اساس بعضی از میکروگراف های لایه های فیوز شده مشاهده می شود که نرخ تبخیر با یکی شدن الیاف و پهن تر شدن آن ها در ارتباط است. کاهش غلظت جامدات در محلول می تواند منجر به فیوز شدن درون لیفی شود. هدف از انجام تحقیق حاضر این بود که ببینیم آیا می توان فیوز کردن الیاف را در یک غلظت مشخص از محلول کنترل و در عین حال مورفولوژی نانوالیاف را حفظ کرد. در هنگام شکل گیری الیاف از یک محلول چنانچه الیاف قبل از تبخیر حلال از محلول با هم تماس داشته باشند، احتمال یکی شدن یا فیوز شدن درون لیفی مواد اولیه وجود دارد. در این حالت ممکن است پلیمر از داخل الیاف مهاجرت



FN	Criteria*	Example*	Specs for Figure 1
1	< 25%		RH=25% $d_f = 84 \pm 6$ nm
2	25% to 50%		RH=35% $d_f = 269 \pm 22$ nm $d_c = 351 \pm 39$ nm
3	50% to 75%		RH=40% $d_f = 271 \pm 17$ nm $d_c = 380 \pm 39$ nm
4	75% to 90%		RH=45% $d_f = 284 \pm 40$ nm $d_c = 382 \pm 100$ nm
5	> 90%		RH=56% $d_f = 275 \pm 60$ nm $d_c = 684 \pm 279$ nm

* Range of percent of fibers crossing exhibiting fusing
* SEM images
RH = relative humidity
 d_f = fiber diameter at free-segment centers
 d_c = fiber diameter at fiber crossings
average \pm standard deviation



شکل ۱- یک صفحه ی فیوز شده از الیاف الکترورسی شده پلی اتیلن اکسید حاصل از محلول ۵٪ (W/W) از پلی اتیلن اکسید در مخلوطی از آب مقطر و اتانول با نسبت وزنی ۳:۲

در این تحقیق از پلی اتیلن اکسید (وزن ملکولی 400000 g/mol تولید کمپانی آلدریچ) و اتانول (ACS reagent $\geq 99.5\%$ ، تولید کمپانی سیگما آلدریچ) استفاده شد. در غلظت های پایین تر پلیمر (پلی اتیلن اکسید ۳٪ (W/W) در حلالی متشکل از آب مقطر و اتانول با نسبت وزنی ۳:۲) دانه هایی تشکیل می شود و در غلظت های بالاتر (پلی اتیلن اکسید ۷٪ (W/W) و بیشتر در حلالی متشکل از آب مقطر و اتانول در نسبت وزنی ۳:۲) میکروالیاف شکل می گیرند. تمام نتایجی که در اینجا ارائه شده، مربوط به محلول پلی اتیلن اکسید ۵٪ (W/W) در ترکیبی از آب مقطر و اتانول با نسبت وزنی ۳:۲ است. فاصله ی بین نوک سرنگ و جمع کننده بین ۱۵-۱۰ cm متغیر بود. موقعیت قرارگیری سوزن هم به صورت افقی و هم به صورت عمودی بود. ولتاژ جریان مستقیم بین ۱۰ تا ۲۵ kV تغییر می کرد اما تنها نتایج مربوط به ولتاژ ۱۰/۸ kV ارائه شده است.

از میکروسکوپ های الکترونی پویشی و الکترونی عبوری نیز برای تهیه ی تصاویر حاصل از نمونه ها استفاده شد. در هنگام استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی، نمونه ها از طریق چسباندن نانوالیاف توسط نوار کربن به روی پایه ی آلومینیومی آماده سازی شدند. یک پوشش طلا با ضخامت $13/3 \text{ nm}$ نیز بر روی نمونه به کار گرفته شد. مورفولوژی نمونه ها با استفاده از FEG-SEM با رزولوشن بالا (supra ۳۵-VP) تولید کمپانی آلمانی کارل زیس) و در بزرگ نمایی های مختلف انجام شد. در هنگام استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز نانوالیاف بر روی یک شبکه ی مسی با 200 روزنه قرار داده شدند و در یک ولتاژ فزاینده ی 60 kV و با استفاده از میکروسکوپ Zeiss-۱۰C مشاهده شدند.

برای بررسی اتصالات میان الیاف هر نمونه در سه منطقه ی مختلف و هر منطقه با پنج بزرگ نمایی متفاوت مشاهده شد. از 15 میکروگرافی که برای هر نمونه حاصل شد، قطر 100 لیف با استفاده از نرم افزار ImageJ اندازه گیری و انحراف از معیار آن ها محاسبه شد. در بزرگ نمایی کمتر یکنواختی الیاف تشکیل شده ارزیابی گشت. در بزرگ نمایی های بیشتر نیز مقدار اتصالات درون لیفی بررسی و به هر نمونه یک عدد فیوز (FN) از 1 تا 5 نسبت داده شد که در جدول ۱ نشان داده شده است. تمام اندازه گیریها ۳ بار انجام شد و هر بار شرایط عملیات و پارامترهای فرایند نظیر رطوبت نسبی، ولتاژ، غلظت محلول پلیمری، فاصله ی بین جمع کننده و پمپ سرنگی و موقعیت سرنگ یکسان بود. معناداری آماری با روش Welch t-test و F-Test بررسی شد.

جدول ۱- سیستم رتبه بندی برای عدد فیوز

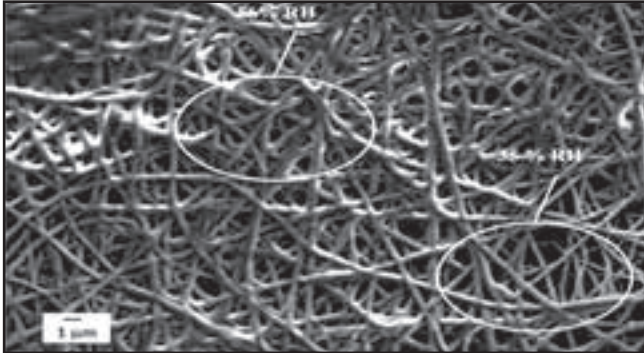
عملیات ریسندگی در یک محفظه ی بسته انجام شد. سنسورهای دما و رطوبت در کنار محفظه قرار گرفتند و در طی فرایند مقادیر دما و رطوبت را نشان می دادند. برای تغییر دما از یک گرم کن مادون قرمز و برای ایجاد بخار آب در محفظه نیز از آب گرم استفاده شد. نتایج به دست آمده در این تحقیق در دمای 21 تا 22°C و رطوبت نسبی هوا حاصل شد، بخار آب نیز بین 28% تا 56% متغیر بود.

نتایج

در کل، زمانی که الیاف در رطوبت پایین شکل می گیرند، فیوز شدن درون لیفی نیز پایین است و بالعکس. تصاویر موجود در جدول ۱ نشان دهنده ی چگونگی تغییر فیوز شدن الیاف با تغییر رطوبت نسبی است. این الیاف از محلول پلی اتیلن اکسید ۵٪ (W/W) در حلال آب مقطر و اتانول در نسبت وزنی ۳:۲ با موقعیت افقی، در ولتاژ $10/8 \text{ kV}$ ، با استفاده از سوزن 25 و در دمای 22°C ریسیده شد. میکروگراف های SEM نشان می دهد که عرض الیاف در نزدیکی نقاط اتصال افزایش می یابد. قطر ظاهری در محل اتصال الیاف و در مراکز نقاط توخالی تعیین شد. ستون سوم جدول ۱ میانگین قطر الیاف و انحراف از معیار آن ها را نشان می دهد که در شکل ۲ نیز رسم شده است.



کمتر از 100nm بود اما هیچ گونه فیوز شدن درون لیفی مشاهده نشد. با تغییر فرایند و استفاده از سوزن با نمره ۱ بالاتر و ریسندگی عمودی، نانوالیاف فیوز شدن از همان محلول شکل می گیرند (شکل ۳). این نشان می دهد که می توان بدون نیاز به عملیات بعدی لایه های نانولیفی فیوز شده را به روش الکترورسی تولید کرد.



شکل ۴- تاثیر تغییر شرایط محیط در حین فرایند الکترورسی بر فیوز شدن درون لیفی

نتایج به دست آمده در این تحقیق با نتایج حاصل از تحقیقات تریپاتاناسوان و همکاران^۳ مطابقت داشت. آن ها نیز الیاف پلی اتیلن اکسید را از یک محلول آبی تهیه کردند. آن ها در تحقیقات خود از غلظت جرمی بالاتر (۶٪)، ولتاژ پایین تر 5kV و فاصله ۱۸cm استفاده کردند. غلظت جرمی کمتر منجر به تولید الیاف با قطر کمتر و فاصله ۱ کمتر منجر به فیوز شدن الیاف می شود. آن ها الیافی با قطر کمتر از 63nm اما فیوز نشده ایجاد کردند.

با افزایش رطوبت نسبی قطر الیاف نیز زیاد می شود. اگرچه همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است این افزایش قطر بیشتر مربوط به الیاف فیوز شده است تا تغییر قطر بخش های توخالی الیاف. این نشان می دهد که پس از تشکیل شبکه ی لیفی مورد نظر الیاف بیشتر تمایل به پهن شدن دارند تا هنگامی که در حین فرایند ریسندگی کشش کمتری به آن ها وارد می شود. توزیع دوگانه ی قطر الیاف فیوز شده برای $\text{FN}=5$ نشان می دهد که بعضی از الیاف ممکن است بسته به شرایط جمع شدن و مقدار حلال باقیمانده در آن ها در هنگام جمع شدن پهن تر شوند.

نتایج نشان داده شده در شکل ۴ نشان دهنده ی مزایای فیوز شدن درون لیفی نسبت به انجام عملیات پس از ریسندگی می باشد. با تغییر کنترل شده ی محیط می توان لایه هایی از الیاف فیوز نشده را بین لایه های الیاف فیوز شده ایجاد کرد.

نتیجه گیری

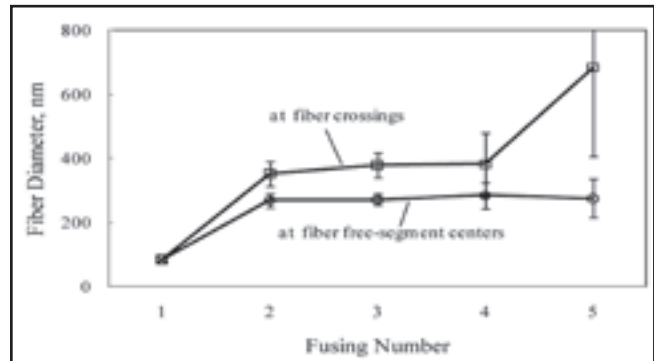
به نظر می رسد تنظیم شرایط محیط اطراف روشی مناسب برای کنترل نرخ تبخیر حلال و امکان فیوز شدن درون لیفی می باشد. اگرچه با افزایش میزان اتصال قطر الیاف نیز در این نقاط افزایش می یابد اما امکان ایجاد یک حصیر نانولیفی از پلی اتیلن اکسید با قطر کمتر از 100nm وجود دارد. کنترل شرایط محیطی در حین فرایند ریسندگی امکان ایجاد عملکردهای مختلف را در قسمت های مختلف مواد فراهم می کند.

1. De Vrieze et al
2. field-emission gun scanning electron microscopy
3. Tripatanasuwan et al

مرجع

Bharath K.Raghavan, "control of inter-fiber fusing for nano-fiber webs via electrospinning", Journal of Engineered Fibers and Fabrics, Vol.6, Issue4-2011

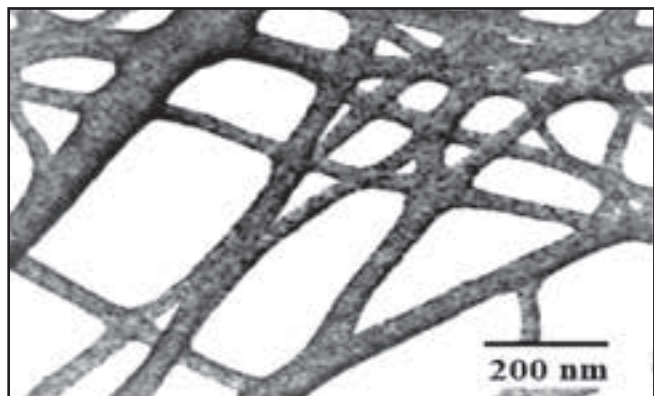
الیافی که در آن ها $\text{FN}=1$ است، نانوالیاف هستند که هیچ گونه اتصالات درون لیفی در آن ها مشهود نیست. میانگین قطر در این الیاف به طرز چشمگیری پایین تر از الیافی با $\text{FN}=2$ تا $\text{FN}=5$ است. در الیافی که قطر آن ها کمتر از میکرون است، میانگین قطر بخش های توخالی تا حدی تحت تاثیر رطوبت نسبی است. در این الیاف قطر الیاف در نقاط اتصال بسیار بیشتر از قطر نقاط توخالی است.



شکل ۲- قطر الیاف در مقابل عدد فیوز

نتایج حاصل از جدول ۱ و شکل ۲ نشان می دهد که فیوز شدن الیاف تنها زمانی رخ می دهد که میکروالیاف حاصل شده باشد. بر اساس تجربیات به دست آمده پارامترهای فرایند را تغییر دادیم و به این ترتیب اندازه ی سوزن $26\mu\text{m}$ شد و با موقعیت عمودی سوزن و جمع کننده نانوالیاف را تهیه کردیم. نانوالیاف فیوز شده در دمای 21°C و فاصله ی 13cm حاصل شدند. در رطوبت نسبی ۳۵٪ میزان FN برابر ۴ و قطر الیاف $133\pm 55\text{nm}$ و در رطوبت نسبی ۴۰٪ $\text{FN}=5$ و قطر الیاف 55 ± 21 بود. شکل ۳ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری از لایه ی شکل گرفته در رطوبت نسبی ۴۰٪ بود.

در شکل ۴ یک حصیر الکترورسی شده در رطوبت نسبی متغیر از ۳۵٪ تا ۶۵٪ نشان داده شده است. در این شکل می توان تغییر حالت حصیر را با افزایش رطوبت نسبی مشاهده کرد.



شکل ۳- نانوالیاف در رطوبت نسبی ۴۰٪

بحث و بررسی

با توجه به میکروگراف های موجود در جدول ۱ و نتایج حاصل از شکل ۲ می توان دریافت که فیوز شدن درون لیفی الیاف حاصل از یک محلول پلیمری ثابت با افزایش رطوبت نسبی محیط افزایش می یابد. بنابراین علاوه بر انجام فرایندهای پس از ریسندگی و تنظیم محلول پلیمری، تنظیم رطوبت محیط نیز روشی مناسب برای کنترل فیوز شدن درون لیفی می باشد. قطر الیاف در پایین ترین میزان رطوبت نسبی